

Universidad Autónoma de Baja California

Facultad de Ingeniería, Arquitectura y Diseño

Maestría y Doctorado en Ciencias e Ingeniería



**DESARROLLO DE SOFTWARE PARA
MODELADO DE PROPIEDADES CINÉTICAS DE
NANOPARTÍCULAS SEMICONDUCTORAS DE
ZnO PARA APLICACIONES AMBIENTALES**

TESIS

Que para obtener el grado de
DOCTOR EN CIENCIAS

Presenta

MIZAEL LUQUE MORALES

Ensenada, B. C., México, Noviembre de 2025

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE BAJA CALIFORNIA

FACULTAD DE INGENIERÍA, ARQUITECTURA Y DISEÑO

DESARROLLO DE SOFTWARE PARA MODELADO DE PROPIEDADES CINÉTICAS DE NANOPARTÍCULAS SEMICONDUCTORAS DE ZnO PARA APLICACIONES AMBIENTALES

TESIS

Que para obtener el grado de DOCTOR EN CIENCIAS presenta:

Mizael Luque Morales

Aprobada por:



Dr. Rubén César Villarreal Sánchez

Director de tesis



Dra. Claudia Mariana Gómez Gutiérrez

Codirector de tesis



Dra. Priscilla Elizabeth Iglesias Vázquez

Sínodo



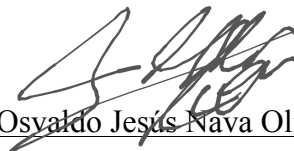
Dr. Guillermo Amaya Parra

Sínodo



Dr. Eder Jesús Valentín Lugo Medina

Sínodo



Dr. Osvaldo Jesús Nava Olivas

Sínodo

Ensenada, Baja California, México. Noviembre, 2025.

Resumen

En este trabajo se desarrolló un enfoque integral que combina la síntesis verde, el modelado cinético y la simulación computacional de nanopartículas de óxido de zinc (ZnO) para el tratamiento de aguas contaminadas. Las nanopartículas se obtuvieron mediante extracto de *Prosopis laevigata* como agente reductor y estabilizador, mostrando tamaños entre 29 y 45 nm y estructura hexagonal tipo zincita. En las pruebas fotocatalíticas, la muestra con 4% de extracto logró la degradación total del azul de metileno en 60 minutos bajo irradiación UV. El comportamiento cinético se describió mediante el modelo Langmuir–Hinshelwood–Hougen–Watson (LHHW), con ajustes de alta precisión ($R^2 > 0.98$), y se evaluó la pérdida de actividad catalítica mediante un modelo de desactivación de primer orden. Finalmente, se desarrolló un software en lenguaje C# que automatiza el ajuste de parámetros y la simulación numérica, constituyendo una herramienta útil para optimizar procesos fotocatalíticos y promover tecnologías sostenibles de tratamiento de agua.

Palabras clave

Síntesis verde; *Prosopis laevigata*; ZnO; fotocatalisis heterogénea; modelo LHHW; desactivación catalítica; software en C#; modelado cinético; degradación de colorantes; tratamiento de aguas.



Dr. Rubén César Villarreal Sánchez

Director de tesis



Dra. Claudia Mariana Gómez Gutiérrez

Codirector de tesis

ÍNDICE TEMÁTICO

ÍNDICE TEMÁTICO	5
ÍNDICE DE FIGURAS	8
ÍNDICE DE TABLAS	9
AGRADECIMIENTOS	10
CAPÍTULO I: INTRODUCCIÓN.....	12
1.1. Contaminación del agua	12
1.2. Contaminación por colorantes	13
1.3. Tratamientos del agua.....	15
1.4. Fotocatálisis heterogénea.....	16
1.5. Óxido de Zinc (ZnO) como fotocatalizador	17
1.6. Modelos matemáticos para el estudio de fotocatálisis.....	18
1.7. Modelo Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson (LHHW)	20
1.8. Desarrollo de software para la simulación de procesos fotocatalíticos	21
1.9. Hipótesis	22
1.10. Objetivos.....	22
CAPÍTULO II: DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	25
2.1. Biosíntesis de nanopartículas de ZnO	25
2.1.1. Materiales	25
2.1.2. Preparación del extracto de <i>Prosopis laevigata</i>	26
2.1.3. Síntesis verde de nanopartículas de ZnO	26
2.2. Caracterización de las nanopartículas.....	26
2.2.1. Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR).....	27
2.2.2. Espectroscopía Ultravioleta-Visible (UV-Vis)	27

2.2.3. Difracción de Rayos X (XRD).....	28
2.2.4. Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM).....	28
2.3. Evaluación de la actividad fotocatalítica.....	29
CAPÍTULO III: DESARROLLO DEL MODELO	32
3.1. Modelos Cinéticos de Degradación.....	32
3.2. Desarrollo del Modelo LHHW	34
3.3. Comprobación del modelo LHHW con datos experimentales	36
3.4. Estimación de parámetros cinéticos	39
3.5. Modelo de desactivación de actividad catalítica	40
3.6. Desarrollo del software para la simulación cinética.....	41
CAPÍTULO IV: RESULTADOS Y DISCUSIONES	46
4.1. Caracterización de materiales y degradación	46
4.1.1. FTIR	46
4.1.2. Banda Prohibida	48
4.1.3. XRD	49
4.1.4. TEM	51
4.1.5. Degradación del colorante.....	53
4.1.6. Mecanismo de reacción.....	55
4.2. Modelo matemático para procesos fotocatalíticos.....	56
4.2.1 Modelo LHHW	57
4.2.2. Modelo LHHW con desactivación catalítica	59
4.3. Software desarrollado para modelado cinético.....	61
CAPÍTULO V: CONCLUSIONES Y TRABAJOS FUTUROS.....	65
5.1. Conclusiones.....	65
5.2. Trabajo futuro	66

BIBLIOGRAFÍA	68
--------------------	----

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Esquema general del proceso de biosíntesis de nanopartículas de ZnO utilizando extracto de <i>Prosopis laevigata</i> como agente reductor y estabilizador.	25
Figura 2. Esquema de la etapa de adsorción donde las moléculas del colorante se adhieren a los sitios activos del catalizador.	33
Figura 3. Esquema de la etapa de reacción donde las moléculas adsorbidas del colorante reaccionan y se desorben de los sitios activos del catalizador.	33
Figura 4. Diagrama de flujo del software desarrollado para la simulación cinética de la degradación de colorantes.	43
Figura 5. Pantalla principal del programa.	44
Figura 6. Estudio de grupos funcionales mediante FT-IR de nanopartículas de ZnO sintetizadas con diferentes porcentajes (1%, 2% y 4%) de <i>Prosopis laevigata</i>	48
Figura 7. Estudio de las propiedades ópticas y la banda prohibida de ZnO. a) ZnO 1%, ZnO 2% y c) ZnO 4%.	49
Figura 8. Estudio de la estructura cristalina de las nanopartículas de ZnO.	51
Figura 9. Estudio de la morfología del material por TEM, a) ZnO 1%, b) ZnO 2% y c) ZnO 4%.	53
Figura 10. Degradación experimental de azul de metileno bajo irradiación UV utilizando nanopartículas de ZnO sintetizadas con extracto de <i>Prosopis laevigata</i> : a) ZnO 1%, b) ZnO 2% y c) ZnO 4%.	54
Figura 12. Comparación de degradaciones modeladas con LHHW, a) PL_ZnO 1%; b) PL_ZnO 2% y PL_ZnO 4%.	57
Figura 13. Graficas de desactivación catalítica, a) Dia uno; b) Dia cinco; c) Dia quince.	60

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Constantes cinéticas obtenidas del modelo LHHW para la degradación de azul de metileno.	58
Tabla 2. Valores de constantes cinéticas.	60

AGRADECIMIENTOS

A CONACYT, por el apoyo otorgado a lo largo de mi formación académica, que me permitió dedicarme plenamente a este proyecto y alcanzar mis metas.

A mi esposa, por su amor incondicional, su paciencia infinita y por ser mi mayor fuente de inspiración y fortaleza en cada etapa de este proceso.

A mi mamá, por su sacrificio, por enseñarme a nunca rendirme y por ser el pilar fundamental que ha sostenido mis sueños desde el principio.

A mis hermanos, por su constante apoyo y por recordarme siempre la importancia de la familia, brindándome ánimo y aliento en cada paso de este camino.

A mi asesor de tesis, por su guía, su paciencia y sus valiosos consejos, que me ayudaron a enfrentar cada reto con confianza y determinación.

Al comité de tesis, por su tiempo, sus aportaciones y por orientar este trabajo hacia la excelencia, contribuyendo significativamente a mi desarrollo académico.

A mis compañeros, por los momentos compartidos, el intercambio de ideas y la camaradería que hicieron de este camino una experiencia más enriquecedora.

Y a todos aquellos que me brindaron su apoyo y palabras de aliento a lo largo de este proceso, les extiendo mi más sincero agradecimiento. Su respaldo fue esencial para alcanzar este logro.

CAPÍTULO I
INTRODUCCIÓN

CAPÍTULO I: INTRODUCCIÓN

1.1. Contaminación del agua

El agua es un recurso vital para la vida y las actividades humanas, ya que su calidad impacta directamente la salud y el bienestar de la población. La contaminación del agua, originada por actividades industriales, urbanas y agrícolas, tiene efectos graves, como la proliferación de enfermedades transmitidas por el agua, la disminución de la disponibilidad de agua potable y el deterioro de los ecosistemas acuáticos, afectando tanto a la biodiversidad como a la salud humana. Las aguas residuales, provenientes principalmente de la industria y la agricultura, contienen una amplia variedad de contaminantes orgánicos e inorgánicos, como metales pesados, pesticidas y colorantes, que afectan tanto la calidad del agua como la biodiversidad de los ecosistemas acuáticos [1], [2].

Entre las principales actividades que contribuyen a la contaminación del agua se encuentran:

- **Actividades industriales:** Sectores como la producción textil, química, metalúrgica, farmacéutica y papelera son responsables de la descarga de aguas residuales cargadas con diferentes tipos de contaminantes: la industria textil descarga colorantes azoicos y disolventes orgánicos; la industria química libera ácidos y compuestos tóxicos como fenoles; la industria metalúrgica emite metales pesados como cadmio y plomo; la industria farmacéutica genera compuestos farmacéuticos persistentes; y la industria papelera descarga cloro y compuestos orgánicos tóxicos. Estas aguas residuales suelen contener sustancias difíciles de degradar de manera natural y, en muchos casos, presentan un impacto a largo plazo en los cuerpos de agua cercanos [2].
- **Agricultura intensiva:** El uso extensivo de fertilizantes y pesticidas en la agricultura genera drenaje superficial contaminado que llegan a ríos, lagos y acuíferos subterráneos. Se estima que aproximadamente el 50% de los fertilizantes aplicados se pierde en forma de drenaje superficial, contribuyendo a la eutrofización de cuerpos de agua y afectando a la biodiversidad acuática [3]. Un estudio realizado por la Agencia de Protección Ambiental (EPA) de Estados Unidos mostró que altos niveles de nitratos en el agua pueden causar problemas de salud como el síndrome del bebé azul en humanos y la pérdida de biodiversidad en ecosistemas acuáticos [4]. Los

contaminantes agrícolas como el nitrato y el fosfato pueden causar eutrofización, un proceso que desoxigena el agua y destruye los ecosistemas acuáticos, además de provocar la acumulación de sustancias tóxicas en el agua [3].

- Descargas municipales: Las zonas urbanas producen grandes cantidades de aguas residuales que contienen contaminantes orgánicos e inorgánicos, incluidos residuos domésticos, productos de limpieza, detergentes y, en algunos casos, medicamentos y productos químicos peligrosos [4]. Los sistemas de tratamiento de aguas residuales municipales no siempre son capaces de eliminar todos estos contaminantes, lo que lleva a su acumulación en el medio ambiente.
- Actividades mineras: La minería es otra actividad que contribuye significativamente a la contaminación del agua, principalmente a través de la liberación de metales pesados y ácidos en los cuerpos de agua circundantes. El drenaje ácido de minas, en particular, puede causar la acidificación del agua y la movilización de metales tóxicos como el mercurio y el plomo. Un ejemplo de esto se puede observar en la región de Potosí, Bolivia, donde el drenaje ácido de minas ha causado graves problemas de contaminación en los cuerpos de agua locales, afectando tanto a la vida acuática como a la salud de las comunidades cercanas [5].

1.2. Contaminación por colorantes

Dentro de las actividades industriales, la contaminación por colorantes constituye un problema ambiental particularmente grave debido a la amplia aplicación de estos compuestos en diversas industrias y a su difícil eliminación en los cuerpos de agua. Los colorantes sintéticos se utilizan extensamente en sectores como la industria textil, papelera, alimentaria, farmacéutica y cosmética, y a menudo se descargan en grandes cantidades en las aguas residuales sin un tratamiento adecuado [6].

Los colorantes son compuestos químicos complejos diseñados para ser estables y resistentes a la luz, al agua y a los productos químicos, lo cual les permite cumplir con los requisitos de durabilidad en sus aplicaciones industriales. Sin embargo, estas propiedades también dificultan su eliminación mediante métodos de tratamiento convencionales, como la biodegradación y la coagulación-floculación, ya que su alta estabilidad impide que se

degraden fácilmente. No obstante, estas mismas propiedades los hacen altamente persistentes en el medio ambiente, dificultando su biodegradación natural [7]. Muchos colorantes, al ser vertidos en cuerpos de agua, no solo afectan la estética del agua (al colorearla), sino que también tienen efectos tóxicos sobre los organismos acuáticos y humanos. Incluso a bajas concentraciones, los colorantes pueden interferir con la fotosíntesis de las plantas acuáticas al reducir la penetración de la luz solar en los cuerpos de agua [8].

Los colorantes industriales se dividen principalmente en dos categorías según su solubilidad y estructura química:

- Colorantes reactivos: Son solubles en agua y se unen químicamente a las fibras textiles. Son difíciles de eliminar del agua residual debido a su alta solubilidad y persistencia [9].
- Colorantes azoicos: Representan más del 50% de los colorantes sintéticos utilizados en el mundo. Estos compuestos contienen un enlace azo ($-N=N-$) que une dos grupos aromáticos. Son conocidos por su toxicidad y capacidad de generar productos de degradación mutagénicos y carcinogénicos [10].

El impacto ambiental de los colorantes no se limita únicamente a la alteración estética del agua. Muchos colorantes, como los colorantes azo, son tóxicos, mutagénicos y carcinogénicos para los seres humanos y los organismos acuáticos [11]. Su alta resistencia a la degradación natural implica que pueden persistir en el medio ambiente durante largos períodos de tiempo, acumulándose en los sedimentos y entrando en la cadena alimentaria, lo cual representa un peligro significativo para la salud pública y la biodiversidad [12].

Debido a la dificultad para degradar colorantes mediante procesos biológicos convencionales, es necesario recurrir a tecnologías avanzadas para su eliminación eficiente de las aguas residuales. Estas tecnologías incluyen la oxidación avanzada, la adsorción en materiales nanoestructurados y la electrocoagulación, además de la fotocatalisis heterogénea, la cual ha demostrado un gran potencial para la degradación de colorantes complejos. Entre estas tecnologías emergentes, la fotocatalisis heterogénea ha demostrado un gran potencial

para la degradación de colorantes complejos debido a su capacidad para generar radicales altamente reactivos que atacan los enlaces químicos resistentes de estos compuestos.

1.3. Tratamientos del agua

Existen diversos métodos disponibles para el tratamiento del agua, cada uno con sus propias características, mecanismos de acción y limitaciones. Los métodos convencionales más comunes incluyen la coagulación-floculación, la adsorción, la oxidación química, y el tratamiento biológico.

- **Coagulación-floculación:** Este proceso consiste en la adición de coagulantes que neutralizan las cargas eléctricas de las partículas en el agua, permitiendo su aglomeración en flóculos más grandes que luego pueden ser separados. Aunque este método es efectivo para eliminar partículas suspendidas y ciertos contaminantes, presenta limitaciones en la remoción de contaminantes disueltos y genera grandes cantidades de lodo [13].
- **Adsorción:** La adsorción, comúnmente realizada con carbón activado, es eficaz para la eliminación de contaminantes orgánicos e inorgánicos disueltos. Sin embargo, la necesidad de regenerar o reemplazar el material adsorbente y la generación de residuos sólidos son algunas de sus principales desventajas [14].
- **Oxidación química:** Este método implica la adición de agentes oxidantes fuertes, como el ozono o el peróxido de hidrógeno, para descomponer los contaminantes orgánicos. Aunque es eficiente, su aplicación puede ser costosa y puede generar subproductos tóxicos que requieren tratamiento adicional [15].
- **Tratamiento biológico:** Los tratamientos biológicos utilizan microorganismos para degradar materia orgánica en las aguas residuales. Este método es adecuado para aguas con alta carga orgánica, pero presenta limitaciones para tratar compuestos tóxicos o recalcitrantes, como los colorantes [16].

En este contexto, la fotocatalisis heterogénea ha surgido como una alternativa prometedora para superar las limitaciones de los métodos tradicionales. Este proceso avanzado de oxidación utiliza un catalizador activado por luz para generar especies reactivas de oxígeno

capaces de degradar una amplia gama de contaminantes orgánicos, incluidos los colorantes. A diferencia de los métodos convencionales, la fotocatalisis puede llevar a una mineralización completa de los contaminantes, transformándolos en productos inofensivos como dióxido de carbono y agua, sin generar subproductos peligrosos [17]. Además, el uso de luz solar como fuente de energía hace que este proceso sea particularmente atractivo desde el punto de vista económico y ambiental [18].

1.4. Fotocatálisis heterogénea

La fotocatalisis heterogénea es reconocida como un proceso avanzado de oxidación que emplea un catalizador activado por luz (generalmente en el rango ultravioleta o visible) para generar especies reactivas de oxígeno, tales como radicales hidroxilo ($\cdot OH$) y aniones superóxido (O_2^-), que pueden oxidar y degradar compuestos orgánicos tóxicos [19]. Este proceso es altamente eficiente para la eliminación de contaminantes orgánicos, como colorantes, pesticidas y productos farmacéuticos, convirtiéndolos en subproductos menos dañinos como CO_2 y H_2O . Además, es una tecnología ecológica, ya que puede utilizar luz solar como fuente de energía, lo cual reduce los costos de operación y minimiza el impacto ambiental [20].

El principio de funcionamiento de la fotocatalisis heterogénea se basa en la excitación de un material semiconductor mediante la absorción de radiación luminosa con energía igual o superior a su banda energética prohibida. Cuando el semiconductor absorbe un fotón con suficiente energía, un electrón (e^-) es promovido desde la banda de valencia a la banda de conducción, dejando una vacante o hueco (h^+). Este par electrón-hueco (e^-/h^+) puede migrar a la superficie del catalizador, donde participa en reacciones redox, generando especies reactivas de oxígeno.[21].

El proceso fotocatalítico comprende tres etapas principales:

1. Adsorción del contaminante sobre la superficie del catalizador.
2. Reacción fotoquímica, en la cual las especies reactivas oxidan las moléculas adsorbidas.

3. Desorción de los productos de reacción, que libera los sitios activos para nuevas interacciones.

Estas etapas permiten que el catalizador actúe de forma continua mientras reciba irradiación suficiente, aunque su eficiencia puede verse afectada por factores como la recombinación de los pares e^-/h^+ o la desactivación superficial.

Entre los fotocatalizadores más utilizados se encuentran semiconductores como el dióxido de titanio (TiO_2) y el óxido de zinc (ZnO). El TiO_2 destaca por su excelente estabilidad química y bajo costo, pero su eficiencia se ve limitada por la alta tasa de recombinación de los pares e^-/h^+ y su incapacidad de absorber luz visible. En los últimos años, se han explorado estrategias para mejorar la eficiencia fotocatalítica, incluyendo modificación superficial, dopaje con metales y síntesis de heteroestructuras [22], [23], [24], [25].

Otra línea de investigación es la síntesis verde de nanopartículas, que utiliza extractos de plantas como agentes reductores y estabilizadores. Este enfoque, además de ser más sostenible, puede mejorar las propiedades fotocatalíticas al favorecer la dispersión de las nanopartículas y la generación de sitios activos [26].

1.5. Óxido de Zinc (ZnO) como fotocatalizador

El óxido de zinc (ZnO) es un semiconductor que ha demostrado ser altamente efectivo en la degradación de una amplia gama de contaminantes debido a su capacidad para generar especies reactivas de oxígeno bajo irradiación UV [27]. Su banda energética prohibida de aproximadamente 3.2 eV le permite generar pares electrón-hueco bajo irradiación UV, los cuales son responsables de la formación de radicales que oxidan los contaminantes [28]. En comparación con otros fotocatalizadores, como el TiO_2 , el ZnO presenta una mayor eficiencia en la degradación de ciertos contaminantes debido a su alta movilidad de electrones y su capacidad para generar más especies reactivas [29]. Sin embargo, enfrenta limitaciones como la foto-corrosión en medios acuosos, que han impulsado estrategias para mejorar su desempeño [30].

Una de estas estrategias es la síntesis verde, que emplea extractos de plantas como agentes reductores y estabilizadores. Este enfoque reduce el uso de reactivos tóxicos y puede mejorar las propiedades fotocatalíticas del ZnO al promover la dispersión de las nanopartículas y la generación de sitios activos adicionales [31].

En particular, el uso de extracto de *Prosopis laevigata* se justifica por su riqueza en compuestos fenólicos, flavonoides y otros metabolitos secundarios con reconocida capacidad reductora y estabilizadora [32]. Estas biomoléculas favorecen la formación de nanopartículas de menor tamaño, con mayor área superficial y mejor capacidad de adsorción. Además, el empleo de *Prosopis laevigata*, especie nativa de ecosistemas semiáridos de México, contribuye al aprovechamiento sustentable de recursos naturales y al desarrollo de tecnologías amigables con el medio ambiente.

1.6. Modelos matemáticos para el estudio de fotocatalisis

Los modelos matemáticos son herramientas fundamentales para comprender y predecir el comportamiento de sistemas complejos como la fotocatalisis heterogénea. En el contexto del tratamiento de aguas contaminadas con compuestos orgánicos, estos modelos permiten describir de manera cuantitativa la cinética del proceso fotocatalítico, es decir, la velocidad a la que se produce la degradación de los contaminantes bajo ciertas condiciones operativas. Asimismo, los modelos matemáticos permiten inferir y representar los mecanismos fisicoquímicos involucrados en el proceso, particularmente las etapas de adsorción de los contaminantes sobre la superficie del catalizador, la reacción química inducida por especies reactivas de oxígeno generadas fotocatalíticamente y la desorción de los productos. El análisis de estas etapas ayuda a identificar cuál de ellas constituye la limitación cinética dominante en cada caso y permite evaluar el efecto de parámetros como la concentración del contaminante, el pH, la intensidad luminosa y la cantidad de catalizador.

Para describir el comportamiento cinético de los procesos de degradación en sistemas fotocatalíticos, se han propuesto distintos modelos que simplifican las interacciones involucradas mediante ecuaciones diferenciales de orden específico. Estos modelos permiten

correlacionar la concentración del contaminante con el tiempo de reacción, facilitando la interpretación y predicción del desempeño del sistema bajo diferentes condiciones operativas. Los modelos cinéticos más comunes incluyen la cinética de primer orden, la cinética de pseudo-primer orden y la cinética de segundo orden, los cuales se seleccionan en función de los mecanismos predominantes y las condiciones experimentales. A continuación, se describen de manera general las cinéticas:

- Cinética de primer orden, que asume que la velocidad de degradación es directamente proporcional a la concentración del contaminante. Este modelo es aplicable cuando la superficie del catalizador no está saturada y las condiciones de reacción son ideales [33]:
- Cinética de pseudo-primer orden es utilizada cuando uno de los reactivos, como el oxígeno disuelto o el propio catalizador, está en exceso y su concentración se mantiene constante durante la reacción [34].
- Cinética de segundo orden considera que la velocidad de reacción es proporcional al cuadrado de la concentración del contaminante, aunque su uso es menos frecuente en procesos fotocatalíticos [35].

Uno de los enfoques más robustos para representar este tipo de procesos es el modelo Langmuir-Hinshelwood (L-H), que asume que la reacción ocurre entre especies adsorbidas en la superficie del catalizador y que la adsorción sigue una isoterma tipo Langmuir [36]. Este modelo ha sido ampliamente utilizado debido a su capacidad para describir adecuadamente procesos donde la adsorción desempeña un papel clave en la velocidad global.

Sin embargo, los modelos cinéticos simples no siempre contemplan factores importantes como: resistencia a la transferencia de masa, en la cual la difusión del contaminante desde la fase líquida hasta los sitios activos del catalizador puede limitar la eficiencia del proceso [37], competencia por sitios activos, donde diferentes iones o contaminantes compiten por adsorberse en la misma superficie catalítica [38] o el efecto de la intensidad y la longitud de

onda de la radiación incidente, que influyen directamente en la generación de pares electrón-hueco (e^-/h^+) y, por tanto, en la formación de especies oxidantes [39].

Debido a estas limitaciones, se han desarrollado modelos híbridos que combinan cinética química con fenómenos de transporte, proporcionando una descripción más realista del comportamiento del sistema [40]. Además, se han incorporado enfoques basados en el modelado cuántico y las simulaciones moleculares, los cuales permiten analizar las interacciones electrónicas entre el catalizador y los contaminantes a nivel atómico, mejorando así la comprensión del mecanismo de reacción [41]. En este trabajo, se utilizará un enfoque basado en el modelo Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson (LHHW), el cual permite incorporar múltiples etapas limitantes, efectos de saturación, resistencia a la transferencia de masa y parámetros termodinámicos, ofreciendo así una base sólida para la simulación y optimización del proceso fotocatalítico.

1.7. Modelo Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson (LHHW)

El modelo Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson (LHHW) es una extensión del modelo Langmuir-Hinshelwood tradicional, ampliamente utilizado en el estudio de reacciones catalíticas heterogéneas. En el contexto de la fotocatalisis, este modelo resulta especialmente útil para describir la cinética de degradación de contaminantes, ya que permite representar los mecanismos clave involucrados en el proceso: adsorción del contaminante sobre la superficie del catalizador, reacción superficial entre especies adsorbidas, y desorción de los productos [42].

A diferencia de modelos cinéticos más simples, el modelo LHHW incorpora supuestos y parámetros termodinámicos que permiten identificar etapas limitantes y predecir el comportamiento del sistema en condiciones no ideales. Su capacidad para representar fenómenos como la saturación de sitios activos, la inhibición por productos o la competencia entre especies lo hace especialmente adecuado para estudiar sistemas reales en los que intervienen múltiples factores simultáneos [43].

En fotocatalisis heterogénea, el LHHW ha demostrado ser una herramienta poderosa para correlacionar los datos experimentales con parámetros cinéticos fundamentales. Además, su versatilidad permite incluir efectos adicionales como la resistencia a la transferencia de masa y la intensidad luminosa, lo cual es fundamental para optimizar las condiciones operativas y el diseño de reactores [44].

En este trabajo, el modelo LHHW será implementado y validado mediante el uso de un software desarrollado específicamente para ajustar y simular los datos experimentales obtenidos en la degradación de colorantes orgánicos utilizando nanopartículas de ZnO sintetizadas por métodos verdes. El desarrollo matemático formal y su implementación computacional se detallan en el Capítulo 3.

1.8. Desarrollo de software para la simulación de procesos fotocatalíticos

En las últimas décadas, el uso de herramientas de cómputo se ha convertido en un pilar fundamental para la investigación científica y el desarrollo tecnológico. En el ámbito de la ingeniería química y ambiental, la programación de modelos matemáticos en lenguajes de cómputo permite desarrollar simuladores capaces de predecir el comportamiento de procesos complejos, optimizar condiciones operativas y evaluar la influencia de múltiples variables sin la necesidad de realizar ensayos experimentales exhaustivos.

En el caso particular de la fotocatalisis heterogénea, la simulación de procesos constituye una herramienta estratégica para interpretar los resultados experimentales y proyectar escenarios de operación. El modelado matemático de sistemas fotocatalíticos, especialmente bajo enfoques avanzados como el modelo Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson (LHHW), requiere resolver ecuaciones no lineales, ajustar parámetros cinéticos y analizar la sensibilidad del sistema ante variaciones en la concentración del contaminante, el pH, la intensidad luminosa y la cantidad de catalizador.

Cuando estos modelos se implementan en un entorno de programación, es posible desarrollar aplicaciones que integren el cálculo automático, el ajuste de parámetros y la visualización

gráfica de resultados. Esto no solo agiliza el trabajo del investigador, sino que también proporciona una herramienta versátil para el diseño y escalamiento de procesos.

En este contexto, una de las principales aportaciones de este trabajo es el desarrollo de un software especializado para la simulación cinética de procesos fotocatalíticos utilizando nanopartículas de ZnO sintetizadas por métodos verdes. El programa implementa el modelo LHHW y permite:

- Automatizar el ajuste de parámetros cinéticos a partir de datos experimentales.
- Realizar análisis de sensibilidad para evaluar la influencia de variables operativas.
- Simular el comportamiento del sistema bajo distintas condiciones experimentales.
- Generar representaciones gráficas comparativas entre datos experimentales y predicciones teóricas.

Esta herramienta informática constituye un puente entre la síntesis de materiales (ZnO obtenido por métodos verdes), el modelado matemático (formulación y ajuste del modelo LHHW) y la simulación computacional (predicción y optimización de procesos), aportando un recurso valioso tanto para la investigación académica como para la ingeniería aplicada al tratamiento de aguas contaminadas mediante tecnologías avanzadas como la fotocatalisis heterogénea.

1.9. Hipótesis

El desarrollo de un programa computacional basado en el modelo cinético Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson (LHHW) permite simular y optimizar la eficiencia fotocatalítica de nanopartículas de óxido de zinc (ZnO) sintetizadas mediante un método verde con extracto de *Prosopis laevigata*, facilitando el ajuste de parámetros y la predicción del comportamiento en la degradación de contaminantes orgánicos complejos.

1.10. Objetivos

Objetivo general:

Desarrollar un software especializado que integre la síntesis verde, el modelado cinético y la simulación computacional de nanopartículas semiconductoras de ZnO aplicadas a la degradación de colorantes. El programa implementará el modelo Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson (LHHW) para ajustar y predecir el comportamiento fotocatalítico, validándose con datos experimentales para optimizar los procesos de tratamiento de aguas.

Objetivos específicos:

- Sintetizar nanopartículas de ZnO utilizando extracto de *Prosopis laevigata* como agente reductor y estabilizador, empleando métodos de síntesis verde.
- Caracterizar las nanopartículas de ZnO obtenidas mediante técnicas como FTIR, XRD, banda prohibida y TEM, con el fin de determinar sus propiedades estructurales, químicas y morfológicas.
- Evaluar la eficiencia de las nanopartículas de ZnO en la degradación de colorantes orgánicos, empleando fotocatalisis heterogénea bajo irradiación UV.
- Formular el modelo cinético de degradación utilizando el enfoque Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson.
- Desarrollar un software de lenguaje computacional para implementar el modelo, estimar parametros cineticos y simular el comportamiento del sistema.
- Validar el software mediante la comparacion entre resultados experimentales y simulados, evaluando su utilidad como herramienta predictiva y de optimizacion.

CAPÍTULO II

DESARROLLO EXPERIMENTAL

CAPÍTULO II: DESARROLLO EXPERIMENTAL

2.1. Biosíntesis de nanopartículas de ZnO

El procedimiento para la síntesis verde de nanopartículas de ZnO se basa en el uso de extractos de *Prosopis laevigata* como agente reductor y estabilizador, lo que permite minimizar el impacto ambiental y, al mismo tiempo, obtener nanopartículas con propiedades óptimas para su aplicación en tecnologías limpias.

La Figura 1 ofrece un esquema general del flujo metodológico, que abarca desde la recolección y preparación del extracto vegetal hasta la síntesis y calcinación de las nanopartículas. Este diagrama es clave para visualizar los pasos críticos del proceso y la interacción de los distintos elementos:

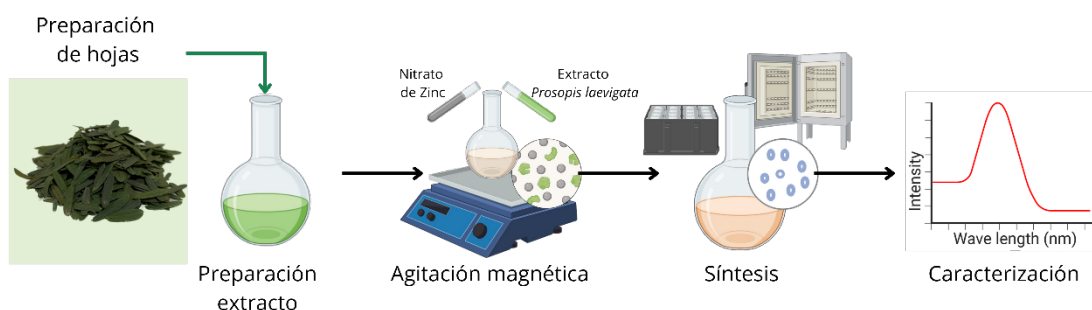


Figura 1. Esquema general del proceso de biosíntesis de nanopartículas de ZnO utilizando extracto de *Prosopis laevigata* como agente reductor y estabilizador.

Este método asegura un control preciso de las condiciones experimentales, como la temperatura, la agitación y el tiempo de reacción, elementos que son esenciales para la obtención de partículas con características reproducibles. A continuación, se presentan en detalle los materiales y procedimientos utilizados, organizados en tres etapas principales: preparación del extracto, síntesis de las nanopartículas y tratamiento térmico.

2.1.1. Materiales

Para la síntesis de nanopartículas de óxido de zinc (ZnO), se utilizó extracto de *Prosopis laevigata* como agente reductor y estabilizador, lo cual permite realizar un proceso de síntesis verde, respetuoso con el medio ambiente. El precursor de zinc empleado fue nitrato de zinc hexahidratado ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), y se utilizó agua desionizada como disolvente. Todos los reactivos fueron adquiridos de calidad analítica.

2.1.2. Preparación del extracto de *Prosopis laevigata*

Las hojas de *Prosopis laevigata* fueron recolectadas y limpiadas para eliminar impurezas. Para la extracción del agente reductor, se prepararon extractos al 1%, 2% y 4% en peso/volumen (w/v) de las hojas, disueltos en 50 mL de agua desionizada. Posteriormente, la mezcla fue mantenida bajo agitación magnética durante 2 horas y luego calentada en un baño térmico a 60 °C por 1 hora. Finalmente, se realizó una filtración al vacío para obtener el extracto, que fue almacenado para ser utilizado en la síntesis de nanopartículas.

2.1.3. Síntesis verde de nanopartículas de ZnO

La síntesis de las nanopartículas de ZnO se realizó mediante la adición de 2 g de nitrato de zinc a 42 mL del extracto preparado previamente. La solución se agitó magnéticamente durante 1 hora a temperatura ambiente para permitir la formación de nanopartículas. Luego, la mezcla fue colocada en un baño térmico a 60 °C por 13 horas hasta obtener una consistencia viscosa debido a la evaporación de la mayor parte del agua. Finalmente, las muestras se calcinaron a 400 °C por 1 hora para obtener las nanopartículas en forma de polvo.

2.2. Caracterización de las nanopartículas

Para determinar las propiedades de las nanopartículas sintetizadas, se emplearon diversas técnicas de caracterización, incluyendo la Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR), la Espectroscopía Ultravioleta-Visible (UV-Vis), la Difracción de Rayos X (XRD) y la Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM), además de la evaluación de la actividad fotocatalítica. A continuación, se describe cada una de ellas.

2.2.1. Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)

La Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR) es una técnica que permite identificar los grupos funcionales presentes en los materiales mediante la detección de las vibraciones moleculares que absorben radiación infrarroja en rangos de frecuencia específicos. Esta técnica se basa en el principio de que los enlaces químicos dentro de una molécula vibran a frecuencias características que corresponden a determinadas longitudes de onda de la radiación IR, lo que permite inferir la composición química y las posibles interacciones superficiales en el material analizado.

Para conocer los grupos funcionales presentes en el material se utilizó la Espectroscopia Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR). Los espectros FT-IR se obtuvieron con un Espectrofotómetro Infrarrojo Spectrum Two (Perkin Elmer) con detector directo en modo de Transmitancia y resolución de 0.5 cm^{-1} . Las muestras de ZnO se pusieron en contacto con Reflectancia Total Atenuada Horizontal (ATR) a temperatura ambiente ($20 \text{ }^\circ\text{C}$) y los espectros se consiguieron usando Spectrum en la versión 6.0 del software Lab.

2.2.2. Espectroscopía Ultravioleta-Visible (UV-Vis)

La Espectroscopía Ultravioleta-Visible (UV-Vis) es una técnica que permite analizar las propiedades ópticas de los materiales, particularmente la absorción de radiación electromagnética en el rango UV y visible. En el caso de los semiconductores, esta técnica es fundamental para determinar la banda energética prohibida (band gap), la cual define la energía mínima necesaria para promover un electrón desde la banda de valencia a la banda de conducción, parámetro clave para aplicaciones fotocatalíticas.

Para el cálculo de la banda energética prohibida, como a su vez para monitorear la actividad fotocatalítica en la degradación del colorante se utilizó Espectroscopia Ultravioleta-Visible (UV-Vis). Para el análisis de banda prohibida se suspendieron 50 mg de nanopartículas de ZnO en 5 ml de agua para la muestra, formando una solución acuosa que fue sometida a tratamiento de dispersión ultrasónica por un periodo de 180 segundos. Para el análisis de

estas muestras se realizó un barrido a la longitud de onda de 190 a 700 nm en un espectrofotómetro Perkin Elmer UV/VIS Lambda 365.

2.2.3. Difracción de Rayos X (XRD)

La Difracción de Rayos X (XRD) es una técnica no destructiva utilizada para determinar la estructura cristalina de los materiales. Este método se basa en la interacción de los rayos X con los planos atómicos del cristal, generando patrones de difracción característicos que permiten identificar la fase cristalina, calcular el tamaño de los cristalitas y evaluar el grado de cristalinidad. La posición y la intensidad de los picos de difracción proporcionan información sobre la estructura interna del material, siendo fundamental para confirmar la formación de ZnO en fase zincita.

Para el estudio de la estructura cristalina, así como ayuda para el cálculo del tamaño de las nanopartículas se utilizó la Difracción de Rayos X (XRD). Los estudios de difracción de rayos X se llevaron a cabo utilizando un difractómetro de rayos X, D2-Phaser, Bruker. Los polvos de ZnO se colocan en una placa de cuarzo para la exposición a la radiación Cu K- α de longitud de onda de 1.5406 Å. El difractómetro se hizo funcionar a 30 kV, 10 mA en un rango de 2θ de 10-70°, con un tamaño de paso de 0.02° y un tiempo de recuento de 1 s/paso.

2.2.4. Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

La Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) es una técnica de alta resolución que permite observar la morfología, tamaño y estructura interna de los nanomateriales a escala nanométrica. Mediante el paso de un haz de electrones a través de una muestra ultrafina, se obtienen imágenes detalladas que revelan la forma, la dispersión y el tamaño de las nanopartículas, así como información estructural y cristalográfica. Además, los sistemas TEM acoplados con detectores de rayos X permiten realizar análisis composicional mediante espectroscopía de dispersión de energía (EDS).

Para conocer la morfología, su forma y estructura se utilizó la Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (HRTEM). Para su análisis las muestras de ZnO se dispersaron en alcohol isopropílico mediante ultrasonido; inmediatamente se colocó un poco

de la suspensión en una rejilla de cobre revestida con una película de carbono, para secar en condiciones ambientales y luego examinar bajo el microscopio electrónico de transmisión. Se utilizó el equipo JEOL-2100 de 200 kV con filamento de LaB6 con una resolución de 0.23 nm punto a punto y 0.14 nm línea a línea. La adquisición de las micrografías se llevó a cabo de manera digital a través de una Cámara CCD de Gatan, modelo SC200. Se tiene acoplado un detector de rayos X para análisis por Dispersión de Energía (EDS) marca NORAN. Es posible también realizar difracción de electrones de área selecta.

2.3. Evaluación de la actividad fotocatalítica

Se evaluó la capacidad fotocatalítica de las nanopartículas sintetizadas en la degradación de *azul de metileno* bajo irradiación ultravioleta. El *azul de metileno* se emplea como contaminante modelo debido a su alta estabilidad química, su frecuente presencia en aguas residuales industriales, y su reconocida resistencia a la degradación por métodos convencionales. Además, este colorante es ampliamente utilizado en estudios fotocatalíticos por su elevada absorbancia en el rango visible y su capacidad para simular contaminantes orgánicos recalcitrantes, lo que permite comparar los resultados con investigaciones previas y evaluar de manera eficiente el desempeño de los fotocatalizadores [6], [10].

Para llevar a cabo los experimentos de degradación se requiere tomar en cuenta:

- **Reactor fotocatalítico:** Las reacciones se realizaron en reactores Polaris UV-1C, fabricados en acero inoxidable, con una lámpara UV de 10 W y capacidad para 50 mL de solución. La longitud de onda central de la lámpara utilizada es de 365 nm, correspondiente al rango de radiación ultravioleta tipo A (UV-A), ideal para activar semiconductores como el ZnO.
- **Concentración de azul de metileno:** Se prepararon soluciones acuosas de azul de metileno a una concentración inicial de 15 ppm. A cada solución se le añadieron 50 mg de nanopartículas de ZnO sintetizadas con diferentes concentraciones de extracto de *Prosopis laevigata*, con el fin de analizar el efecto del contenido del extracto en la eficiencia fotocatalítica.

- Protocolo de degradación: Las muestras fueron agitadas en la oscuridad durante 30 minutos para asegurar el proceso de adsorción-desorción. Posteriormente, se irradiaron durante 3 horas y se tomaron alícuotas para medir la degradación del colorante mediante espectroscopía UV-Vis.

El porcentaje de degradación del colorante azul de metileno (X) se calculó utilizando la siguiente ecuación:

$$X = \left(1 - \frac{C_A}{C_{A0}}\right) \times 100\% \quad (1)$$

Donde: C_A es la concentración del colorante en el tiempo t (mg/L) y C_{A0} es la concentración inicial del colorante (mg/L).

Para analizar la cinética de la degradación del colorante se empleó el modelo Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson (LHHW), el cual considera de forma integral las etapas de adsorción del reactivo sobre la superficie del catalizador y reacción fotoquímica superficial de los productos.

CAPÍTULO III

DESARROLLO DEL MODELO

CAPÍTULO III: DESARROLLO DEL MODELO

En este capítulo se presenta el desarrollo matemático del modelo Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson (LHHW) aplicado a la degradación fotocatalítica de colorantes utilizando nanopartículas de ZnO sintetizadas por métodos verdes. Se incluyen las ecuaciones que describen las etapas de adsorción, reacción superficial y desorción, así como la formulación de la función objetivo utilizada para el ajuste de parámetros.

Asimismo, se detalla la implementación computacional del modelo en un software desarrollado específicamente para este trabajo, el cual permite automatizar el ajuste de parámetros cinéticos, realizar análisis de sensibilidad y simular el comportamiento del sistema bajo diversas condiciones experimentales.

3.1. Modelos Cinéticos de Degradación

Los modelos cinéticos de degradación son herramientas fundamentales para comprender las etapas de adsorción, desorción y reacción en procesos fotocatalíticos. Estos modelos permiten analizar cómo las moléculas de contaminantes, en este caso colorantes, interactúan con la superficie del catalizador y cómo se llevan a cabo las reacciones que conducen a su degradación.

En la etapa de adsorción, ilustrada en la Figura 2, las moléculas del colorante se fijan sobre los sitios activos disponibles en la superficie del catalizador. En el marco del modelo Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson (LHHW), se asume que esta adsorción forma una monocapa de moléculas sobre el catalizador, donde cada sitio activo puede alojar únicamente una molécula, y el número de sitios disponibles es finito.

Es importante destacar que esta suposición corresponde específicamente al modelo LHHW y que otros modelos cinéticos pueden considerar mecanismos de adsorción diferentes, incluyendo la formación de multicapas o la heterogeneidad de la superficie catalítica.

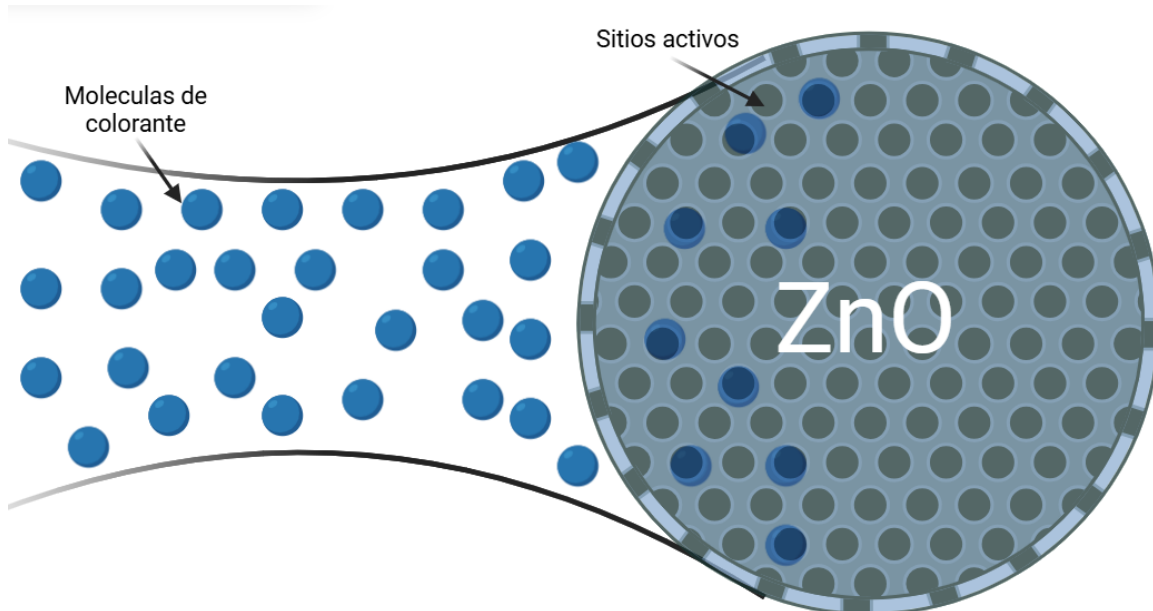


Figura 2. Esquema de la etapa de adsorción donde las moléculas del colorante se adhieren a los sitios activos del catalizador.

Una vez adsorbidas, pasamos a la etapa de reacción, donde las moléculas del colorante reaccionan en la superficie del catalizador, como se muestra en la Figura 3. Durante la reacción fotoquímica, las moléculas dañinas se transforman en compuestos menos perjudiciales. Este proceso implica la desorción de los productos de reacción y la regeneración de los sitios activos del catalizador.

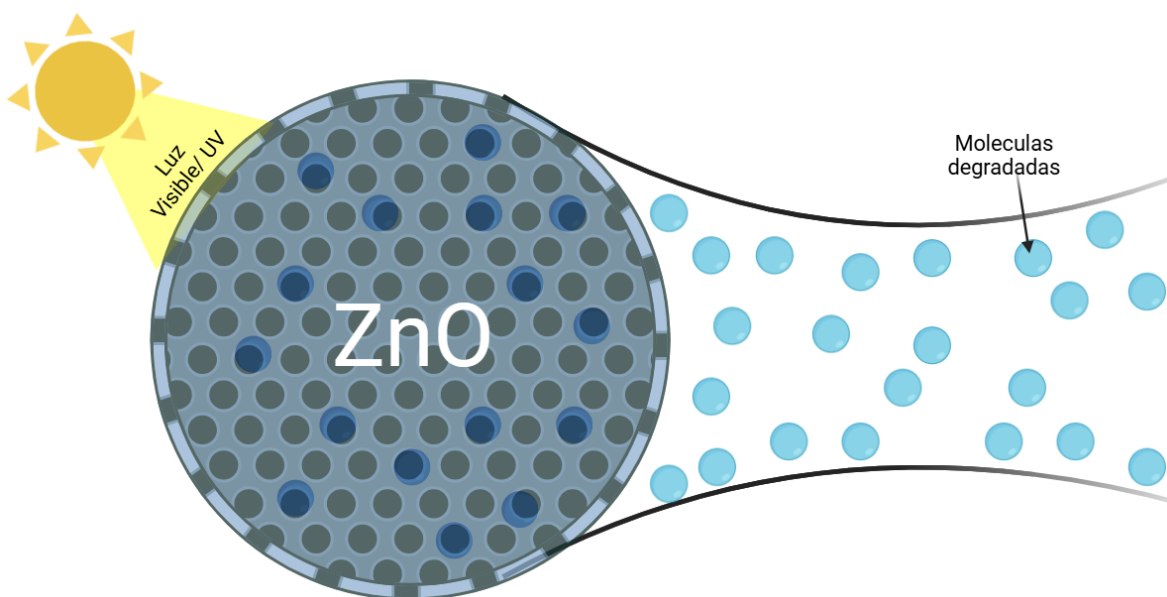


Figura 3. Esquema de la etapa de reacción donde las moléculas adsorbidas del colorante reaccionan y se desorben de los sitios activos del catalizador.

Finalmente, los productos de reacción se liberan de la superficie del catalizador, dejando disponibles los sitios activos para la adsorción de nuevas moléculas del contaminante. En el contexto del presente trabajo, la etapa de desorción no se incluyó explícitamente en el desarrollo matemático del modelo LHHW, ya que su efecto se consideró integrado dentro del término global de reacción. A pesar de esta simplificación, las predicciones teóricas mostraron una excelente concordancia con los datos experimentales, lo que valida la aproximación empleada para el sistema estudiado, poniendo de manifiesto que la etapa de desorción no actúa como una etapa controlante del proceso global.

El modelo LHHW ha sido ampliamente utilizado para describir procesos fotocatalíticos [45]. Este modelo se basa en los siguientes supuestos:

- Número Limitado de Sitios de Adsorción: La superficie del catalizador posee un número finito de sitios activos para la adsorción.
- Adsorción Monocapa: Cada sitio activo puede adsorber solo una molécula, formando una monocapa en la superficie.
- Adsorción Reversible: La reacción de adsorción es reversible, permitiendo la desorción de moléculas, sin reaccionar.
- Superficie Homogénea: Los sitios activos son equivalentes y están distribuidos uniformemente en la superficie del catalizador.
- Sin Interacción entre Moléculas Adsorbidas: No existen interacciones significativas entre las moléculas adsorbidas en sitios adyacentes.

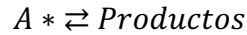
3.2. Desarrollo del Modelo LHHW

Cada etapa del proceso fotocatalítico puede describirse mediante las siguientes reacciones:

Etapas de adsorción:



Etapas de reacción:



Donde A es la molécula de colorante en solución, * representa a los sitios activos en la superficie del catalizador, A* representa a la molécula de colorante adsorbida, K_A es la constante de adsorción y K_d la constante de desorción.

La tasa neta de adsorción (r_a) es la diferencia entre la tasa de adsorción (r_A) y la tasa de desorción (r_d):

$$r_a = r_A - r_d \quad (3)$$

Asumiendo que K_d es despreciable, la tasa neta de adsorción simplificada es:

$$r_a = K_A C_A C_t \quad (4)$$

Donde C_t es la concentración total de sitios activos en la superficie del catalizador ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) y C_A es la concentración de A adsorbido en la superficie ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$).

La tasa de reacción (r_{sr}) es proporcional a la concentración de A adsorbida (C_{A1}):

$$r_{sr} = K_{sr} C_{A1} \quad (5)$$

Donde K_{sr} es la constante de velocidad de reacción superficial (s^{-1}).

La expresión de la velocidad de reacción global para la especie A es:

$$r_A = \frac{K_A A C_t C_A}{1 + C_A} \quad (6)$$

$$\text{Donde } A = \frac{K_A}{K_{sr} + K_d} = \frac{K_A}{K_{sr}}$$

$$\text{Por lo tanto } K_{sr}A = K_A$$

$$r_A = \frac{K_A C_t C_A}{1 + A C_A} \quad (7)$$

3.3. Comprobación del modelo LHHW con datos experimentales

Para validar la aplicabilidad del modelo Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson (LHHW) en la degradación fotocatalítica del azul de metileno, se compararon las predicciones del modelo con los resultados experimentales obtenidos a partir de los ensayos realizados con nanopartículas de ZnO sintetizadas mediante el método de síntesis verde.

El modelo LHHW describe la velocidad de degradación del contaminante mediante la siguiente expresión:

$$-r_A = \frac{K_A C_t C_A}{1 + A C_A} \quad (8)$$

Donde el signo negativo indica que la concentración del contaminante disminuye con el tiempo, reflejando la naturaleza de degradación del proceso.

$$\text{Considerando } A = \frac{K_A}{K_{sr}}$$

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = \frac{K_A C_t C_A}{1 + A C_A} \quad (9)$$

$$\text{Si } B = K_A C_t$$

$$-\frac{dC_A}{dt} = \frac{B C_A}{1 + A C_A} \quad (10)$$

Integrando la ecuación anterior:

$$\int_0^t dt = - \int_{C_{A0}}^{C_A} \frac{1 + A C_A}{B C_A} dC_A \quad (11)$$

Donde C_{A0} es la concentración de A a $t = 0$ (concentración inicial de A) y C_A la concentración de A a un tiempo t , se obtiene:

$$t = - \int_{C_{A0}}^{C_A} \frac{dC_A}{B C_A} - \int_{C_{A0}}^{C_A} \frac{A C_A}{B C_A} dC_A \quad (12)$$

Realizando la integración se obtiene el tiempo de degradación:

$$t = -\frac{1}{B} \left(\ln C_A \Big|_{C_{A0}}^{C_A} \right) - \frac{A}{B} C_A \Big|_{C_{A0}}^{C_A} \quad (13)$$

Evaluando los límites de la integración se obtiene la ecuación:

$$t = -\frac{1}{B} \ln \left(\frac{C_A}{C_{A0}} \right) - \frac{A}{B} (C_A - C_{A0}) \quad (14)$$

Si se define la variable X como:

$$X = \left(1 - \frac{C_A}{C_{A0}}\right) \times 100\% \quad (15)$$

La cual representa el porcentaje de degradación de la especie química A (contaminante), es posible reescribir la ecuación del tiempo de degradación como:

$$-\frac{1}{B} \ln\left(\frac{1}{X}\right) - \frac{AC_{A0}}{B} (1 - X) = t \quad (16)$$

Esta ecuación permite comparar el porcentaje de degradación (X) predicho por el modelo con los datos experimentales.

La ecuación diferencial que describe la conversión del contaminante en función del tiempo, derivada del modelo Langmuir–Hinshelwood–Hougen–Watson (LHHW), no puede resolverse de forma analítica debido a su naturaleza no lineal. Por esta razón, se implementó un esquema de resolución numérica que combina el método de Newton-Raphson con diferencias finitas para obtener los valores de conversión $X(t)$ en cada instante de tiempo.

El método de Newton-Raphson es un procedimiento iterativo ampliamente utilizado para encontrar raíces de ecuaciones no lineales del tipo $f(x)=0$. En este caso, se emplea para resolver la ecuación implícita resultante del modelo LHHW, ajustando de manera progresiva los valores de X hasta alcanzar la convergencia numérica. Cada iteración corrige el valor de la variable mediante la expresión:

$$X_{i+1} = X_i - \frac{f(X_i)}{f'(X_i)} \quad (17)$$

donde $f(X_i)$ representa el residuo de la ecuación del modelo en la iteración i , y $f'(X_i)$ su derivada. Este enfoque garantiza una convergencia rápida y estable, permitiendo calcular la evolución temporal de la degradación con alta precisión.

Una vez obtenida la solución numérica, los resultados se integran al proceso de optimización de parámetros mediante el método del gradiente conjugado, descrito en la siguiente sección, con el fin de minimizar la función objetivo y ajustar los valores de A y B a los datos experimentales.

3.4. Estimación de parámetros cinéticos

Para estimar los parámetros cinéticos del modelo propuesto se implementó el método del gradiente conjugado, un algoritmo iterativo de optimización empleado en la minimización de funciones no lineales con múltiples variables. Este método combina la simplicidad del descenso por gradiente con la eficiencia de las direcciones de búsqueda conjugadas, que son ortogonales entre sí, reduciendo el número de iteraciones necesarias para alcanzar el mínimo de la función objetivo.

El procedimiento busca minimizar la diferencia entre los valores experimentales y los calculados por el modelo, representada por la función objetivo:

$$F_{obj} = \sum_{i=0}^n (X_{calculada} - X_{experimental})^2 \quad (18)$$

donde $X_{calculada}$ y $X_{experimental}$ son las conversiones calculada y experimental en el tiempo i , respectivamente.

En cada iteración k , el gradiente de la función objetivo se evalúa con respecto a los parámetros $\theta = A, B$, con restricción a números positivos y se actualiza la dirección conjugada según:

$$d_{k+1} = -\nabla F_{k+1} + \gamma_k d_k \quad (19)$$

$$\gamma_k = \frac{(\nabla F_{k+1})^T (\nabla F_{k+1})}{(\nabla F_k)^T (\nabla F_k)} \quad (20)$$

Donde d_{k+1} representa la nueva dirección de búsqueda conjugada en la iteración $k+1$, ∇F_{k+1} es el gradiente de la función objetivo evaluado en la iteración $k+1$, el cual indica la dirección de mayor incremento de la función, γ_k es el factor de conjugación, d_k corresponde a la dirección de búsqueda anterior.

El algoritmo se programó en **C#** dentro del software desarrollado, garantizando estabilidad numérica y tiempos de cálculo reducidos. Comparado con otros métodos evaluados (Quasi-Newton y Nelder-Mead), el gradiente conjugado ofreció una convergencia más rápida y un ajuste más preciso de los parámetros, por lo que se adoptó como el procedimiento estándar de optimización en este trabajo.

3.5. Modelo de desactivación de actividad catalítica

La desactivación de catalizadores es un fenómeno inherente a muchas reacciones catalíticas, donde la actividad del catalizador disminuye con el tiempo debido a procesos como sinterización, coquización o envenenamiento. En sistemas fotocatalíticos como los estudiados, es fundamental modelar este fenómeno para predecir el desempeño a lo largo del tiempo y diseñar estrategias de operación adecuadas [44].

Para describir la desactivación se introduce un factor de actividad remanente $\alpha(t)$, que representa la fracción de sitios activos operativos en función del tiempo (t). En este trabajo se asume una desactivación lineal de la actividad, expresada como:

$$\alpha(t) = 1 - \beta_0 t \quad (21)$$

Donde $\alpha(0)=1$ representa la actividad inicial del catalizador y β_0 es el coeficiente de desactivación (min^{-1}).

Considerando que la velocidad de reacción depende de la fracción de sitios activos disponibles, la ecuación cinética modificada para el modelo LHHW es:

$$-\frac{dC_A}{dt} = \alpha(t) \frac{A C_A}{1 + B C_A} \quad (22)$$

Sustituyendo el término de desactivación lineal se obtiene:

$$-\frac{dC_A}{dt} = (1 - \beta_0 t) \frac{A C_A}{1 + B C_A} \quad (23)$$

Al integrar esta expresión entre los límites C_{A0} y C_A , se obtiene:

$$\int_{C_{A0}}^{C_A} \frac{1 + BC}{AC} dC = \int_0^t (1 - \beta_0 t) dt \quad (24)$$

Lo cual conduce a:

$$t - \frac{\beta_0 t^2}{2} = -\frac{1}{B} \ln\left(\frac{1}{X}\right) + \frac{AC_{A0}}{B} (1 - X) \quad (25)$$

La ecuación (25) representa la forma integrada del modelo LHHW con desactivación lineal, la cual permite estimar simultáneamente los parámetros A, B y β_0 mediante ajuste numérico de los datos experimentales de reutilización del catalizador.

El ajuste se realizó utilizando el mismo esquema de resolución numérica descrito en la Sección 3.4, combinando el método de Newton–Raphson con la optimización por gradiente conjugado para minimizar la función objetivo y determinar los valores óptimos de los parámetros cinéticos.

3.6. Desarrollo del software para la simulación cinética

Con el objetivo de integrar los resultados experimentales con el modelado matemático, se desarrolló un programa computacional especializado para el ajuste y simulación de procesos fotocatalíticos. Este software constituye una de las principales aportaciones de la presente tesis, ya que automatiza el ajuste de parámetros cinéticos y permite visualizar de manera interactiva la comparación entre datos experimentales y predicciones teóricas.

El programa fue desarrollado en **C#**, debido a su versatilidad para la programación de aplicaciones con interfaces gráficas amigables y su capacidad para manejar cálculos numéricos. La lógica del software se estructuró en módulos que representan las diferentes etapas del modelado:

- **Módulo de entrada de datos:** lectura o captura manual de valores de tiempo y concentración.
- **Módulo de cálculo:** implementación de las ecuaciones diferenciales del modelo LHHW y del modelo con desactivación.
- **Módulo de optimización:** minimización de la función objetivo mediante el método del gradiente conjugado.
- **Módulo de visualización:** generación de gráficas comparativas y exportación de resultados.

El algoritmo principal combina la integración numérica mediante el método de Newton-Raphson con la optimización por gradiente conjugado, lo que permitió resolver la ecuación diferencial del modelo LHHW con convergencia rápida y estable en la estimación de los parámetros cinéticos.

Para cada conjunto de parámetros (A y B), el modelo se integró numéricamente utilizando un esquema de diferencias finitas con pasos adaptativos, que mejora la precisión en regiones donde la conversión presenta mayores variaciones. En cada iteración, se evaluó la función objetivo definida en la Sección 3.4 y se ajustaron los parámetros hasta alcanzar la convergencia.

Además, se incorporó una rutina de visualización automática, la cual genera gráficas comparativas entre los valores experimentales y los calculados por el modelo, permitiendo evaluar de manera directa el ajuste numérico y la exactitud de la simulación.

En la Figura 4 se muestra el diagrama de flujo general del programa, que ilustra el proceso desde la entrada de datos experimentales hasta la salida de parámetros cinéticos ajustados y resultados gráficos.

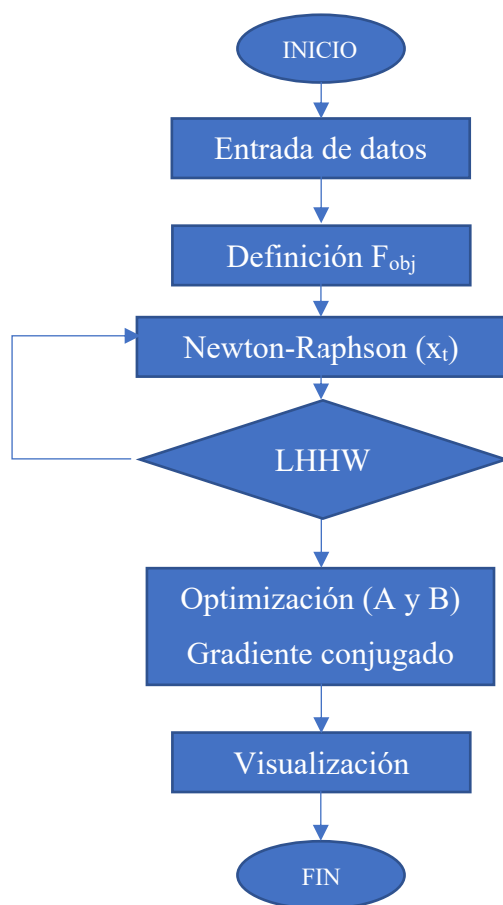


Figura 4. Diagrama de flujo del software desarrollado para la simulación cinética de la degradación de colorantes.

El software cuenta con una interfaz gráfica sencilla, que incluye:

- Un apartado para cargar o ingresar manualmente los datos experimentales.
- Botones para ejecutar la simulación, realizar el ajuste automático y generar gráficas comparativas.

- Ventanas de salida con los parámetros cinéticos estimados y el valor de la función objetivo.

En la Figura 5 se muestra una captura de la pantalla principal del programa.

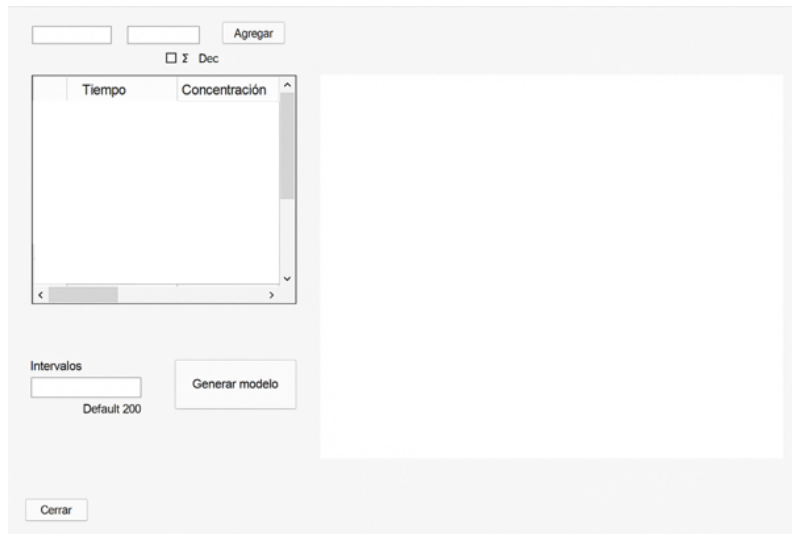


Figura 5. Pantalla principal del programa.

En síntesis, el software desarrollado integra de manera efectiva los aspectos teóricos, numéricos y experimentales del modelo Langmuir–Hinshelwood–Hougen–Watson (LHHW). Su diseño modular y su capacidad de optimización automática permiten analizar, ajustar y predecir el comportamiento cinético de los sistemas fotocatalíticos con alta precisión. De esta forma, la herramienta no solo agiliza el procesamiento de datos, sino que también constituye una plataforma versátil para la simulación y validación de procesos de degradación, contribuyendo significativamente al estudio y optimización de materiales fotocatalíticos obtenidos por síntesis verde.

CAPÍTULO IV

RESULTADOS Y DISCUSIONES

CAPÍTULO IV: RESULTADOS Y DISCUSIONES

En este capítulo se presentan y discuten los resultados obtenidos a lo largo de la investigación, organizados en tres apartados principales que reflejan la naturaleza integral del trabajo desarrollado.

En primer lugar, se muestran los resultados correspondientes a la síntesis verde, caracterización estructural y evaluación fotocatalítica de las nanopartículas de ZnO obtenidas con extracto de *Prosopis laevigata*. La caracterización se realizó mediante técnicas espectroscópicas y estructurales (FTIR, UV-Vis, XRD y TEM), complementadas con pruebas de degradación de azul de metileno y la propuesta de un posible mecanismo de reacción.

Posteriormente, se aborda la sección dedicada al modelado matemático de los procesos fotocatalíticos, en la cual se aplica el modelo Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson (LHHW) para describir la cinética de degradación, considerando también un modelo extendido que incorpora la desactivación del catalizador. Se presentan los parámetros cinéticos obtenidos y se discute su relación con las propiedades de los materiales sintetizados.

Finalmente, se incluye la sección correspondiente al software desarrollado para la simulación de procesos fotocatalíticos, el cual constituye una de las principales aportaciones de este trabajo. Se describen sus funcionalidades, lógica de programación, interfaz de usuario y resultados de validación, destacando su utilidad como herramienta para el análisis y la predicción del comportamiento cinético en sistemas fotocatalíticos.

De esta forma, el capítulo integra resultados experimentales, teóricos y computacionales, estableciendo un vínculo directo entre la síntesis de materiales, el modelado cinético y la simulación mediante software especializado.

4.1. Caracterización de materiales y degradación

4.1.1. FTIR

Las nanopartículas de óxido de zinc (ZnO), sintetizadas utilizando extracto de *Prosopis laevigata*, se caracterizaron mediante diversas técnicas para analizar sus propiedades fotocatalíticas. Este enfoque buscó validar la eficiencia de un método verde y accesible para la producción de materiales con alto potencial ambiental. El análisis, que se muestra en la Figura 6, mediante espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) se identificó bandas a 3410 cm^{-1} , 1385 cm^{-1} , 1120 cm^{-1} y 400 cm^{-1} , confirmando la presencia de grupos hidroxilo, carboxílicos y enlaces Zn-O. Estos resultados respaldan la síntesis de las nanopartículas y la interacción efectiva con el extracto biológico. La banda a 3410 cm^{-1} se asocia a las vibraciones de los grupos hidroxilo (O-H), lo cual indica que existen moléculas de agua o grupos OH en la superficie de las nanopartículas, un factor relevante en la actividad catalítica [46]. La banda a 1385 cm^{-1} se atribuye a la vibración de los grupos carboxílicos (C-O), mientras que la banda a 1120 cm^{-1} está relacionada con la vibración de enlaces C-H, lo cual sugiere la presencia de restos orgánicos del extracto vegetal en la superficie de las nanopartículas [47]. Finalmente, la banda a 400 cm^{-1} corresponde a las vibraciones de estiramiento de enlaces Zn-O, validando la formación de óxido de zinc [48].

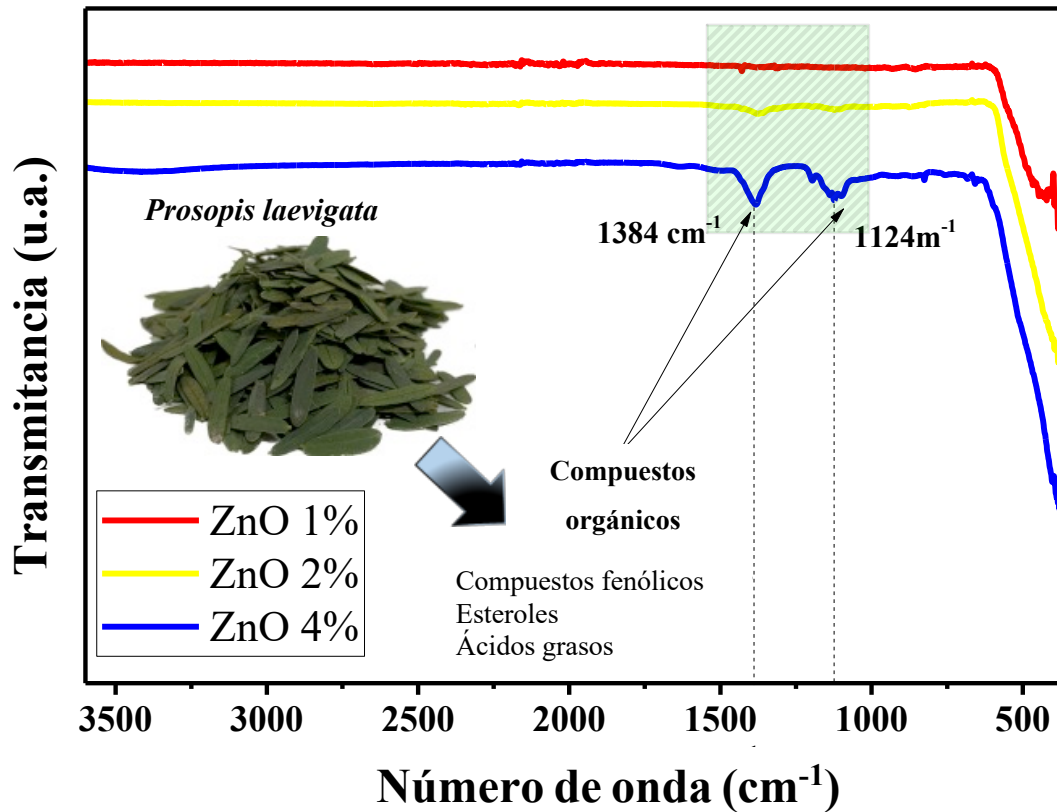


Figura 6. Estudio de grupos funcionales mediante FT-IR de nanopartículas de ZnO sintetizadas con diferentes porcentajes (1%, 2% y 4%) de *Prosopis laevigata*.

4.1.2. Banda Prohibida

Las propiedades ópticas fueron evaluadas mediante espectroscopía UV-Vis, que se muestra en la Figura 7, donde se puede observar un pico de absorción máximo alrededor de los 350 nm para las tres muestras. Este pico sugiere la capacidad de las nanopartículas de ZnO para absorber luz en el rango UV, lo cual es esencial para su uso en procesos fotocatalíticos eficientes [49]. Para determinar el valor de la banda energética prohibida (band gap), se utilizó la ecuación de Tauc:

$$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g) \quad (26)$$

Donde α es el coeficiente de absorción, h es la constante de Planck, ν es la frecuencia de la luz, A es una constante, y E_g es la banda energética prohibida del material. Se determinó que el valor de la banda prohibida disminuye a medida que aumenta la concentración del extracto

utilizado en la síntesis, pasando de 2.80 eV (ZnO 1%) a 2.74 eV (ZnO 2%) y 2.63 eV (ZnO 4%). Esta disminución se atribuye a la presencia de moléculas orgánicas provenientes del extracto de *Prosopis laevigata* que permanecen adsorbidas en la superficie de las nanopartículas, como se corroboró en los espectros FTIR (ver sección 4.1.1.), donde se observaron bandas correspondientes a grupos fenólicos, carbonílicos y O–H. Estas biomoléculas actúan como fotosensibilizadores, favoreciendo la absorción de luz y la transferencia de electrones [50], [51], [52]. Además, este comportamiento es consistente con estudios previos que indican que la presencia de restos orgánicos puede reducir la energía de la banda prohibida al modificar la estructura electrónica del material [53].

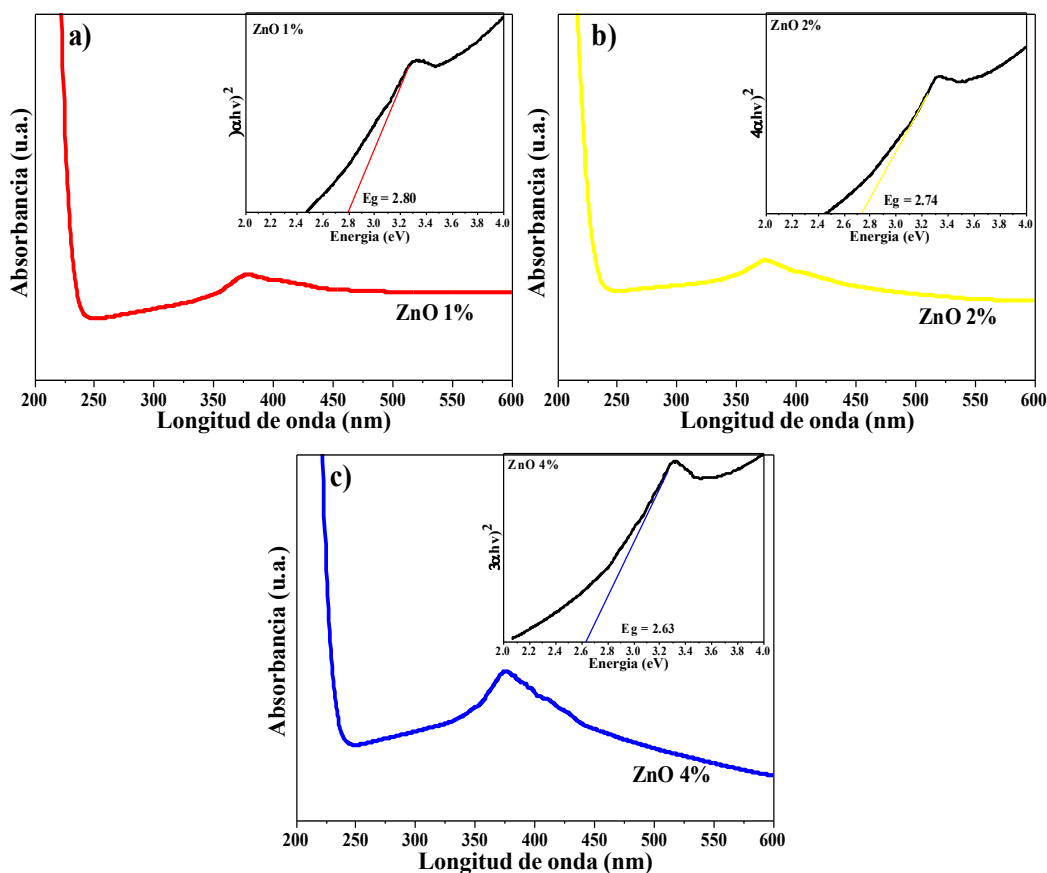


Figura 7. Estudio de las propiedades ópticas y la banda prohibida de ZnO. a) ZnO 1%, ZnO 2% y c) ZnO 4%.

4.1.3. XRD

El análisis estructural de las nanopartículas sintetizadas se realizó mediante difracción de rayos X (XRD), con el objetivo de determinar la fase cristalina y estimar el tamaño promedio

de los cristalitas. Los patrones de difracción obtenidos (Figura 8) muestran picos característicos que coinciden con los valores reportados en la tarjeta JCPDS No. 76-0704 para la estructura hexagonal tipo zincita, confirmando la formación de óxido de zinc (ZnO) en fase hexagonal [54].

Para el cálculo del tamaño promedio de los cristalitas se aplicó la ecuación de Scherrer:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (27)$$

Donde D es el tamaño del cristallito, K es el factor de forma, generalmente asumido como 0.9, λ es la longitud de onda de los rayos X utilizados, β es el ancho a media altura del pico de difracción en radianes y θ es el ángulo de Bragg correspondiente al pico de difracción.

Los resultados obtenidos, mostrados en la Figura 8, indican que al incrementar la concentración del extracto de *Prosopis laevigata* durante la síntesis, el tamaño promedio de los cristalitas también aumenta ligeramente. Los tamaños calculados fueron de 49 nm, 50 nm y 55 nm para las muestras ZnO 1%, ZnO 2% y ZnO 4%, respectivamente.

Este comportamiento sugiere que, si bien los compuestos orgánicos presentes en el extracto actúan inicialmente como agentes estabilizantes que limitan el crecimiento descontrolado de los núcleos cristalinos, una mayor concentración del extracto puede favorecer la agregación o coalescencia de las nanopartículas, lo que da lugar a dominios cristalinos de mayor tamaño. Este efecto ha sido reportado en otros estudios de síntesis verde, donde una concentración excesiva de extractos vegetales puede modificar los procesos de nucleación y crecimiento, favoreciendo la formación de partículas más grandes debido a la saturación de los agentes estabilizantes [31], [32].

Cabe destacar que, aunque el tamaño de los cristalitas aumentó con la concentración de extracto, las nanopartículas obtenidas conservaron su fase cristalina hexagonal tipo zincita, lo que garantiza la conservación de sus propiedades fotocatalíticas.

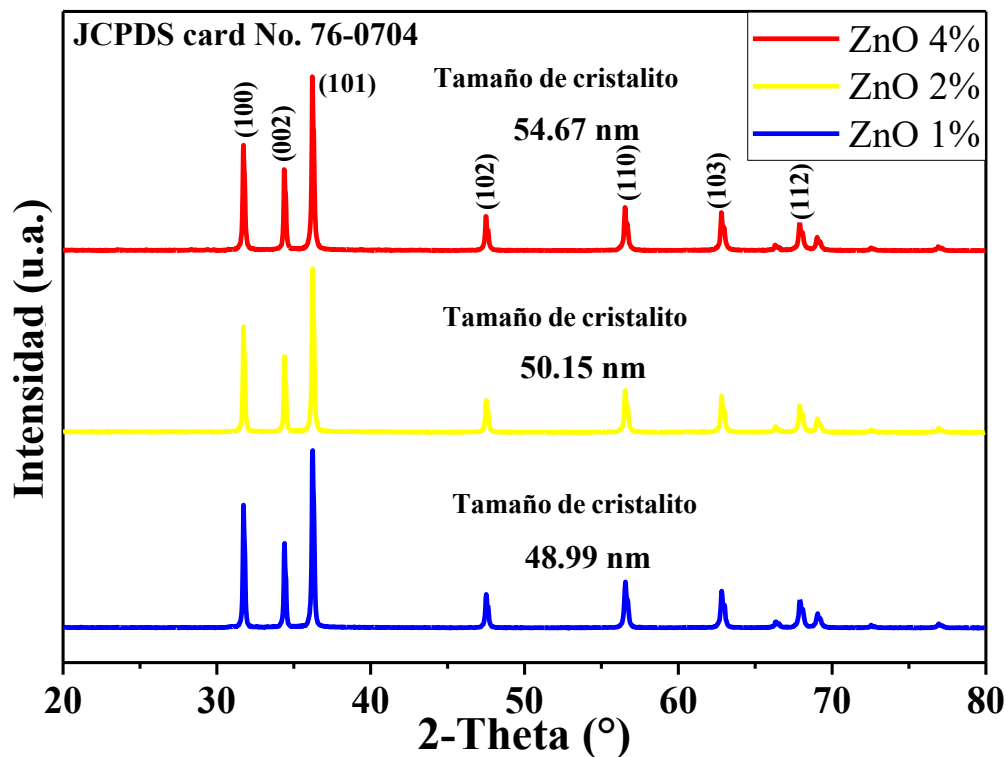


Figura 8. Estudio de la estructura cristalina de las nanopartículas de ZnO.

4.1.4. TEM

El análisis morfológico de las nanopartículas sintetizadas se realizó mediante Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM), cuyas imágenes se presentan en la Figura 9. Las micrografías revelan que las nanopartículas poseen una morfología predominantemente semiesférica y que su tamaño depende de la concentración del extracto vegetal utilizado durante la síntesis.

Las nanopartículas obtenidas con un 4% de extracto de *Prosopis laevigata* mostraron los tamaños más pequeños, en el rango de 29 a 45 nm, lo que evidencia el efecto directo del extracto sobre la reducción del tamaño de partícula. Este comportamiento se atribuye a la presencia de compuestos orgánicos en el extracto de *Prosopis laevigata*, los cuales actúan como agentes estabilizantes durante la síntesis, evitando la aglomeración y promoviendo la formación de nanopartículas más pequeñas y uniformes [31].

Al comparar estos resultados con los obtenidos por difracción de rayos X (XRD), se observa que los tamaños estimados mediante la ecuación de Scherrer (49–55 nm) son ligeramente mayores a los observados en TEM. Esta diferencia se explica por la naturaleza de cada técnica: mientras XRD determina el tamaño de los cristalitas coherentes de difracción, TEM permite observar el tamaño físico de la partícula completa, que puede estar constituida por uno o varios cristalitas. En consecuencia, aunque el XRD mostró un ligero incremento en el tamaño de cristalito al aumentar la concentración del extracto, el TEM evidenció una reducción en el tamaño de las partículas finales, confirmando el efecto estabilizante de los metabolitos del extracto vegetal.

La disminución del tamaño de las nanopartículas con el incremento de la concentración del extracto vegetal tiene implicaciones directas en las propiedades catalíticas del material. Un menor tamaño de partícula implica una mayor área superficial específica, lo cual incrementa la cantidad de sitios activos disponibles en la superficie, favoreciendo así los procesos de adsorción y degradación de los contaminantes orgánicos[32], [55].

Este comportamiento conjunto observado por XRD y TEM es consistente con reportes previos en síntesis verde de ZnO, donde se ha descrito que los extractos vegetales pueden inducir la formación de partículas más pequeñas y dispersas, pero con cristalitas internos de mayor tamaño debido a procesos de coalescencia parcial [31], [32].

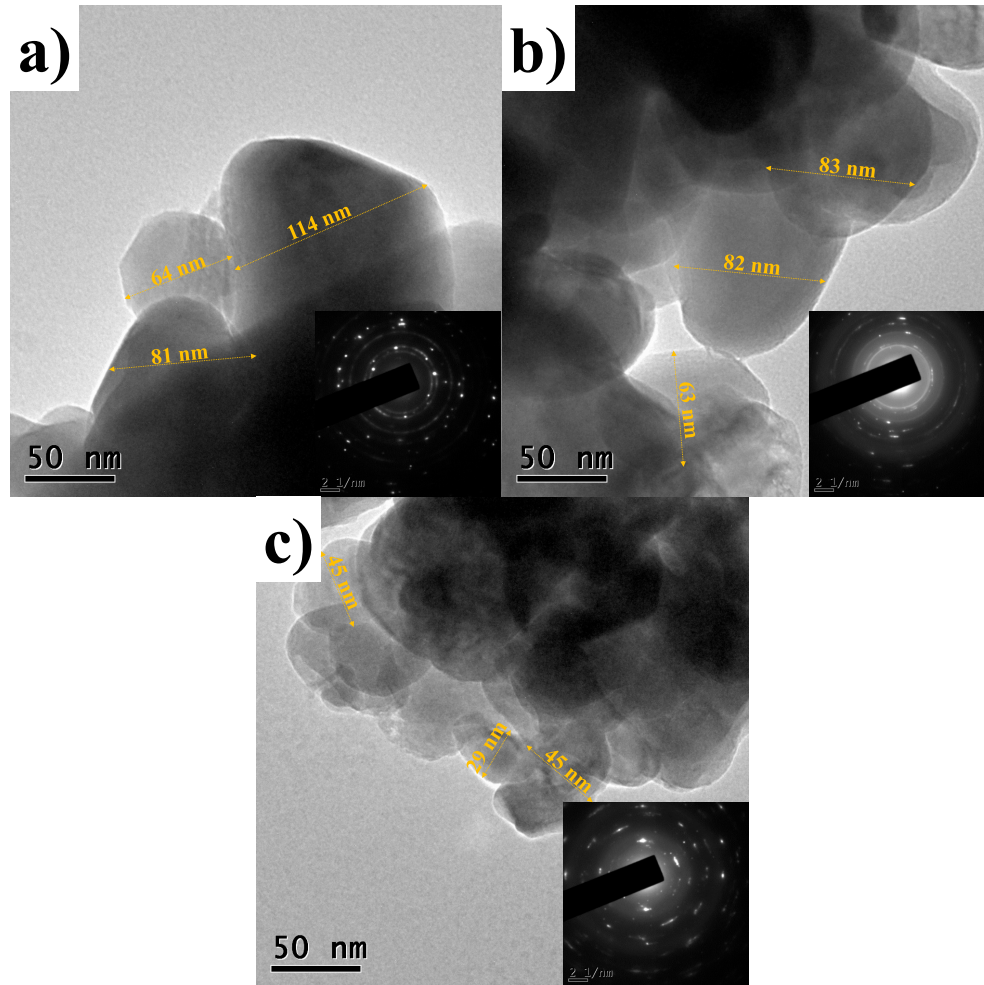


Figura 9. Estudio de la morfología del material por TEM, a) ZnO 1%, b) ZnO 2% y c) ZnO 4%.

4.1.5. Degradación del colorante

La actividad fotocatalítica de las nanopartículas de ZnO sintetizadas mediante extracto de *Prosopis laevigata* se evaluó a través de la degradación de azul de metileno bajo irradiación UV. La Figura 10 muestra los resultados experimentales obtenidos para las muestras con 1%, 2% y 4% de extracto vegetal.

En los tres casos se observa una disminución progresiva de la concentración del colorante en función del tiempo de irradiación, alcanzando valores cercanos al 100% de degradación al finalizar el ensayo (180 min). Sin embargo, se aprecia una clara diferencia en la velocidad del proceso:

- Para ZnO 1%, la degradación completa se alcanzó alrededor de los 150 minutos, mostrando una reducción paulatina de la concentración.
- En el caso de ZnO 2%, el tiempo requerido disminuyó a aproximadamente 120 minutos, lo que indica una mayor eficiencia del catalizador con esta concentración de extracto.
- Finalmente, ZnO 4% presentó la mayor actividad fotocatalítica, logrando la degradación total en apenas 60 minutos.

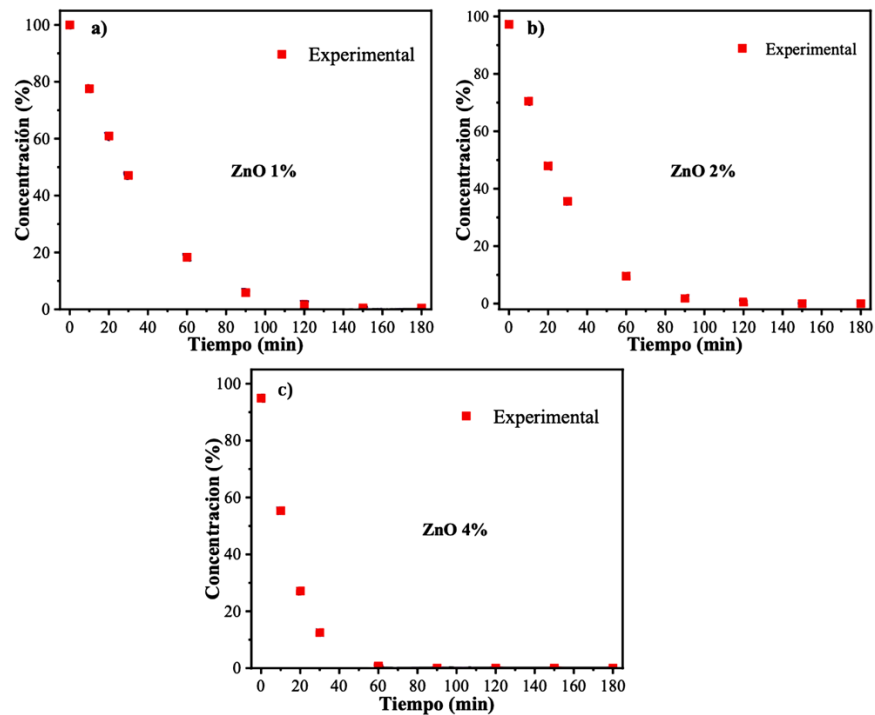


Figura 10. Degradación experimental de azul de metileno bajo irradiación UV utilizando nanopartículas de ZnO sintetizadas con extracto de *Prosopis laevigata*: a) ZnO 1%, b) ZnO 2% y c) ZnO 4%.

Estos resultados confirman que un mayor contenido del extracto vegetal en la síntesis promueve una mayor eficiencia fotocatalítica, atribuida a la reducción en el tamaño de las nanopartículas y al incremento en el número de sitios activos disponibles para la reacción.

La correlación entre la concentración de extracto y la velocidad de degradación será analizada en detalle en la sección del modelo cinético.

4.1.6. Mecanismo de reacción

Para entender de manera detallada cómo ocurre la fotodegradación catalizada por las nanopartículas de ZnO, el proceso se puede dividir en los siguientes pasos:

- **Excitación del Semiconductor:** Bajo irradiación con luz UV, los electrones presentes en la banda de valencia del ZnO son excitados a la banda de conducción, generando pares electrón-hueco (e^-/h^+). La generación de estos pares es crucial para iniciar las reacciones necesarias para la degradación del contaminante.
- **Generación de Especies Reactivas:** Los electrones libres (e^-) en la banda de conducción reaccionan con el oxígeno disuelto (O_2) en el medio, formando aniones superóxido ($O_2^{\cdot-}$). Simultáneamente, los huecos (h^+) reaccionan con las moléculas de agua adsorbidas en la superficie del ZnO, generando radicales hidroxilo ($\cdot OH$), altamente reactivos y fundamentales en la descomposición de los contaminantes.
 - Reacción con Oxígeno: $e^- + O_2 \rightarrow O_2^{\cdot-}$
 - Reacción con Agua: $h^+ + H_2O \rightarrow \cdot OH + H^+$
- **Degradación del Contaminante:** Los radicales hidroxilo ($\cdot OH$) y los radicales superóxido ($O_2^{\cdot-}$) reaccionan con las moléculas del contaminante orgánico, como el azul de metileno, llevándolas a su degradación completa en productos como dióxido de carbono (CO_2) y agua (H_2O).

Este mecanismo resalta la importancia de la generación eficiente de pares electrón-hueco, lo cual es clave para lograr una alta eficiencia fotocatalítica [59], [60]. A continuación, se muestra el posible mecanismo de reacción en la figura 11.

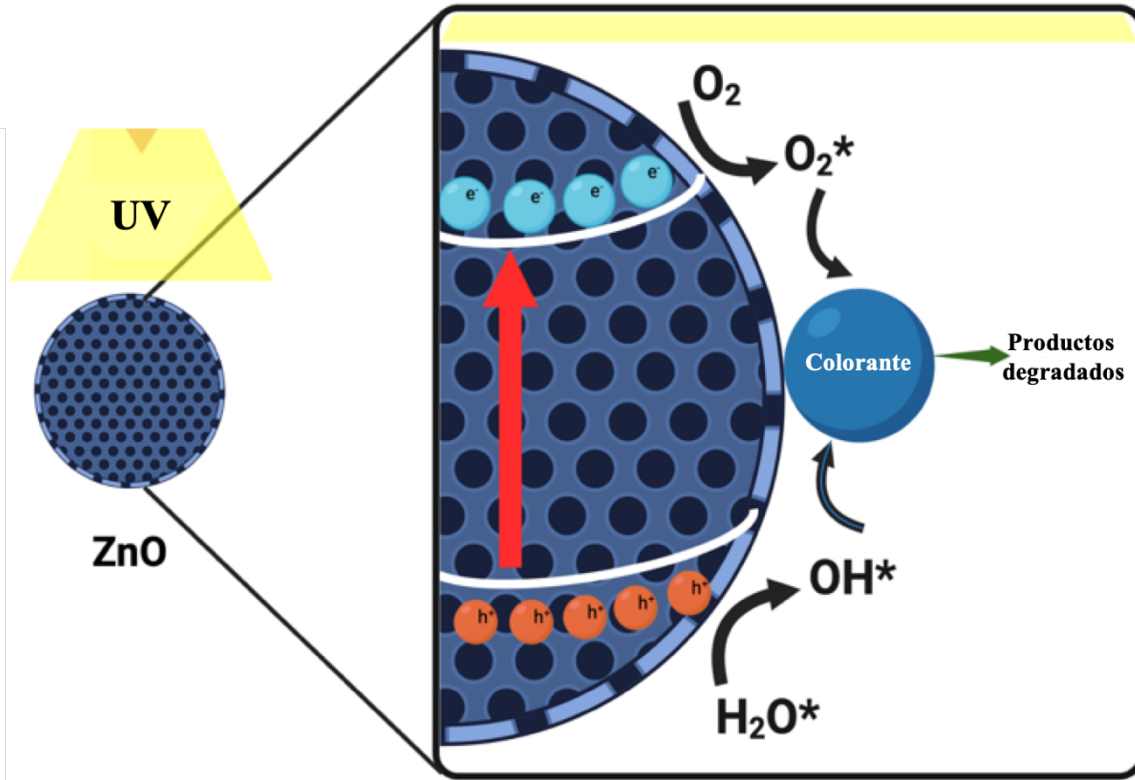


Figura 11. Mecanismo de reacción de las nanopartículas en la degradación de colorantes.

4.2. Modelo matemático para procesos fotocatalíticos

En cuanto a la actividad fotocatalítica, se encontró que las nanopartículas de ZnO sintetizadas mediante el método verde mostraron una eficacia significativa en la degradación del azul de metileno bajo irradiación ultravioleta. La degradación total del contaminante se alcanzó en 150, 120 y 60 minutos para las muestras sintetizadas con 1%, 2% y 4% de extracto de *Prosopis laevigata*, respectivamente.

Estos resultados confirman que un menor tamaño de nanopartículas contribuye a incrementar la reactividad catalítica, ya que al reducirse el tamaño, se incrementa la relación área superficial/volumen. Además, las nanopartículas más pequeñas presentan una mejor dispersión en el medio acuoso, lo que favorece la interacción homogénea entre el catalizador y el colorante, mejorando la eficiencia global del proceso fotocatalítico.

4.2.1 Modelo LHHW

El comportamiento experimental fue modelado teóricamente utilizando el modelo Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson (LHHW), el cual describe la cinética de degradación considerando las etapas de adsorción del contaminante sobre la superficie del catalizador y la reacción superficial entre las especies adsorbidas.

La Figura 12 presenta la comparación entre los datos experimentales y las curvas simuladas mediante el modelo LHHW para cada una de las muestras de ZnO evaluadas. Como se observa, existe un alto grado de concordancia entre los resultados experimentales y las predicciones del modelo, lo que confirma la adecuación del mismo para describir el proceso fotocatalítico.

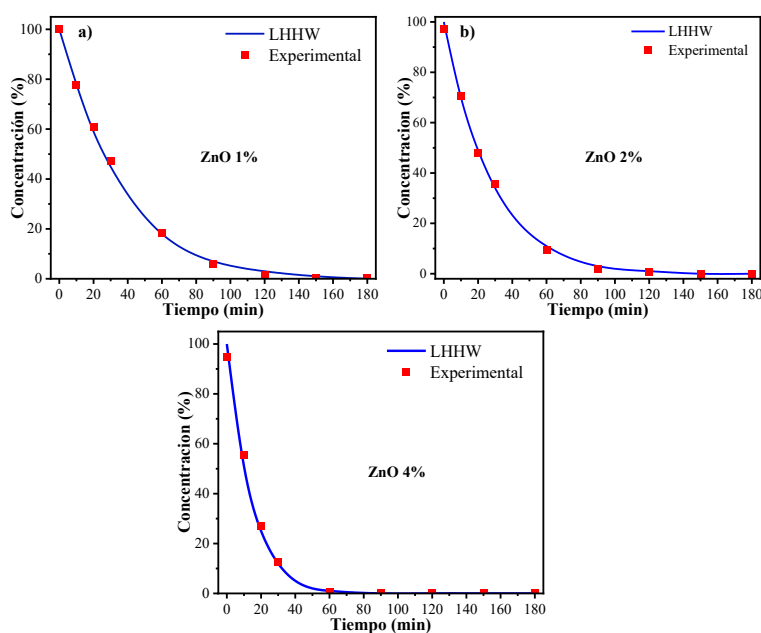


Figura 12. Comparación de degradaciones modeladas con LHHW, a) PL_ZnO 1%; b) PL_ZnO 2% y PL_ZnO 4%.

Los resultados indican que los valores de la función objetivo (F_{obj}) fueron notablemente bajos, lo cual refleja una excelente coincidencia entre los valores experimentales y los simulados por el modelo. Asimismo, los valores de R^2 superiores a 0.98 corroboran que el modelo describe adecuadamente la cinética de degradación del azul de metileno para todas las muestras analizadas.

Además, se observa una tendencia decreciente en F_{obj} al incrementar la concentración del extracto vegetal utilizado en la síntesis de ZnO, lo que concuerda con el aumento de la eficiencia fotocatalítica asociado a la disminución del tamaño de partícula y al incremento de la densidad de sitios activos sobre la superficie del catalizador.

El menor valor de F_{obj} indica que el modelo LHHW reproduce con mayor precisión la cinética experimental, lo cual refleja un comportamiento más regular y controlado del sistema catalítico. En otras palabras, cuando la superficie del ZnO presenta una mayor cantidad de sitios activos y una distribución más homogénea —como ocurre en la muestra sintetizada con 4 % de extracto—, la reacción sigue de manera más fiel la cinética propuesta, reduciendo las desviaciones entre los valores experimentales y calculados.

Por tanto, la disminución de F_{obj} no sólo representa un mejor ajuste numérico, sino que también es un indicador indirecto de una mayor eficiencia fotocatalítica, ya que la uniformidad y accesibilidad de los sitios activos favorecen una cinética más predecible y cercana al modelo teórico.

Tabla 1. Constantes cinéticas obtenidas del modelo LHHW para la degradación de azul de metileno.

Muestra ZnO	A	B	R^2	F_{obj}
ZnO 1%	0.042	0.118	0.987	0.0085
ZnO 2%	0.057	0.142	0.992	0.0059
ZnO 4%	0.093	0.165	0.996	0.0027

Los parámetros cinéticos A y B representan la constante de velocidad aparente y la constante de adsorción del modelo LHHW, respectivamente. En este estudio, las unidades corresponden a A ($L\ mg^{-1}$) y B (min^{-1}), considerando que las concentraciones del colorante se expresaron en $mg\ L^{-1}$ y el tiempo en minutos.

El parámetro A refleja el efecto combinado de la velocidad de reacción superficial y la cantidad de sitios activos. Como se observa en la tabla, A aumenta significativamente al

incrementar la concentración del extracto vegetal, lo que se asocia con la disminución del tamaño de las nanopartículas y el incremento de sitios activos sobre la superficie del catalizador.

Por su parte, el parámetro B representa la afinidad de adsorción del contaminante sobre la superficie del catalizador. Los valores crecientes de B con el contenido de extracto de *Prosopis laevigata* sugieren que las modificaciones superficiales inducidas por los compuestos orgánicos del extracto favorecen la adsorción del azul de metileno, optimizando la etapa inicial del proceso catalítico.

Este comportamiento concuerda con la evidencia experimental y con reportes previos que destacan la influencia de la superficie modificada y del tamaño de partícula sobre la eficiencia fotocatalítica [56], [57], [58].

La muestra ZnO 4 %, con el mayor valor de A, exhibió la mayor tasa de degradación, alcanzando la remoción total del contaminante en solo 60 min.

En conjunto, los resultados validan la efectividad del método de síntesis verde y la pertinencia del modelo LHHW para describir la cinética del sistema, proporcionando parámetros cuantitativos útiles para la optimización y escalamiento del proceso fotocatalítico.

4.2.2. Modelo LHHW con desactivación catalítica

A continuación se presentan los resultados obtenidos del estudio de desactivación catalítica de las nanopartículas de ZnO al 1%, evaluadas en diferentes etapas de reutilización: Día 1, Día 10 y Día 15.

Se analizaron las conversiones experimentales para los días indicados, comparándolas con los valores predichos por el modelo de desactivación de sitios activos, el cual incorpora la pérdida progresiva de actividad a lo largo del tiempo.

Las gráficas mostradas en la Figura 13 presentan la comparación entre los datos experimentales y las simulaciones del modelo de desactivación para cada día de estudio. Los parámetros A (constante cinética del modelo LHHW), B (constante de adsorción) y β_0 (coeficiente de desactivación) se determinaron mediante un procedimiento de ajuste no lineal de los datos experimentales, los resultados de los valores obtenidos de las constantes cinéticas se muestran en la Tabla 2. Es importante aclarar que, aunque la ecuación de desactivación es lineal en su forma diferencial, el proceso global de ajuste del modelo combinado (LHHW + desactivación) implica una optimización no lineal debido a la interacción de múltiples parámetros y su impacto simultáneo en la cinética.

Tabla 2. Valores de constantes cinéticas.

	A	B	beta0
Dia uno	933708237.0	508265655.0	-3.56270313E-05
Dia cinco	248871210.0	276074127.0	9.9255613E-06
Dia quince	20017934.8	59240699.1	1.04631249E-05

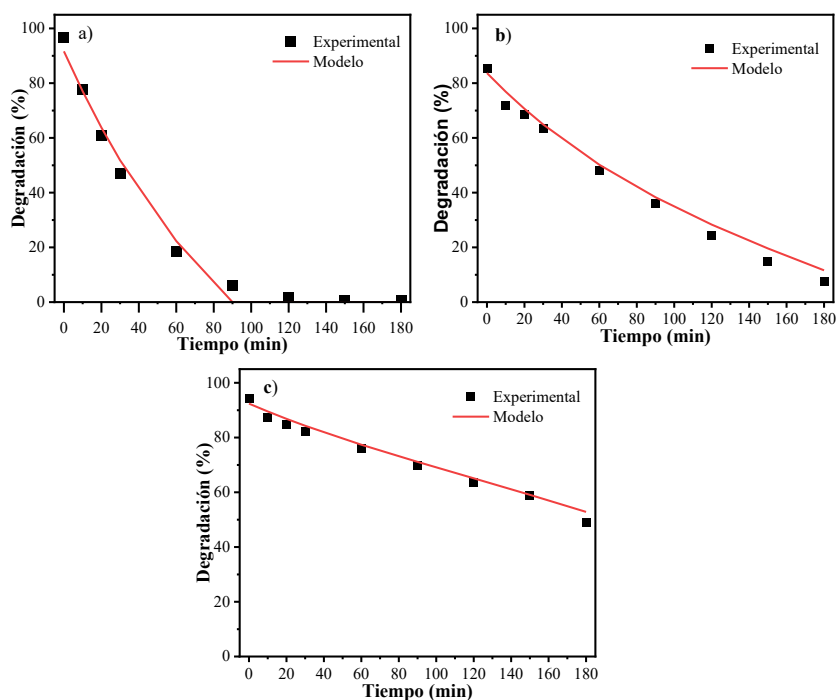


Figura 13. Gráficas de desactivación catalítica, a) Dia uno; b) Dia cinco; c) Dia quince.

Los principales hallazgos son los siguientes:

- Día 1: La conversión inicial es elevada, observándose solo una ligera pérdida de eficiencia durante los primeros 30 minutos de reacción. La desactivación es prácticamente mínima, lo que indica que el catalizador conserva la mayor parte de su actividad original. El modelo describe adecuadamente la disminución gradual de la conversión, reflejando con precisión el comportamiento observado.
- Día 10: Se evidencia una reducción más pronunciada en la conversión global, especialmente en los tiempos iniciales de la reacción. Este comportamiento indica un inicio claro del proceso de desactivación catalítica, con una disminución significativa de la eficiencia del catalizador. A pesar de este efecto, el modelo ajusta correctamente la curva experimental, capturando la dinámica asociada a la pérdida de actividad.
- Día 15: La desactivación es severa, con una conversión mucho menor en comparación con los días anteriores. La pérdida de efectividad catalítica es evidente, lo que sugiere un agotamiento considerable de los sitios activos en la superficie del catalizador. No obstante, el modelo predice con precisión el comportamiento experimental incluso en condiciones de alta desactivación.

Los resultados indican una pérdida progresiva de la actividad catalítica conforme aumenta el tiempo de uso, fenómeno consistente con los procesos típicos de desactivación reportados para nanopartículas de ZnO, los cuales pueden deberse a la acumulación de contaminantes, bloqueo de sitios activos o modificaciones estructurales en el material.

El modelo desarrollado se demostró como una herramienta eficaz para predecir el desempeño catalítico bajo distintas condiciones de operación y reutilización. Este tipo de análisis es fundamental para optimizar el uso de catalizadores en procesos ambientales, ya que permite anticipar la vida útil de los materiales y diseñar estrategias de regeneración o reemplazo oportunas, asegurando así la sostenibilidad y eficiencia de los procesos fotocatalíticos.

4.3. Software desarrollado para modelado cinético

Con el propósito de facilitar el ajuste de los modelos cinéticos a los datos experimentales, se desarrolló un programa computacional en lenguaje C#, el cual cuenta con una interfaz gráfica amigable, intuitiva y orientada al usuario. Este software automatiza el proceso de ajuste numérico, minimizando errores y optimizando el análisis de datos experimentales.

Las principales funcionalidades del software son:

- Cargar o ingresar datos de tiempo y concentración
- Aplicar el modelo de primer orden o LHHW
- Calcular la función objetivo
- Obtener parámetros A y B por minimización de función objetivo
- Visualizar resultados gráficos comparativos entre los datos experimentales y las predicciones obtenidas con el modelo seleccionado, mostrando la evolución de la concentración (o conversión) del contaminante en función del tiempo.

La Figura 14 muestra la pantalla principal del software, donde se visualizan las opciones de carga de datos, selección de modelos y visualización de resultados.

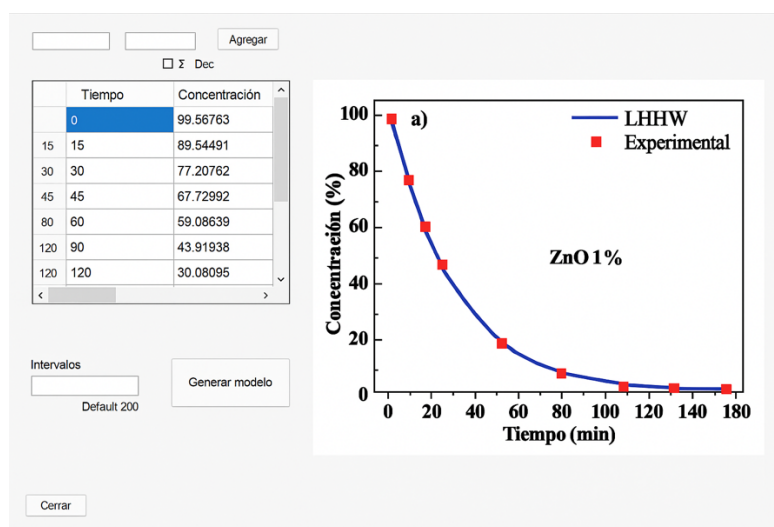


Figura 14. Pantalla principal de software.

Durante su validación, se observó una alta concordancia entre los resultados obtenidos mediante el programa y los cálculos teóricos esperados, lo que confirma la confiabilidad y precisión de los algoritmos implementados.

La automatización del ajuste numérico y la generación de resultados gráficos representa una ventaja significativa en el análisis de sistemas fotocatalíticos, reduciendo el tiempo requerido y aumentando la precisión del proceso.

Además, el programa constituye una plataforma escalable que puede extenderse en futuras investigaciones para incorporar nuevos modelos cinéticos, otros tipos de contaminantes o condiciones experimentales adicionales, lo que lo convierte en una herramienta versátil para el modelado de procesos de degradación de contaminantes en sistemas ambientales.

CAPÍTULO V

CONCLUSIONES Y TRABAJOS FUTUROS

CAPÍTULO V: CONCLUSIONES Y TRABAJOS FUTUROS

5.1. Conclusiones

En este trabajo se logró desarrollar un método de síntesis verde, económico y eficiente para la obtención de nanopartículas de óxido de zinc (ZnO) utilizando extracto de *Prosopis laevigata* como agente reductor y estabilizante. Los resultados experimentales confirmaron que el extracto vegetal no solo facilita la síntesis, sino que también contribuye a modificar las propiedades estructurales y morfológicas del ZnO, en particular al reducir el tamaño de las nanopartículas y mejorar su dispersión.

El análisis de las muestras mostró que al aumentar la concentración del extracto de *Prosopis laevigata*, disminuye el tamaño promedio de las nanopartículas, lo que se traduce en un incremento de la superficie activa disponible. Este efecto se reflejó en la mayor eficiencia fotocatalítica observada en la degradación del azul de metileno, logrando la remoción total del contaminante en menores tiempos de reacción para las muestras con mayor concentración de extracto.

Además, se implementó un modelo cinético basado en el enfoque Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson (LHHW), que permitió describir adecuadamente las etapas de adsorción y reacción superficial en el proceso de degradación. Los parámetros cinéticos obtenidos a partir del ajuste de los datos experimentales indicaron que tanto la constante de velocidad aparente como la constante de adsorción aumentan al incrementar el contenido del extracto vegetal, lo que valida la influencia positiva de la síntesis verde sobre la actividad fotocatalítica.

Como parte de las aportaciones de este trabajo, se desarrolló un software en lenguaje C# con una interfaz gráfica amigable, que permite ajustar los modelos cinéticos, calcular los parámetros de interés y visualizar los resultados de manera automatizada. El programa demostró ser una herramienta eficiente y precisa, reduciendo significativamente el tiempo requerido para el análisis de datos y facilitando la interpretación de los resultados.

Asimismo, se evaluó la desactivación catalítica de las nanopartículas a lo largo de ciclos de reutilización, observándose una pérdida progresiva de actividad que fue modelada matemáticamente mediante un factor de desactivación de primer orden. El modelo predijo de manera satisfactoria el comportamiento experimental, lo que permite anticipar la vida útil del catalizador y planificar estrategias de regeneración.

En síntesis, este trabajo integra la síntesis verde de nanomateriales, la modelación cinética avanzada y la simulación computacional en una herramienta práctica para el diseño de procesos fotocatalíticos sostenibles.

5.2. Trabajo futuro

Los resultados obtenidos en este trabajo abren la oportunidad de investigaciones futuras que exploren:

- La optimización de las condiciones de síntesis, evaluando diferentes concentraciones, tiempos de reacción y parámetros térmicos para maximizar la eficiencia del ZnO.
- La aplicación de las nanopartículas sintetizadas en la degradación de otros contaminantes orgánicos y emergentes, como fármacos, pesticidas o compuestos persistentes.
- La extensión del software desarrollado, incorporando modelos cinéticos adicionales, análisis de procesos de desactivación más complejos y simulaciones en condiciones industriales.
- La integración de técnicas avanzadas de caracterización, como XPS o Raman, que permitan estudiar en mayor detalle la composición superficial y los mecanismos de interacción catalítica.
- El escalamiento de los procesos de síntesis y aplicación, con miras a la implementación de estas nanopartículas en sistemas de tratamiento de aguas a nivel industrial.

Los resultados de esta investigación demuestran el potencial de las nanopartículas de ZnO sintetizadas por métodos verdes como alternativa sostenible y eficaz para la remediación de aguas contaminadas, contribuyendo al desarrollo de tecnologías ambientalmente amigables. Asimismo, la integración de herramientas de modelado y simulación permitió describir con mayor precisión la cinética de degradación, optimizar parámetros clave del proceso y validar la utilidad del software desarrollado como apoyo en el análisis y predicción del comportamiento fotocatalítico.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] X. Cui *et al.*, «Greatly enhanced photocatalytic degradation of organic pollutants by TiO₂ nanoparticles through efficiently harvesting mechanical energy», *Sep. Purif. Technol.*, vol. 289, p. 120814, may 2022, doi: 10.1016/j.seppur.2022.120814.
- [2] A. M. Aljeboree *et al.*, «Synthesis of a new nanocomposite with the core TiO₂/hydrogel: Brilliant green dye adsorption, isotherms, kinetics, and DFT studies», *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 109, pp. 475-485, may 2022, doi: 10.1016/j.jiec.2022.02.031.
- [3] R. Bhagwansingh, S. Jamble, y R. Kale, «A review on TiO₂/SnO₂ heterostructures as a photocatalyst for the degradation of dyes and organic pollutants», *J. Environ. Manage.*, vol. 307, p. 114533, abr. 2022, doi: 10.1016/j.jenvman.2022.114533.
- [4] S. Kumar, C. Tewari, N. G. Sahoo, y L. Philip, «Mechanistic insights into photocatalyzed persulfate treatment for simultaneous degradation of cationic and anionic dye in multicomponent mixture using plastic waste-derived carbon», *J. Hazard. Mater.*, vol. 435, p. 128956, ago. 2022, doi: 10.1016/j.jhazmat.2022.128956.
- [5] S. Rajendrachari, P. Taslimi, A. C. Karaoglanli, O. Uzun, E. Alp, y G. K. Jayaprakash, «Photocatalytic degradation of Rhodamine B (RhB) dye in waste water and enzymatic inhibition study using cauliflower shaped ZnO nanoparticles synthesized by a novel One-pot green synthesis method», *Arab. J. Chem.*, vol. 14, n.º 6, p. 103180, jun. 2021, doi: 10.1016/j.arabjc.2021.103180.
- [6] R. Yadav, T. S. Chundawat, P. Rawat, G. Rao, y D. Vaya, «Photocatalytic degradation of malachite green dye by ZnO and ZnO-β-cyclodextrin nanocomposite», *Bull. Mater. Sci.*, vol. 44, dic. 2021, doi: 10.1007/s12034-021-02533-z.
- [7] E. R. Silva-Osuna, A. R. Vilchis-Nestor, R. C. Villarreal-Sanchez, A. Castro-Beltran, y P. A. Luque, «Study of the optical properties of TiO₂ semiconductor nanoparticles synthesized using *Salvia rosmarinus* and its effect on photocatalytic activity», *Opt. Mater.*, vol. 124, p. 112039, feb. 2022, doi: 10.1016/j.optmat.2022.112039.
- [8] I. Ahmad *et al.*, «ZnO and Ni-doped ZnO photocatalysts: Synthesis, characterization and improved visible light driven photocatalytic degradation of methylene blue», *Inorganica Chim. Acta*, vol. 543, p. 121167, dic. 2022, doi: 10.1016/j.ica.2022.121167.
- [9] S. Sasi *et al.*, «Green synthesis of ZnO nanoparticles with enhanced photocatalytic and antibacterial activity», *J. Alloys Compd.*, vol. 924, p. 166431, nov. 2022, doi: 10.1016/j.jallcom.2022.166431.
- [10] P. A. Luque-Morales *et al.*, «ZnO Semiconductor Nanoparticles and Their Application in Photocatalytic Degradation of Various Organic Dyes», *Materials*, vol. 14, n.º 24, Art. n.º 24, ene. 2021, doi: 10.3390/ma14247537.
- [11] C. A. Soto-Robles *et al.*, «Biosynthesis, characterization and photocatalytic activity of ZnO nanoparticles using extracts of *Justicia spicigera* for the degradation of methylene blue», *J. Mol. Struct.*, vol. 1225, p. 129101, feb. 2021, doi: 10.1016/j.molstruc.2020.129101.
- [12] N. Bhattacharjee, I. Som, R. Saha, y S. Mondal, «A critical review on novel eco-friendly green approach to synthesize zinc oxide nanoparticles for photocatalytic degradation of water pollutants», *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, vol. 104, n.º 3, pp. 489-516, feb. 2024, doi: 10.1080/03067319.2021.2022130.
- [13] M. Yang *et al.*, «Peroxymonosulfate activation by microplastics coagulated sludge-derived iron-carbon composite for effective degradation of tetracycline hydrochloride:

- Performance and mechanism», *Chem. Eng. J.*, vol. 479, p. 147882, ene. 2024, doi: 10.1016/j.cej.2023.147882.
- [14] Y. Feng *et al.*, «Research progress of graphene oxide-based magnetic composites in adsorption and photocatalytic degradation of pollutants: A review», *Mater. Res. Bull.*, vol. 162, p. 112207, jun. 2023, doi: 10.1016/j.materresbull.2023.112207.
- [15] G. Kuchtová, J. Chýlková, J. Váňa, M. Vojs, y L. Dušek, «Electro-oxidative decolorization and treatment of model wastewater containing Acid Blue 80 on boron doped diamond and platinum anodes», *J. Electroanal. Chem.*, vol. 863, p. 114036, abr. 2020, doi: 10.1016/j.jelechem.2020.114036.
- [16] «Electrochemical Synthesis of Carbon Nanodots Directly from Alcohols - Deng - 2014 - Chemistry – A European Journal - Wiley Online Library». Accedido: 15 de octubre de 2024. [En línea]. Disponible en: <https://chemistry-europe.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/chem.201304869>
- [17] «Highly efficient photocatalysis-Fenton degradation of antibiotics and phenol over sulfidated FeOCl under natural sunlight illumination - ScienceDirect». Accedido: 15 de octubre de 2024. [En línea]. Disponible en: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2214714424015022>
- [18] S. Tian *et al.*, «Applications of solar-driven interfacial evaporation-coupled photocatalysis in water treatment: A mini review», *Desalination*, vol. 592, p. 118159, dic. 2024, doi: 10.1016/j.desal.2024.118159.
- [19] A. A. Alharbi *et al.*, «Degradation of Methyl Red (MR) dye via fabricated Y2O3–MgO/g-C3N4 nanostructures: Modification of band gap and photocatalysis under visible light», *Opt. Mater.*, vol. 152, p. 115443, jun. 2024, doi: 10.1016/j.optmat.2024.115443.
- [20] «Efficient photocatalysis of Zn1-2xEuxDyO nanoparticles towards the degradation of hazardous Rhodamine B dye - ScienceDirect». Accedido: 15 de octubre de 2024. [En línea]. Disponible en: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1387700323014156>
- [21] P. Nuengmatcha, A. Kuyyogsuy, P. Porrawatkul, R. Pimsen, S. Chanthai, y P. Nuengmatcha, «Efficient degradation of dye pollutants in wastewater via photocatalysis using a magnetic zinc oxide/graphene/iron oxide-based catalyst», *Water Sci. Eng.*, vol. 16, n.º 3, pp. 243-251, sep. 2023, doi: 10.1016/j.wse.2023.01.004.
- [22] N. H. Shah *et al.*, «“Optimizing solar-driven dye degradation: Ag6Si2O7/WSe2 nanocomposites via S-scheme photocatalysis”», *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, vol. 163, p. 105640, oct. 2024, doi: 10.1016/j.jtice.2024.105640.
- [23] Y. Wu, P. Gao, Y. Li, Z. Yang, K. Wan, y X. Zhang, «Degradation of SF6 by dielectric barrier discharge cooperating with TiO2 photocatalysis: Insights into the reaction mechanism», *Appl. Surf. Sci.*, vol. 660, p. 159957, jul. 2024, doi: 10.1016/j.apsusc.2024.159957.
- [24] S. de Quadros, D. C. Horst Pereira Metz, y L. M. Zimmermann, «Efficient degradation of cationic dyes by ZnO and ZnO–Fe(III) quantum dots under natural sunlight and UV light», *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 181, p. 111464, oct. 2023, doi: 10.1016/j.jpcs.2023.111464.
- [25] S. L. Ezung *et al.*, «Photocatalytic degradation of chlorpyrifos using Fe-doped ZnO/activated carbon nanocomposite», *J. Mol. Struct.*, vol. 1319, p. 139434, ene. 2025, doi: 10.1016/j.molstruc.2024.139434.

- [26] «Cu-doped ZnO/Ag/CuO heterostructure: superior photocatalysis and charge transfer», *RSC Adv.*, vol. 14, n.º 41, pp. 29763-29773, sep. 2024, doi: 10.1039/d4ra05989a.
- [27] «Full article: Photocatalytic degradation of some dyes under solar light irradiation using ZnO nanoparticles synthesized from Rosmarinus officinalis extract». Accedido: 31 de octubre de 2024. [En línea]. Disponible en: <https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/17518253.2022.2089059>
- [28] «Green synthesis of Cu-doped ZnO nanoparticles and its application for the photocatalytic degradation of hazardous organic pollutants - ScienceDirect». Accedido: 31 de octubre de 2024. [En línea]. Disponible en: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0045653521025534>
- [29] D. Dodoo-Arhin, T. Asiedu, B. Agyei-Tuffour, E. Nyankson, D. Obada, y J. M. Mwabora, «Photocatalytic degradation of Rhodamine dyes using zinc oxide nanoparticles», *Mater. Today Proc.*, vol. 38, pp. 809-815, ene. 2021, doi: 10.1016/j.matpr.2020.04.597.
- [30] M. Shabaani, S. Rahaiee, M. Zare, y S. M. Jafari, «Green synthesis of ZnO nanoparticles using loquat seed extract; Biological functions and photocatalytic degradation properties», *LWT*, vol. 134, p. 110133, dic. 2020, doi: 10.1016/j.lwt.2020.110133.
- [31] A. Falih, N. M. Ahmed, y M. Rashid, «Green synthesis of zinc oxide nanoparticles by fresh and dry alhagi plant», *Mater. Today Proc.*, vol. 49, pp. 3624-3629, ene. 2022, doi: 10.1016/j.matpr.2021.08.201.
- [32] V. V. Gawade, N. L. Gavade, H. M. Shinde, S. B. Babar, A. N. Kadam, y K. M. Garadkar, «Green synthesis of ZnO nanoparticles by using Calotropis procera leaves for the photodegradation of methyl orange», *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 28, n.º 18, pp. 14033-14039, sep. 2017, doi: 10.1007/s10854-017-7254-2.
- [33] A. Mills y S. Le Hunte, «An overview of semiconductor photocatalysis», *J. Photochem. Photobiol. Chem.*, vol. 108, n.º 1, pp. 1-35, jul. 1997, doi: 10.1016/S1010-6030(97)00118-4.
- [34] N. Daneshvar, D. Salari, y A. R. Khataee, «Photocatalytic degradation of azo dye acid red 14 in water on ZnO as an alternative catalyst to TiO₂», *J. Photochem. Photobiol. Chem.*, vol. 162, n.º 2, pp. 317-322, mar. 2004, doi: 10.1016/S1010-6030(03)00378-2.
- [35] M. A. Behnajady, N. Modirshahla, y R. Hamzavi, «Kinetic study on photocatalytic degradation of C.I. Acid Yellow 23 by ZnO photocatalyst», *J. Hazard. Mater.*, vol. 133, n.º 1, pp. 226-232, may 2006, doi: 10.1016/j.jhazmat.2005.10.022.
- [36] J.-M. Herrmann, «Heterogeneous photocatalysis: state of the art and present applications In honor of Pr. R.L. Burwell Jr. (1912–2003), Former Head of Ipatieff Laboratories, Northwestern University, Evanston (Ill).», *Top. Catal.*, vol. 34, n.º 1, pp. 49-65, may 2005, doi: 10.1007/s11244-005-3788-2.
- [37] I. K. Konstantinou y T. A. Albanis, «TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations: A review», *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 49, n.º 1, pp. 1-14, abr. 2004, doi: 10.1016/j.apcatb.2003.11.010.
- [38] U. I. Gaya y A. H. Abdullah, «Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems», *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.*, vol. 9, n.º 1, pp. 1-12, mar. 2008, doi: 10.1016/j.jphotochemrev.2007.12.003.
- [39] M. Anne. Fox y M. T. Dulay, «Heterogeneous photocatalysis», *Chem. Rev.*, vol. 93, n.º 1, pp. 341-357, ene. 1993, doi: 10.1021/cr00017a016.

- [40] A. Houas, H. Lachheb, M. Ksibi, E. Elaloui, C. Guillard, y J.-M. Herrmann, «Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water», p. 13, 2001.
- [41] X. Chen y S. S. Mao, «Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications, and Applications», *Chem. Rev.*, vol. 107, n.º 7, pp. 2891-2959, jul. 2007, doi: 10.1021/cr0500535.
- [42] O. Hougen y K. Watson, «Chemical Process Principles - Part 3 : Kinetic and Catalysis», 1947. Accedido: 4 de noviembre de 2024. [En línea]. Disponible en: <https://www.semanticscholar.org/paper/Chemical-Process-Principles-Part-3-%3A-Kinetic-and-Hougen-Watson/57a544df81826309c7b9110759844a30b851384a>
- [43] S. Chakrabarti y B. K. Dutta, «Photocatalytic degradation of model textile dyes in wastewater using ZnO as semiconductor catalyst», *J. Hazard. Mater.*, vol. 112, n.º 3, pp. 269-278, ago. 2004, doi: 10.1016/j.jhazmat.2004.05.013.
- [44] H. S. Fogler, *Elements of chemical reaction engineering*, Fifth edition. en Prentice-Hall international series in the physical and chemical engineering sciences. Boston Columbus Indianapolis: Prentice-Hall, Pearson, 2016.
- [45] N. Guettaï y H. Ait Amar, «Photocatalytic oxidation of methyl orange in presence of titanium dioxide in aqueous suspension. Part II: kinetics study», *Desalination*, vol. 185, n.º 1-3, pp. 439-448, nov. 2005, doi: 10.1016/j.desal.2005.04.049.
- [46] M. N. Alharthi, I. Ismail, S. Bellucci, y M. A. Salam, «Green synthesis of zinc oxide nanoparticles by *Ziziphus jujuba* leaves extract: Environmental application, kinetic and thermodynamic studies», *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 158, p. 110237, nov. 2021, doi: 10.1016/j.jpcs.2021.110237.
- [47] M. A. Abomuti, E. Y. Danish, A. Firoz, N. Hasan, y M. A. Malik, «Green Synthesis of Zinc Oxide Nanoparticles Using *Salvia officinalis* Leaf Extract and Their Photocatalytic and Antifungal Activities», *Biology*, vol. 10, n.º 11, Art. n.º 11, nov. 2021, doi: 10.3390/biology10111075.
- [48] A. S. Abdelbaky, T. A. Abd El-Mageed, A. O. Babalghith, S. Selim, y A. M. H. A. Mohamed, «Green Synthesis and Characterization of ZnO Nanoparticles Using *Pelargonium odoratissimum* (L.) Aqueous Leaf Extract and Their Antioxidant, Antibacterial and Anti-inflammatory Activities», *Antioxidants*, vol. 11, n.º 8, Art. n.º 8, ago. 2022, doi: 10.3390/antiox11081444.
- [49] S. M. Mahdi Ismail, S. M. Ahmed, A. F. Abdulrahman, y M. A. AlMessiere, «Characterization of green synthesized of ZnO nanoparticles by using *pinus brutia* leaves extracts», *J. Mol. Struct.*, vol. 1280, p. 135063, may 2023, doi: 10.1016/j.molstruc.2023.135063.
- [50] «3D-ZnO Superstructure Decorated with Carbon-Based Material for Efficient Photoelectrochemical Water-Splitting under Visible-Light Irradiation». Accedido: 31 de octubre de 2024. [En línea]. Disponible en: <https://www.mdpi.com/2079-4991/13/8/1380>
- [51] L. Yang *et al.*, «Preparation and characterization of PVA/arginine chitosan/ZnO NPs composite films», *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 226, pp. 184-193, ene. 2023, doi: 10.1016/j.ijbiomac.2022.12.020.
- [52] S. K. Tammina, B. K. Mandal, S. Ranjan, y N. Dasgupta, «Cytotoxicity study of *Piper nigrum* seed mediated synthesized SnO₂ nanoparticles towards colorectal (HCT116) and lung cancer (A549) cell lines», *J. Photochem. Photobiol. B*, vol. 166, pp. 158-168, ene. 2017, doi: 10.1016/j.jphotobiol.2016.11.017.

- [53] S. M. Sajjadi y G. Hossinzadeh, «Textile dyes removing from the wastewater by green synthesized Cu-doped ZnO photocatalysts under the simulated sunlight illumination», *Ceram. Int.*, vol. 50, n.º 19, Part B, pp. 36271-36285, oct. 2024, doi: 10.1016/j.ceramint.2024.07.011.
- [54] R. C. Pawar, J. S. Shaikh, N. L. Tarwal, M. M. Karanjkar, y P. S. Patil, «Surfactant mediated growth of ZnO nanostructures and their dye sensitized solar cell properties», *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 23, n.º 2, pp. 349-355, feb. 2012, doi: 10.1007/s10854-011-0385-y.
- [55] S. Donga y S. Chanda, «Caesalpinia crista Seeds Mediated Green Synthesis of Zinc Oxide Nanoparticles for Antibacterial, Antioxidant, and Anticancer Activities», *BioNanoScience*, vol. 12, n.º 2, pp. 451-462, jun. 2022, doi: 10.1007/s12668-022-00952-8.
- [56] L. Motelica *et al.*, «Antibacterial Activity of Solvothermal Obtained ZnO Nanoparticles with Different Morphology and Photocatalytic Activity against a Dye Mixture: Methylene Blue, Rhodamine B and Methyl Orange», *Int. J. Mol. Sci.*, vol. 24, n.º 6, Art. n.º 6, ene. 2023, doi: 10.3390/ijms24065677.
- [57] «Influence of the Alcohols on the ZnO Synthesis and Its Properties: The Photocatalytic and Antimicrobial Activities». Accedido: 31 de octubre de 2024. [En línea]. Disponible en: <https://www.mdpi.com/1999-4923/14/12/2842>
- [58] «Revealing the Dependency of Dye Adsorption and Photocatalytic Activity of ZnO Nanoparticles on Their Morphology and Defect States». Accedido: 31 de octubre de 2024. [En línea]. Disponible en: <https://www.mdpi.com/2079-4991/13/13/1998>
- [59] A. Singh, V. Goyal, J. Singh, y M. Rawat, «Structural, morphological, optical and photocatalytic properties of green synthesized TiO₂ NPs», *Curr. Res. Green Sustain. Chem.*, vol. 3, p. 100033, jun. 2020, doi: 10.1016/j.crgsc.2020.100033.
- [60] K. Sahu, S. kuriakose, J. Singh, B. Satpati, y S. Mohapatra, «Facile synthesis of ZnO nanoplates and nanoparticle aggregates for highly efficient photocatalytic degradation of organic dyes», *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 121, pp. 186-195, oct. 2018, doi: 10.1016/j.jpcs.2018.04.023.