



**Universidad Autónoma de Baja California**  
FACULTAD DE INGENIERÍA, ARQUITECTURA Y DISEÑO  
Maestría y Doctorado en Ciencias e Ingeniería

**BIOSÍNTESIS Y MODELADO DE MATERIALES PARA LA  
DEGRADACIÓN DE COLORANTES INDUSTRIALES**

**T E S I S**

**QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE  
MAESTRO EN INGENIERÍA**

PRESENTA

**Ing. Mizael Luque Morales**

TUTOR

Dr. Rubén César Villarreal Sánchez

Ensenada, Baja California, México.

# UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE BAJA CALIFORNIA

FACULTAD DE INGENIERÍA, ARQUITECTURA Y DISEÑO

## BIOSÍNTESIS Y MODELADO DE MATERIALES PARA LA DEGRADACIÓN DE COLORANTES INDUSTRIALES

### TESIS

Que para obtener el grado de MAESTRO EN INGENIERÍA presenta:

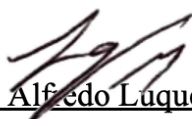
**Mizael Luque Morales**

Aprobada por:



Dr. Rubén Cesar Villarreal Sánchez

Director de tesis



Dr. Priscy Alfredo Luque Morales

Codirector de tesis



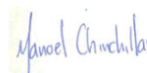
Dr. Gerardo Salvador Romo Cárdenas

Miembro del comité



Dra. Claudia Mariana Gómez Gutiérrez

Miembro del comité



Dr. Manuel de Jesús Chinchillas

Chinchillas

Miembro del comité

Ensenada, Baja California, México. Junio, 2021.

## *Dedicatoria*

*A mi familia y a Flor Ríos.*

## *Agradecimientos*

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el apoyo recibido durante estos años, para llevar a cabo mis estudios de Maestría dentro del programa de Maestría y Doctorado en Ciencias e Ingeniería (MyDCI), lo que permitió la realización de este trabajo de tesis.

Al programa MyDCI de UABC, por darme la oportunidad de desarrollarme en su programa de maestría, así como a los profesores por sus enseñanzas, paciencia y dedicación.

A mi asesor, el Dr. Rubén Cesar Villarreal Sánchez por guiarme durante este tiempo, compartir de su experiencia y aconsejarme en los momentos necesarios.

Al comité que me acompañó durante este trayecto. Dr. Rubén Cesar Villarreal Sánchez, Dr. Priscey Alfredo Luque Morales, Dr. Gerardo Salvador Romo Cárdenas, Dra. Claudia Mariana Gómez Gutiérrez y Dr. Manuel de Jesús Chinchillas Chinchillas. Agradezco su tiempo, apoyo y lecciones que me brindaron.

## ÍNDICE TEMÁTICO

Dedicatoria .....	III
Agradecimientos .....	IV
ÍNDICE TEMÁTICO.....	V
ÍNDICE DE FIGURAS.....	VII
ÍNDICE DE TABLAS .....	VIII
CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN .....	2
1.1. Contaminación del agua.....	2
1.2. Colorantes .....	3
1.3. Tratamientos del agua .....	4
1.4. Fotocatálisis.....	5
1.5. Óxido de zinc .....	7
1.6. Caracterización de materiales.....	7
1.7. Modelos matemáticos para describir la catálisis heterogénea.....	9
1.8. Hipótesis.....	11
1.9. Objetivos .....	11
CAPÍTULO II. DESARROLLO EXPERIMENTAL .....	14
2.1. Biosíntesis de nanopartículas de ZnO .....	14
2.2. Degradación de colorantes en laboratorio.....	15
2.3. Caracterización.....	16
CAPÍTULO III. DESARROLLO DEL MODELO.....	20
3.1. Modelos cinéticos de degradación .....	20
3.2. Modelo Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson (LHHW).....	21
3.3. Modelo de Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson (LHHW) de primer orden 24	
3.4. Comprobación de modelo Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson (LHHW) con datos experimentales .....	26
CAPÍTULO IV. RESULTADOS Y DISCUSIONES .....	31
4.1. Espectroscopia Infrarrojo por Transformada de Fourier.....	31
4.2. Microscopía electrónica de barrido .....	32
4.3. Microscopía electrónica de transmisión.....	33
4.4. Difracción de rayos X (XRD) .....	34
4.5. Determinación de banda energética prohibida .....	35
4.6. Actividad fotocatalítica .....	37
4.7. Modelo Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson (LHHW) de primer orden	38

4.8. Modelo Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson (LHHW).....	42
CONCLUSIONES .....	50
BIBLIOGRAFÍA.....	52

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 4. Proceso de fotocatalisis heterogénea. ....	6
Figura 5. Elaboración de colorante azul de metileno, agregando colorante en polvo.....	15
Figura 6. Etapa de adsorción, en esta etapa de adsorción que vemos en la imagen se describe como las moléculas del colorante se están adhiriendo a la superficie del catalizador en los sitios activos que tiene disponibles. ....	20
Figura 7 Etapa de reacción. Etapa de reacción. En la ilustración se representa como las moléculas del colorante se desorben de los sitios activos del catalizador. ....	21
Figura 8. Ejemplo de catalizador con un sitio activo disponible para adsorción de una molécula de colorante.....	22
Figura 9. Estudio FTIR de árbol de Peumus boldus. ....	31
Figura 10. Micrografía de SEM de nanopartículas ZnO.....	32
Figura 11. Morfología de nanopartículas de ZnO a través de HRTEM.....	33
Figura 12. XRD de las muestras de las nanopartículas de ZnO.....	35
Figura 13. Espectro de absorción de nanopartículas de ZnO.....	36
Figura 14. Determinación de la banda prohibida. ....	37
Figura 15. Espectros de absorbancia de azul de metileno en presencia de ZnO.....	38
Figura 16. Pantalla principal o inicio del software desarrollado.....	39
Figura 17. Alimentación de datos pegados directamente (ctrl + v). ....	39
Figura 18. Grafica de puntos de degradación.....	39
Figura 19. Graficación de regresión lineal junto con puntos de degradación. ....	40
Figura 20. Grafica del modelo con los puntos de degradación reales del experimento..	40
Figura 21. Resultados modelo a primer orden. ....	42
Figura 22. Consola de inicio para modelo LHHW.....	43
Figura 23. Puntos experimentales obtenidos en laboratorio. ....	45
Figura 24. Puntos experimentales y grafica de primer orden.....	46
Figura 25. Grafica modelo LHHW. ....	47
Figura 26. Grafica Modelo LHHW y primer orden. ....	48

## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1	Tabla de degradación obtenida a partir de la muestra obtenida en laboratorio..	26
Tabla 2.	Resultados de degradación para la muestra. ....	44
Tabla 3.	Valores de constantes cinéticas para la muestra. ....	48
Tabla 4.	Resultados de función objetivo para la muestra.....	49

*CAPÍTULO I*

**INTRODUCCIÓN**

## CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN

### 1.1. Contaminación del agua

La mayoría de las personas en algún momento hemos dado por sentado la presencia del agua en nuestras actividades cotidianas, ya sea para la preparación de alimentos, la higiene o simplemente para regar las plantas. Pero no es hasta que carecemos de ella temporalmente que razonamos en la necesidad que tenemos de contar con disponibilidad del agua en nuestras vidas, y no es para menos ya que estamos rodeados de actividades básicas donde se involucra el uso de este recurso natural. No solo ocupamos del agua en nuestra vida cotidiana, sino también es uno de los recursos naturales más abundantes en el planeta, ya que se encuentra presente en la mayoría de los organismos. A pesar de la abundancia de este recurso natural hoy en día es una realidad que tenemos una problemática con el agua, el acceso al agua con garantías sanitarias es un tema crucial en salud pública [1].

Estas garantías sanitarias son amenazadas por la contaminación, donde se conocen diversos tipos de contaminación que pudiéramos mencionar, como la contaminación del suelo, que afecta directamente en la calidad del mismo, producida por la interacción del suelo con sustancias contaminantes. Así como la contaminación del aire donde los contaminantes son de distintos orígenes: los derivados de la combustión, procesos y agentes biológicos, gases y compuestos orgánicos volátiles [2]. Y por último la contaminación del agua, que es contaminada por metales pesados, pesticidas, herbicidas, sintéticos, tintes, jabones, sales, productos farmacéuticos, productos de cuidado personal y colorantes [3].

Aunque el agua, como mencionamos al principio, es uno de los recursos naturales más abundantes en nuestro planeta, se ve amenazado por la contaminación del mismo recurso. La contaminación del agua es una de las principales causas de escasez de agua, ya que el

agua contaminada no tiene uso para los sectores doméstico y agrícola, sino que genera contaminación ambiental. El aumento de la población, el desarrollo económico, la urbanización, los cambios dinámicos en el estilo de vida, la actitud hacia el uso del agua y la rápida industrialización han aumentado la demanda de agua. Dentro de las principales fuentes de contaminación del agua resalta la actividad industrial, tal como la industria del papel, textil, químicos, etc. Las cuales descargan diariamente gran cantidad de contaminantes, mismos que contaminan cuerpos de agua circundantes. Estos contaminantes que desecha la industria pueden ser de origen orgánico como colorantes, pesticidas, fertilizantes, o inorgánicos como óxidos de metales, sales, etc., entre otros [4].

## **1.2. Colorantes**

Los colorantes hoy en día tienen diversos usos en la industria, tanto en la textil, tintes, como la de plásticos, entre otras. Dentro de estas destaca la textil, la cual su proceso químico aporta el 70% de la contaminación. Por ejemplo, es bien sabido que las fábricas de algodón consumen gran cantidad para sus procesos tales como desengrasado, blanqueo, mercerización, teñido, estampado, acabado y lavado. Muchos de los procesos químicos que se llevan a cabo en la industria textil, descargan grandes volúmenes de colorantes dentro de sus desechos, esto es debido a las tasas de fijación relativamente bajas, que varían entre el 60 y el 90% y la baja eficiencia de los procesos biológicos normalmente utilizados para el tratamiento de estos efluentes, ya que aproximadamente el 20% de los colorantes no fijados se descargan al medio ambiente [5], mismos que debido a su naturaleza afectan el ecosistema acuático, como el agotamiento del contenido de oxígeno disuelto o el asentamiento de sustancias suspendidas en condiciones

anaeróbicas [6]. Estos colorantes resultan difíciles de ver a simple vista en los efluentes, pero resultan muy dañinos para la salud [7].

### **1.3. Tratamientos del agua**

Eliminar los colorantes de las aguas residuales es una demanda fundamental para mantener nuestro medio ambiente seguro. Varios grupos de investigación han dedicado su esfuerzo a disminuir los contaminantes de las aguas residuales, buscando técnicas que permitan asegurar la calidad de esas aguas, ya sea eliminándolos o degradándolos a sustancias menos dañinas una vez aprovechados en la industria implicada, para no contribuir a la contaminación de nuestros ecosistemas [8]. Además, la liberación de contaminantes con color en aguas residuales vertidas en los ecosistemas es una fuente dramática de contaminación no estética, eutrofización y perturbaciones en la vida acuática. Lo anterior cobra importancia también, debido a que las normas ambientales internacionales se vuelven cada vez más estrictas (ISO 14001, Octubre de 1996) [9].

Podemos encontrar diversas técnicas para eliminar o degradar estos contaminantes de las aguas residuales, cada una con sus respectivas ventajas y desventajas dependiendo de su aplicación, entre las cuales podemos mencionar la adsorción [10], filtración [11], ozonización [12], entre otras.

Estas técnicas han dado buenos resultados ya que han reducido en gran manera la contaminación producida por los colorantes suspendidos en las aguas residuales. Sin embargo, a pesar de sus ventajas han presentado inconvenientes para la industria, como lo es el alto costo, la producción de subproductos, como lodos o productos secundarios y de especial importancia para la industria, el alto costo al escalar la técnica [13]. Esto ha

llevado a la necesidad de la búsqueda de nuevas metodologías que satisfagan en gran medida las necesidades de la industria.

#### **1.4. Fotocatálisis**

La fotocatálisis se ha presentado como una alternativa atractiva, limpia y eficiente para la eliminación de compuestos orgánicos, degradación de productos dañinos, contaminantes en el agua, entre otros [14]. Esta técnica ha resultado atractiva para la industria debido a las ventajas que presenta frente a las alternativas actuales, ya que no genera contaminación secundaria y tiene un bajo consumo de energía [15]. De acuerdo con los dos puntos anteriores, puede considerarse como una de las nuevas "tecnologías avanzadas de oxidación" para el tratamiento de purificación de aire y agua. Recientemente se han dedicado varios libros y reseñas a este problema. Una revisión reciente ha informado más de 1200 referencias sobre el tema [16].

La fotocatálisis heterogénea es una disciplina que incluye una gran variedad de reacciones: oxidaciones suaves o totales, deshidrogenación, transferencia de hidrógeno e intercambio isotópico deuterio-alcano, deposición de metales, desintoxicación del agua, eliminación de contaminantes gaseosos, etc. Según reportan Orellana-García, Miguel A. Álvarez y sus colaboradores, el proceso fotocatalítico se puede describir de la siguiente manera; primero se produce la activación electrónica del material semiconductor que constituye el catalizador; después de la irradiación a una longitud de onda adecuada, este material genera pares de electrones/huecos que son responsables de la formación de especies radicales que intervienen en la degradación del contaminante. Estos radicales se derivan tanto de reacciones de reducción como de oxidación según su promoción por el electrón o por el hueco positivo generado [17], lo que resulta en la reducción del contaminante como se ilustra en la Figura 1.

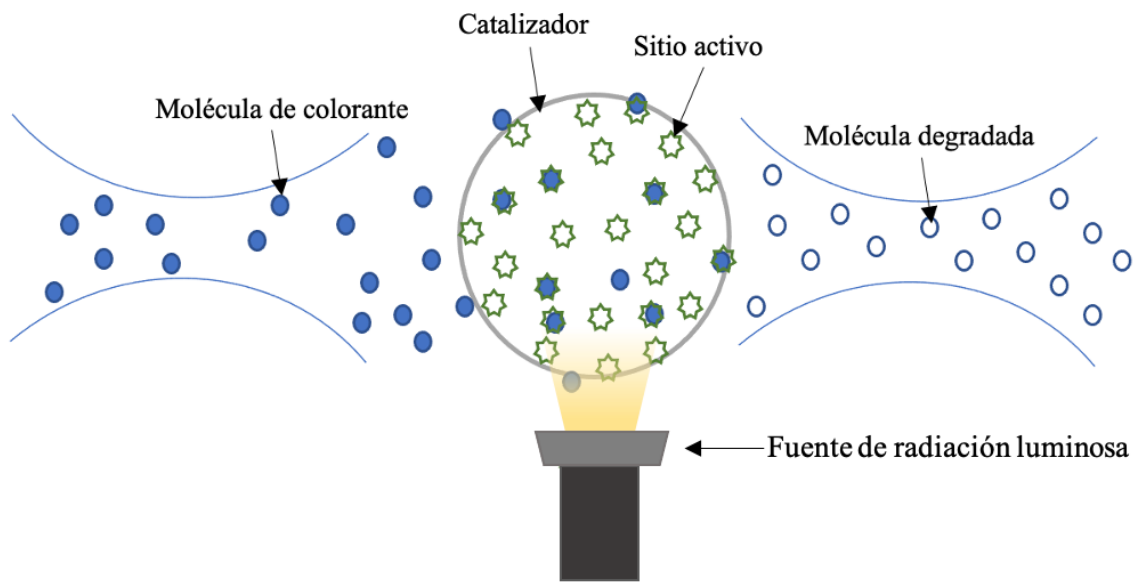


Figura 1. Proceso de fotocatalisis heterogénea.

De acuerdo con Subramanian Natarajan reporta que la degradación fotocatalítica de colorantes se ha llevado a cabo principalmente utilizando varios fotocatalizadores basados en semiconductores como:

- Óxido de hierro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 2.2 eV)
- Sulfuro de cadmio ( $\text{CdS}$ , 2.5 eV)
- Ilmenita ( $\text{FeTiO}_3$ , 2.8 eV)
- Óxido de vanadio ( $\text{V}_2\text{O}_5$ , 2.8 eV)
- Óxido de bismuto ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , 2.8 eV)
- Óxido de zinc ( $\text{ZnO}$ , 3.2 eV)
- Dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ , 3.2 eV)
- Titanato de estroncio ( $\text{SrTiO}_3$ , 3.4 eV)
- Sulfuro de zinc ( $\text{ZnS}$ , 3.6 eV)
- Óxido de estaño ( $\text{SnO}_2$ , 3.5 eV) [18]–[21].

## **1.5. Óxido de zinc**

Para llevar a cabo el proceso de fotocatalisis, se hace uso de las propiedades de los materiales semiconductores para que estos actúen como catalizador. Dentro de los cuales el óxido de zinc destaca por sus características antimicrobianas y su bajo costo de producción.

El óxido de zinc se prefiere sobre otros debido a las numerosas ventajas que tienen. Dentro de las cuales se puede mencionar que poseen un área superficial considerablemente alta, propiedades cristalinas, todo lo cual se suma para lograr excelentes propiedades fotocatalíticas debido a la energía de la banda prohibida, mismas que es de 3.37 eV, y una alta energía de enlace de excitones (60 meV) a temperatura ambiente [22]. La biocompatibilidad y la fabricación económica del óxido de zinc la han convertido en una opción adecuada para la degradación fotocatalítica de tintes.

En los últimos años debido a la alta demanda de materiales, se ha prestado especial atención a la morfología, ya que el ZnO puede formar diferentes nanoestructuras. Estabilidad térmica, resistencia a la irradiación y la flexibilidad para formar diferentes nanoestructuras son las ventajas que agilizan sus amplias aplicaciones potenciales en fotodetectores [23], dispositivos de ondas acústicas de superficie [24], nano láser ultravioleta [25], células solares [26], entre otras [27].

## **1.6. Caracterización de materiales**

La caracterización de los materiales es muy importante para la elaboración de los mismoS, ya que esta nos permite conocer detalles de los mismos, algunas de las mas funcionales en la actualidad son:

- FTIR

El principio básico de esta técnica se basa en la excitación de grupos moleculares por un haz de luz infrarroja (2.5 a 15  $\mu\text{m}$ ; equivalentes a número de onda comprendido entre 4000 a 650  $\text{cm}^{-1}$ ), que genera movimientos vibracionales en los enlaces de la molécula (Carr & Williams, 1997; Kowalskaa & Gajdab, 2012). Los movimientos vibracionales se distinguen por el tipo de desplazamiento generado en los enlaces, conociéndose como vibraciones de tensión o flexión. Las tensiones provocan un estiramiento o estrechamiento del enlace y las flexiones generan una deformación del enlace. Si el número de átomos que forman un enlace es de tres o más, los movimientos también pueden presentarse como simétricos y antisimétricos (Bonda et al., 2011; Gazi et al., 2005; Miller & Dumas, 2010). Los movimientos simétricos se caracterizan porque los enlaces se desplazan en direcciones contrarias y los movimientos antisimétricos se caracterizan por un movimiento en la misma dirección o sentido (Gazi et al., 2005; Miller & Dumas, 2010) [28].

- SEM

El principio básico de esta técnica se basa en que se genera un haz de electrones de alta energía (o electrones incidentes EI) y se usa un sistema de lentes para focalizar el haz y hacerlo incidir sobre una muestra, la cual generará, a su vez, electrones (llamados secundarios y retrodispersados con siglas SE y BSE, respectivamente) como respuesta al impacto electrónico, y dichos electrones que salen de la muestra son detectados mediante dispositivos Everhart-Thornley y SED (Solid State Detector) que registran cada uno la cantidad de electrones detectados y lo convierten en una señal digital que se interpreta como intensidad de color, para construir una “imagen” aunque no se usen fotones [29].

- XRD

Los rayos x se generan en el tubo, que es una ampolla al vacío que alberga al electrodo positivo (ánodo) y el negativo (cátodo). El cátodo contiene un filamento de tungsteno por donde viajan los electrones, producidos por una diferencia de potencial de 45,000 voltios, que chocan con el blanco de cobre (puede ser de Mo, Fe, Co, etc.). Los electrones que chocan con el blanco producen los rayos x de fondo que atraviesan por una ventana de berilio que, debido a su bajo número atómico, permite el paso de los rayos X [30].

- UV-VIS

El principio básico de la técnica de UV-VIS es la absorción de radiación de una frecuencia determinada en el rango de longitudes de onda de UV-VIS, realizada por una molécula para producir una transición de un nivel de baja energía a un nivel de mayor energía. Cuando un haz de luz blanca pasa a través de una sustancia coloreada, una porción de las longitudes de este rango es absorbida, mientras que el restante conjunto de longitudes de onda es reflejado; fenómeno que origina el color de los cuerpos, y en el que se basa la espectrofotometría de absorción UV-VIS [31].

### **1.7. Modelos matemáticos para describir la catálisis heterogénea**

El principal objetivo de un modelo siempre será reducir el trabajo o ahorrar recursos, ya sea tiempo, costos o esfuerzos. Permite ahorrar tiempo y recursos ya que hace una rápida descripción del sistema implicado de una manera computacional, sin utilizar recursos en cuestión de laboratorio. A su vez nos deja entender el fenómeno en términos cuantitativos,

pues permite explorar cómo se comporta un sistema simulando nuevas condiciones de operación, etc. Los modelos matemáticos implican la representación del comportamiento de un sistema en la forma de relaciones matemáticas.

Para comprender los efectos y el comportamiento de los métodos de tratamientos de agua se han realizado diversas investigaciones basadas en modelos matemáticos que ayuden a comprenderlos. El primer acercamiento con la comprensión de estos fenómenos fue en el siglo XVII, cuando fue descubierto el fenómeno de adsorción. Mas tarde tras numerosas investigaciones se trabajó en el desarrollo de estos modelos y en 1773 C. W. Scheele comenzó a trabajar en la captación de gases por carbón. Fue T. Lowitz en 1785 quien descubrió que el carbón podía retener la materia colorante, lo que dio pie a las técnicas de modelado que actualmente usamos. Actualmente entre los modelos más utilizados se encuentran las isothermas de Langmuir y Freundlich. La ecuación de la isoterma de Freundlich (1906) es aplicada en sistemas de adsorción que involucran compuestos orgánicos y especies sobre carbón activado. La isoterma de adsorción de Langmuir (1918) se utiliza para describir el equilibrio entre la superficie y la solución [32].

Se han realizado diversos estudios enfocados en la búsqueda de valores óptimos para los diferentes parámetros que afectan el proceso fotocatalítico: pH, temperatura, intensidad de radiación, diseño del reactor, naturaleza y concentración del contaminante, y agentes oxidantes que puedan mejorar la reacción. La tendencia de la fotocatalisis está enfocada al desarrollo de prototipos útiles en la industria, ya sea en tratamientos de descontaminación de aire, agua o suelo, para procesos de auto limpieza e incluso para aplicaciones médicas.

Se han propuesto varios modelos que ayudan a entender el proceso fotocatalítico, pero en particular se ha probado en diversos estudios el modelo de Langmuir-Hinshelwood, el cual ha dado una buena descripción del fenómeno de adsorción y degradación

cinética[33], [34]. Es por eso que en la presente investigación se llevará a cabo el estudio de la degradación del colorante azul de metileno mediante fotocatalisis, usando como catalizador nanopartículas de óxido de zinc (ZnO) sintetizadas mediante química verde. Como resultado del estudio se busca el desarrollo de un modelo, basado en la técnica Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson (LHHW), que permita la descripción del fenómeno, tanto a primer orden cinético como a orden superior.

### **1.8. Hipótesis**

El modelo matemático de Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson describirá el proceso de adsorción y fotocatalisis en las nanopartículas de óxido de zinc en la degradación de azul de metileno.

### **1.9. Objetivos**

Objetivo General

Sintetizar materiales a base de nanopartículas de ZnO para la degradación de azul de metileno y desarrollar un modelo matemático que describa el proceso de adsorción y fotocatalisis en las nanopartículas.

Objetivos específicos

- Sintetizar nanopartículas de ZnO por métodos de química verde.
- Caracterizar las nanopartículas sintetizadas mediante las técnicas de:
  - Espectroscopia de infrarrojo y Difracción de rayos X (XRD)

- Microscopia Electrónica de Barrido y Microscopia Electrónica de Transmisión
  - Espectroscopia de absorción en la región espectral ultravioleta visible (UV-Vis).
- Definir el modelo conceptual para la adsorción y degradación fotocatalítica para colorantes industriales.
  - Determinar solución analítica y/o numérica para modelos de adsorción y degradación fotocatalítica.
  - Comparar datos experimentales de la degradación de colorantes industriales para validar el modelo.

## *CAPÍTULO II*

# **DESARROLLO EXPERIMENTAL**

## CAPÍTULO II. DESARROLLO EXPERIMENTAL

### 2.1. Biosíntesis de nanopartículas de ZnO

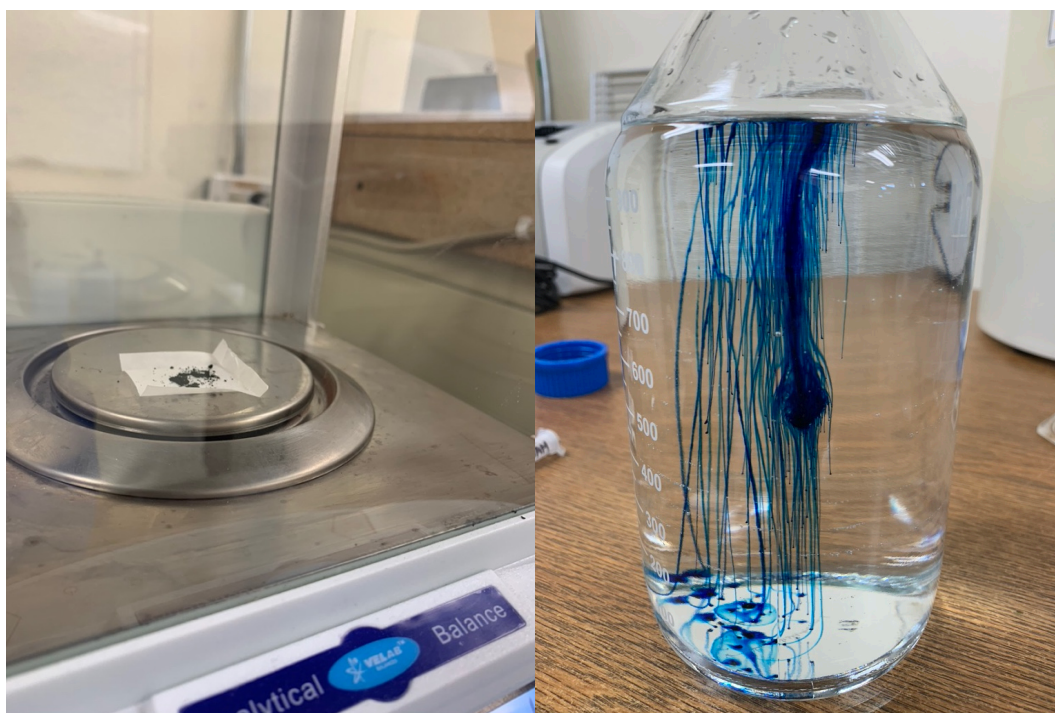
El árbol *Peumus boldus* utilizado para la extracción de compuestos fitoquímicos, es un té comercial que se consigue fácilmente en tiendas departamentales y naturistas en el país. Para la obtención de los extractos de la planta se quitaron los desechos orgánicos, como palitos e impurezas, dejando solo las hojas del té molido. En este trabajo a continuación, se preparó una solución acuosa a una concentración de 4% relación peso/volumen. Para el proceso de extracción la solución se mantuvo en agitación por dos horas a temperatura ambiente (26 °C), al terminar el proceso de agitación se llevó la muestra a un baño maría por una hora a una temperatura de 60 °C. Una vez transcurrida una hora de baño se extrajo la muestra y se procedió a la filtración de los compuestos utilizando un filtro Whatman No. 4, para así obtener los extractos de los compuestos fitoquímicos, mismos que son utilizados para la síntesis de las nanopartículas de ZnO.

Para la biosíntesis de las nanopartículas de ZnO se agregaron 2 g de Nitrato de Zinc ( $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), como precursor de Zn, al extracto *Peumus boldus* obtenido después de la filtración. Este se puso en agitación para disolver completamente el precursor; obteniendo así la muestra de ZnO de *Peumus boldus* a 4% de concentración. Después se llevó la muestra obtenida a un baño maría a 60 °C hasta que se consiguió una consistencia espesa. Por último, se calcinó a 400 °C durante 60 minutos. Con esto se obtuvo la muestra que se pulverizó en mortero de ágata.

## 2.2. Degradación de colorantes en laboratorio.

Para realizar el estudio de la degradación fotocatalítica, el cual se llevó a cabo con el colorante azul de metileno y utilizando como catalizador nanopartículas de óxido de zinc (ZnO) sintetizadas por métodos de biosíntesis, se llevaron a cabo los siguientes pasos.

Primeramente, se realizó la elaboración del colorante azul de metileno para lo cual se preparó la solución a una concentración de 15 mg/L (15 ppm) como se observa en la figura 2, tal cual se llevó a cabo el pesaje y la incorporación del colorante en polvo con el agua.



*Figura 2. Elaboración de colorante azul de metileno, agregando colorante en polvo.*

Para realizar las pruebas de degradación fue necesario en 50 ml de colorante, agregar 50 ppm (0.050 gramos) de ZnO. Esta muestra se puso en agitación y ausencia de luz por 30 minutos para la adsorción del colorante en la superficie del catalizador.

Una vez transcurridos los 30 minutos en oscuridad se puso en el reactor de UV con 10 W de potencia por un lapso de tres horas, tomando alícuotas de 2 ml, la primera hora las

muestras se tomaron cada 10 minutos, posteriormente hasta los 180 minutos se tomaron en intervalos de 20 minutos. Las alícuotas se analizaron en un espectrofotómetro para analizar la degradación de colorante en un rango espectral de longitud de onda de 350 a 600 nm.

### 2.3. Caracterización

Para llevar a cabo la caracterización del material, se usaron diversas técnicas especializadas.

- FTIR

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

- SEM

Para el estudio de la morfología y composición química del material se utilizó la *Microscopia Electrónica de Barrido* (SEM). Para este análisis se utiliza un equipo JEOL JSM-6510LV; voltaje de aceleración de 1 a 30 kV, filamento de tungsteno, el cual cuenta con detectores de electrones secundarios y retrodispersos.

Para conocer la morfología, su forma y estructura se utilizó la *Microscopia 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 LaB<sub>6</sub> 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.

- XRD

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- $\alpha$  de longitud de onda de 1.5406 Å. El difractómetro se hizo funcionar a 30 kV, 10 mA en un rango de  $2\theta$  de 10-70°, con un tamaño de paso de 0.02° y un tiempo de recuento de 1 s/paso.

- UV-VIS

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 la cual se llevó al ultrasónico por 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.

*CAPÍTULO III*

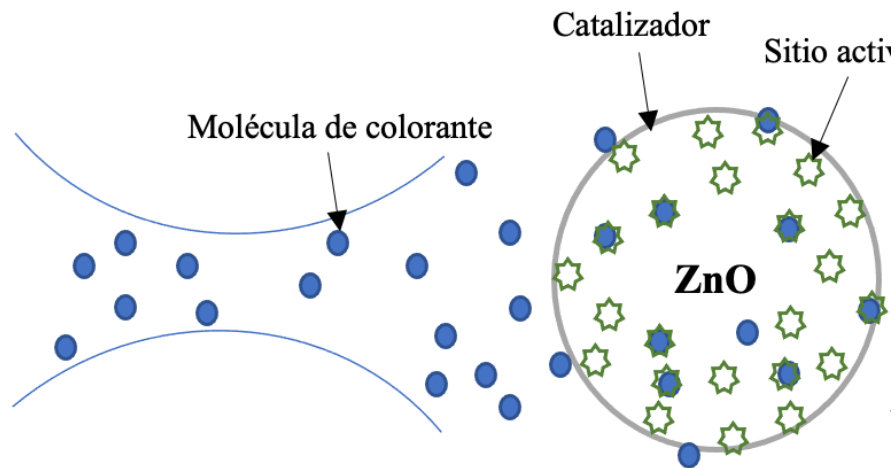
**DESARROLLO DEL MODELO**

## CAPÍTULO III. DESARROLLO DEL MODELO

### 3.1. Modelos cinéticos de degradación

Los modelos cinéticos de degradación hoy en día son de gran ayuda para la comprensión de las etapas de adsorción (Figura 3) y reacción (Figura 4).

Para el caso de la etapa de adsorción, como se ve en la Figura 3, las moléculas, en este caso de colorante, se adhieren en los sitios activos que tiene el catalizador. El modelo de Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson (LHHW) considera una monocapa de moléculas adsorbidas, donde cada sitio activo puede adsorber solo una molécula.



*Figura 3. Etapa de adsorción, en esta etapa de adsorción que vemos en la imagen se describe como las moléculas del colorante se están adhiriendo a la superficie del catalizador en los sitios activos que tiene disponibles.*

Por otro lado, se encuentra la etapa de reacción química, donde las moléculas adsorbidas al catalizador reaccionan, en este caso moléculas de colorante, adhiriéndose como moléculas, dañinas reaccionan al contacto con el catalizador y se vuelven moléculas menos dañinas.

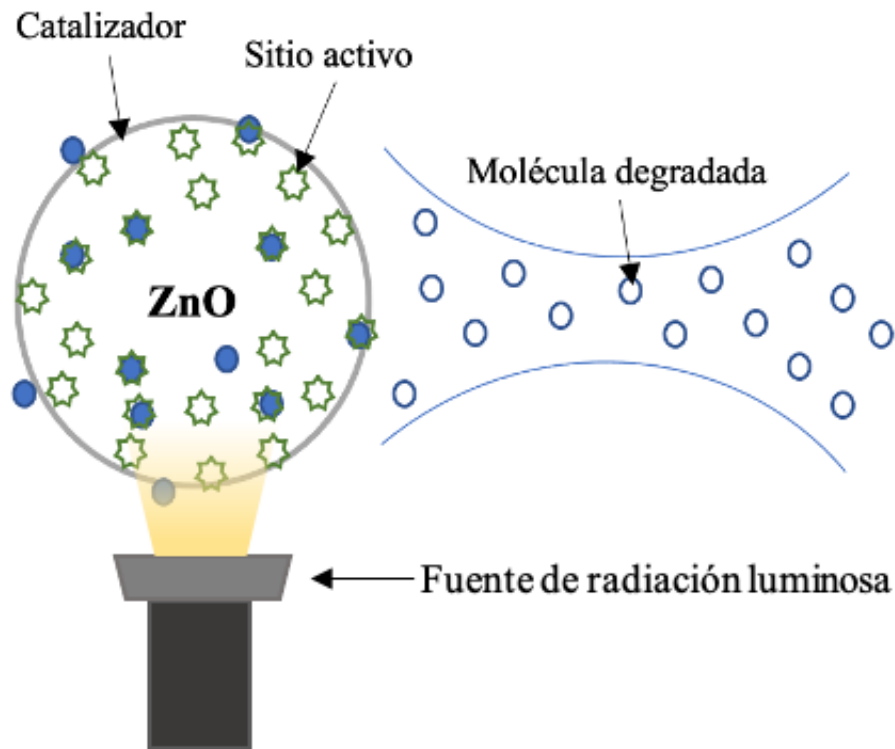


Figura 4 Etapa de reacción. En la ilustración se representa como las moléculas del colorante se desorben de los sitios activos del catalizador.

### 3.2. Modelo Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson (LHHW)

El proceso de fotocatalisis ha sido estudiado adecuadamente mediante el modelo LHHW [35]–[38]. Este modelo se basa en los siguientes supuestos:

- 1) El número de sitios de adsorción en la superficie es limitado.
- 2) El sitio puede adsorber solo una molécula y la superficie del catalizador puede cubrirse al máximo con una capa (monocapa).
- 3) La reacción de adsorción es reversible.
- 4) La superficie del catalizador es homogénea.
- 5) No hay interacción entre las moléculas adsorbidas.

En la figura 5 se muestra de forma esquemática las etapas llevadas a cabo en el proceso de fotocatalisis descrito por el modelo LHHW.

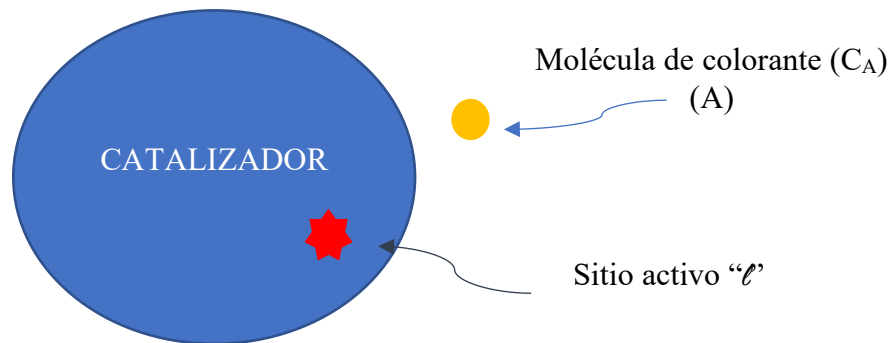


Figura 5. Ejemplo de catalizador con un sitio activo disponible para adsorción de una molécula de colorante.

Cada etapa del proceso de fotocatalisis es descrita mediante las siguientes reacciones:

Donde:

$A$  = Colorante

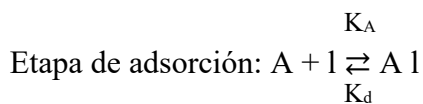
$C_A$  = Concentración del colorante  $A$  en el fluido alrededor del catalizador

$K_A$  = Constante de adsorción

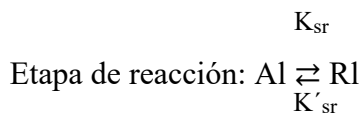
$C_t$  = Concentración total de sitios activos en el catalizador

$A = \frac{K_A}{K_{sr}}$  si se desprecia  $K_d$

Reacción global  $A \rightleftharpoons R$



Donde  $K_A$  y  $K_d$  son constantes cinéticas.



Donde  $Rl$  representa el producto degradado y adsorbido en el catalizador,  $K_{sr}$ ,  $K'_{sr}$  son constantes cinéticas.

Analizando la etapa de adsorción:

$$r_a = r_A + r_d = \text{Tasa neta de adsorción} \quad (1)$$

Y está dado por:

$$r_a = K_A \left( C_A C_I - \frac{C_{AI}}{IK_A} \right) \quad (2)$$

$$\text{Donde } IK_A = \frac{K_A}{K_d}$$

Analizando la etapa de reacción:

$$r_1 = K_{sr} C_{AI} \quad (3)$$

$$-r_2 = K_{sr} C_{RI} \quad (4)$$

$$r_{NETA \quad RI} = r_{sr} = r_1 + r_2 \quad (5)$$

$$r_{sr} = K_{sr} \left( C_{AI} - \frac{C_{RI}}{IK_{sr}} \right) \quad (6)$$

$$\text{Donde } IK_{sr} = \frac{K_{sr}}{K'_{sr}}$$

Combinado las ecuaciones anteriores, la velocidad de reacción para la especie química adsorbida A es:

$$r_A = \frac{K_{sr} A C_t \cdot C_A}{1 + AC_A} \quad (7)$$

$$\text{Lo cual resulta } A = \frac{K_A}{K_{sr} + K_d}$$

Si  $K_d$  tiende a 0, es decir, se desprecia la desorción dando:

$$A = \frac{K_A}{K_{sr} + K_d} = \frac{K_A}{K_{sr}} \quad (8)$$

Por lo tanto:  $K_{sr}A = K_A$

$$r_A = \frac{K_A Ct C_A}{1 + AC_A} \quad (9)$$

### 3.3. Modelo de Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson (LHHW) de primer orden

Si en la ecuación (9) se analizan los siguientes casos:

CASO 1:

Si  $A \rightarrow 0$

CASO 2:

Si  $C_A \rightarrow 0$

En ambos casos la ecuación 9 tiende al modelo de reacción de primer orden, ya que la velocidad de reacción depende linealmente con la concentración del colorante.

$$r_A = K_A Ct C_A \quad (10)$$

$$r_A = K_{aparente} C_A \quad (11)$$

$$\text{Se definimos } K_{aparente} = K_{app} = K_A Ct \quad (12)$$

La velocidad de reacción  $r_A$  representa el cambio de concentración de A con respecto al tiempo, y dado que A se está consumiendo esta tasa de cambio es negativa:

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = K_{app}C_A \quad (13)$$

Por lo tanto:

$$\frac{C_A}{C_{A0}} = e^{-K_{app} t} \quad (14)$$

Para el desarrollo del modelo en que se trabajó, se apoyó en la adaptación de un software a la medida que nos ayuda a facilitar el proceso de modelado. Este software se desarrolló en el lenguaje de programación c#.

Este software requiere de la alimentación de datos resultantes de la degradación de colorantes, como los que se muestran en la Tabla 1, en esta se muestran los resultados de porcentaje de degradación (%) de un colorante con una muestra tomada a diferentes tiempos. A partir de estos datos se puede trabajar con el software.

Tabla 1 Tabla de degradación obtenida a partir de la muestra obtenida en laboratorio.

Tiempo (min)	%
-30	100
0	92.77256
10	86.68844
20	85.91262
30	85.87178
40	75.37771
50	64.06697
60	53.49122
80	42.62964
100	33.76889
120	20.62066
140	12.4949
160	7.14577
180	3.26664

### 3.4. Comprobación de modelo Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson (LHHW) con datos experimentales

La expresión cinética para el consumo de moléculas de colorante (A) está dado por el modelo de LHHW:

$$-r_A = \frac{K_A C_t C_A}{1 + A C_A} \quad (15)$$

Donde:

$K_A \rightarrow$  Constante de adsorción

$C_t \rightarrow$  Concentración total de sitios activos en el catalizador

$C_A \rightarrow$  Concentración del colorante A en el fluido alrededor del catalizador

$$A = \frac{K_A}{K_{Sr}} \quad \text{si se desprecia } K_d$$

Por lo tanto

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = \frac{K_A C t C_A}{1 + A C_A} \quad (16)$$

Si  $B = K_A C t$

$$-\frac{dC_A}{dt} = \frac{B C_A}{1 + A C_A} \quad (17)$$

$$\int_0^t dt = -\int_{C_{A0}}^{C_A} \frac{1 + A C_A}{B C_A} dC_A \quad (18)$$

Donde:

$C_{A0} \rightarrow$  Concentración de A a  $t = 0$ . (Concentración inicial de A)

$C_A \rightarrow$  Concentración de A a un tiempo  $t$

$$t = -\int_{C_{A0}}^{C_A} \frac{dC_A}{B C_A} - \int_{C_{A0}}^{C_A} \frac{A C_A}{B C_A} dC_A \quad (19)$$

Integrando la ecuación anterior, se tiene:

$$t = -\frac{1}{B} \left( \ln C_A \Big|_{C_{A0}}^{C_A} \right) - \frac{A}{B} C_A \Big|_{C_{A0}}^{C_A} \quad (20)$$

Evaluando los límites de la integración se obtiene la ecuación:

$$t = -\frac{1}{B} \ln \left( \frac{C_A}{C_{A0}} \right) - \frac{A}{B} (C_A - C_{A0}) \quad (21)$$

Si se define la variable X:

$$\text{Si } X = \frac{C_A}{C_{A0}} * 100 = \text{porcentaje de degradación}$$

Es posible obtener la ecuación (22):

$$t = -\frac{1}{B} \ln\left(\frac{1}{X}\right) - \frac{A C_{A0}}{B} (1 - X) \quad (22)$$

La ecuación 22 nos permite comparar el % de degradación (X) predicho por el modelo con los datos experimentales obtenidos.

Resolviendo numéricamente la ecuación 23 por el método de Newton-Raphson es posible obtener el porcentaje de degradación teórico y minimizar la diferencia con respecto a los datos experimentales. Para realizar lo anterior, se define una función objetivo (ecuación 24) para minimizar la diferencia entre el valor de X calculado por el modelo y el valor de X medido experimentalmente.

$$-\frac{1}{B} \ln\left(\frac{1}{X}\right) - \frac{A C_{A0}}{B} (1 - X) - t = 0 \quad (23)$$

Se define la siguiente función objetivo para minimizar la diferencia entre el modelo y el experimento:

$$F_{obj} = \text{minimizar} \left\{ \sum_{i=0}^n (X_{calculada} - X_{experimento})^2 \right\} \quad (24)$$

Donde:

n = Número de datos experimentales.

Xcalculada = Obtenida de la ecuación 23 para un tiempo dado.

$$X = \frac{C_A}{C_{A0}} = \text{Degradación del colorante.}$$

La minimización de la función objetivo definida por la ecuación 24 se logra calculando el valor óptimo de las constantes A y B, tal que hacen que la diferencia entre el valor calculado por el modelo y el valor medido experimentalmente para X, sea el menor posible. Para llevar a cabo la minimización de la función objetivo fue necesario utilizar un método de optimización, para lo cual se utilizaron diversas técnicas para realizar pruebas, tales como Quasi-Newton, Gradiente conjugado, Nelder-Mead. Se seleccionó el método gradiente conjugado ya que fue el que logró la menor diferencia entre los datos experimentales y el modelo.

*CAPÍTULO IV*

**RESULTADOS Y DISCUSIONES**

## CAPÍTULO IV. RESULTADOS Y DISCUSIONES

### 4.1. Espectroscopia Infrarrojo por Transformada de Fourier

Por medio de esta técnica analítica se pueden conocer los distintos grupos funcionales que tenemos presentes en las muestras de árbol de *Peumus boldus*, en sus extractos acuosos y en las nanopartículas de ZnO, a través de la identificación de las señales que corresponden a las vibraciones de ciertos enlaces específicos. En la Figura 6 se aprecia el estudio infrarrojo de árbol de *Peumus boldus* y el extracto después de ser filtrados.

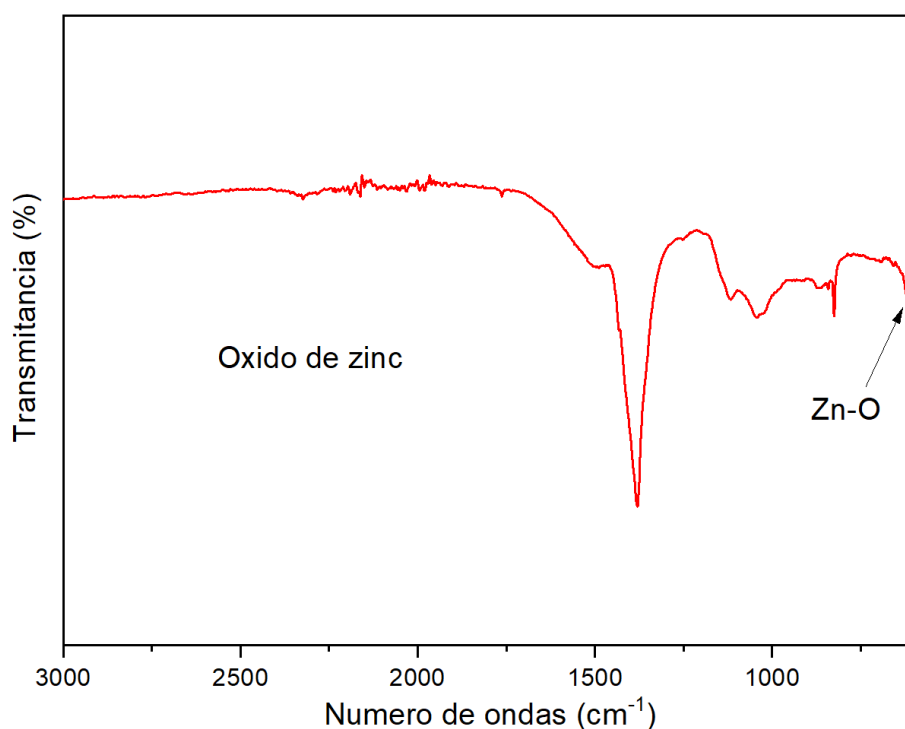


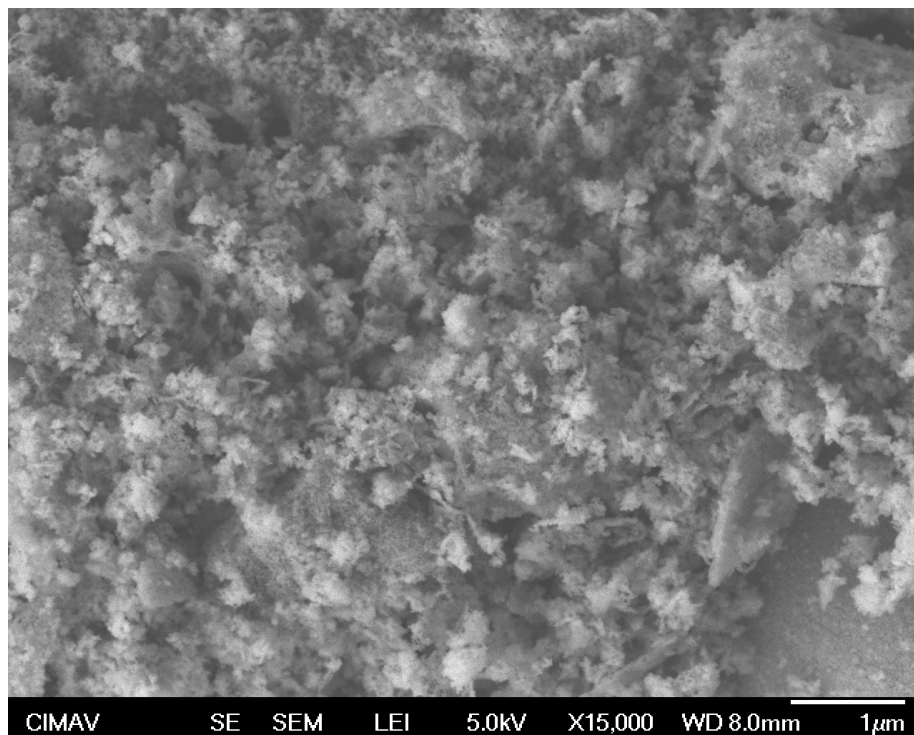
Figura 6. Estudio FTIR de árbol de *Peumus boldus*.

El análisis del material muestra el espectro de las nanopartículas de óxido de zinc sintetizadas utilizando extractos de *Peumus boldus*. Se puede observar que la muestra sintetizada con extracto de *Peumus boldus*, presenta algunas señales alrededor de 1300 cm<sup>-1</sup>, que corresponden a la parte orgánica del material, pero alrededor de 619 cm<sup>-1</sup>, se

observa una señal que corresponde al enlace de Zn-O, al tener esta banda se puede corroborar que se obtuvo el material de óxido de zinc.

#### 4.2. Microscopía electrónica de barrido

El estudio de morfología del material de óxido de zinc, se llevó a cabo por medio del microscopio electrónico de barrido. En la Figura 7, se puede observar el material a una magnificación de 15000 X, donde se observa que el material tiene muchas aglomeraciones en la superficie, presenta una estructura porosa en toda la superficie, que esto nos puede ayudar a tener un material de mayor área superficial.



*Figura 7. Micrografía de SEM de nanopartículas ZnO.*

### 4.3. Microscopía electrónica de transmisión

En la figura 8, se pueden observar los resultados del análisis del microscopio electrónico de transmisión, donde la muestra sintetizada con extracto natural de *Peumus boldus* presenta una morfología semiesférica, mostrando una morfología indefinida. La micrografía muestra claramente una estructura hexagonal, que corresponde a los resultados obtenidos por difracción de rayos X.

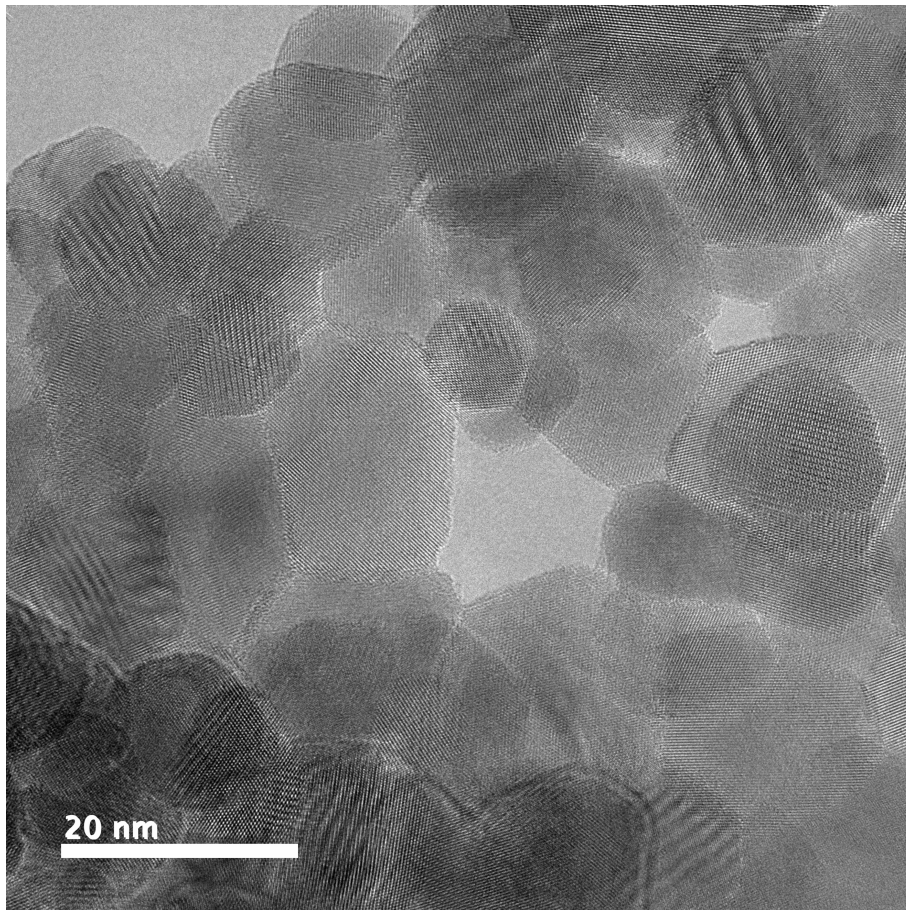


Figura 8. Morfología de nanopartículas de ZnO a través de HRTEM.

#### 4.4. Difracción de rayos X (XRD)

Para el estudio de la estructura cristalina presente en el material nos apoyamos de la técnica de difracción de rayos X. El resultado del análisis del óxido de zinc se muestra en la figura 9. Los patrones de difracción del material de óxido de zinc (ZnO) presentan los siguientes valores en 2 theta de 32.11°, 34.76°, 36.59°, 47.85°, 56.91°, 63.16°, 66.68°, 68.24° y 69.38°; indexado a los planos (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112) y (201), respectivamente. Los resultados muestran que corresponde a la estructura hexagonal de la fase cristalina de Wurtzita, estos datos son correspondientes a las nanopartículas de óxido de zinc (JCPDS: 36-1451) [39].

Para determinar el tamaño de nanopartícula del óxido de zinc se utiliza la fórmula de Debye-Scherrer:

$$\tau = (K\lambda) / (\beta\cos\theta)$$

donde  $\tau$  es el tamaño promedio de los cristales,  $K$  es una constante con un valor alrededor de 0.9,  $\lambda$  es la longitud de onda de rayos X que utiliza el equipo de difracción de rayos X,  $\beta$  es el ancho completo a la mitad de la intensidad máxima, y  $\theta$  es el ángulo de Bragg [40]. Después del análisis del patrón de difracción aplicando la ecuación de Debye-Scherrer se obtuvo que el tamaño fue de 15.5 nm para el óxido de zinc.

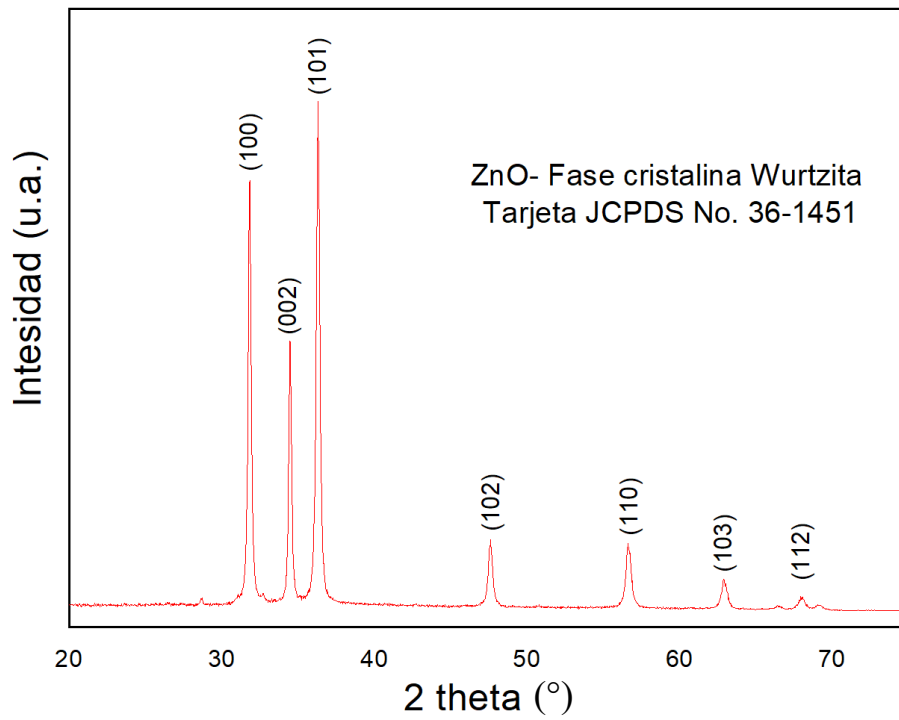


Figura 9. XRD de las muestras de las nanopartículas de ZnO.

#### 4.5. Determinación de banda energética prohibida

Para el estudio de las propiedades ópticas del material de óxido de zinc, se realizó el estudio en el rango de radiación de ultravioleta-visible, como se muestra en la figura 10, se puede observar una señal de absorbancia alrededor de 370 nm debido a la concentración del extracto.

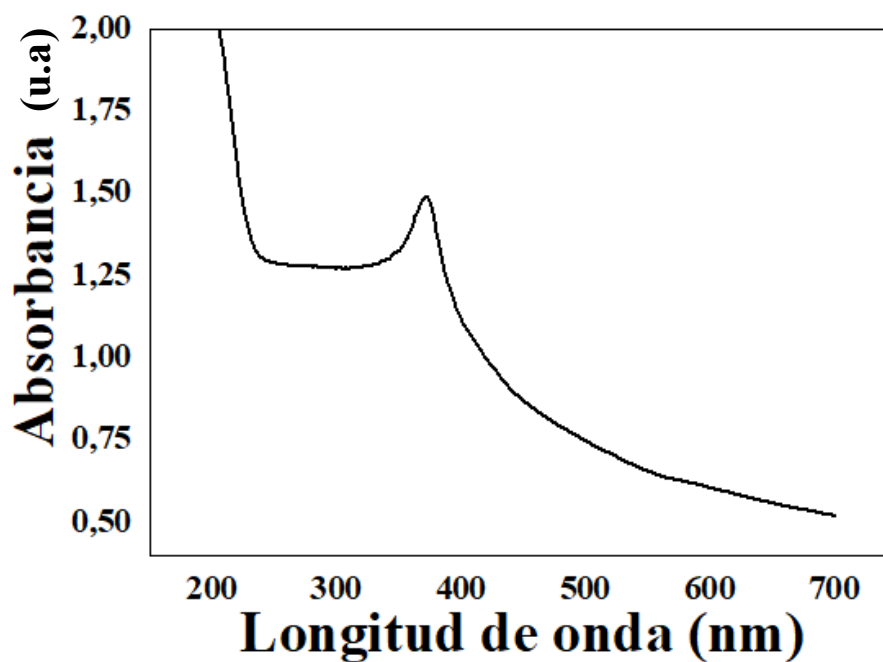


Figura 10. Espectro de absorción de nanopartículas de ZnO.

Para determinar el valor de banda energética prohibida se utilizó la ecuación de Tauc:

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

Donde  $\alpha$  es un coeficiente de absorción,  $h$  es la constante de Plank,  $\nu$  es la frecuencia de la luz,  $A$  es una constante. y  $E_g$  es la banda energética prohibida del material [41].

Aplicando la ecuación el valor obtenido fue de 2.85 eV, como se puede observar en la Figura 11. Este valor es muy similar a los reportados previamente para las nanopartículas de ZnO [42].

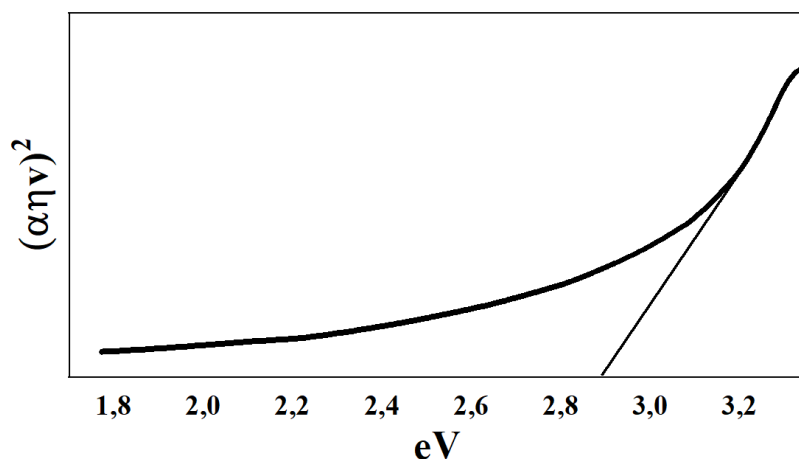


Figura 11. Determinación de la banda energética prohibida.

#### 4.6. Actividad fotocatalítica

Se muestra el estudio de la actividad fotocatalítica de la síntesis verde de nanopartículas de ZnO con extracto de *Peumus boldus* mediante la degradación del azul de metileno bajo irradiación de luz ultravioleta. En la Figura 12 se puede observar la señal de absorbancia a 664 nm de la UV-vis de la solución de azul de metileno, que es muy característica del azul de metileno. Los resultados muestran un cambio en la intensidad de la absorbancia con relación al tiempo, donde partimos de la solución sin óxido de zinc, presentando una decoloración después muy evidente a los 100 minutos de reacción, después transcurrido un tiempo de reacción de alrededor de 180 minutos en presencia del fotocatalizador se puede observar que alcanzo una degradación del alrededor de 95%

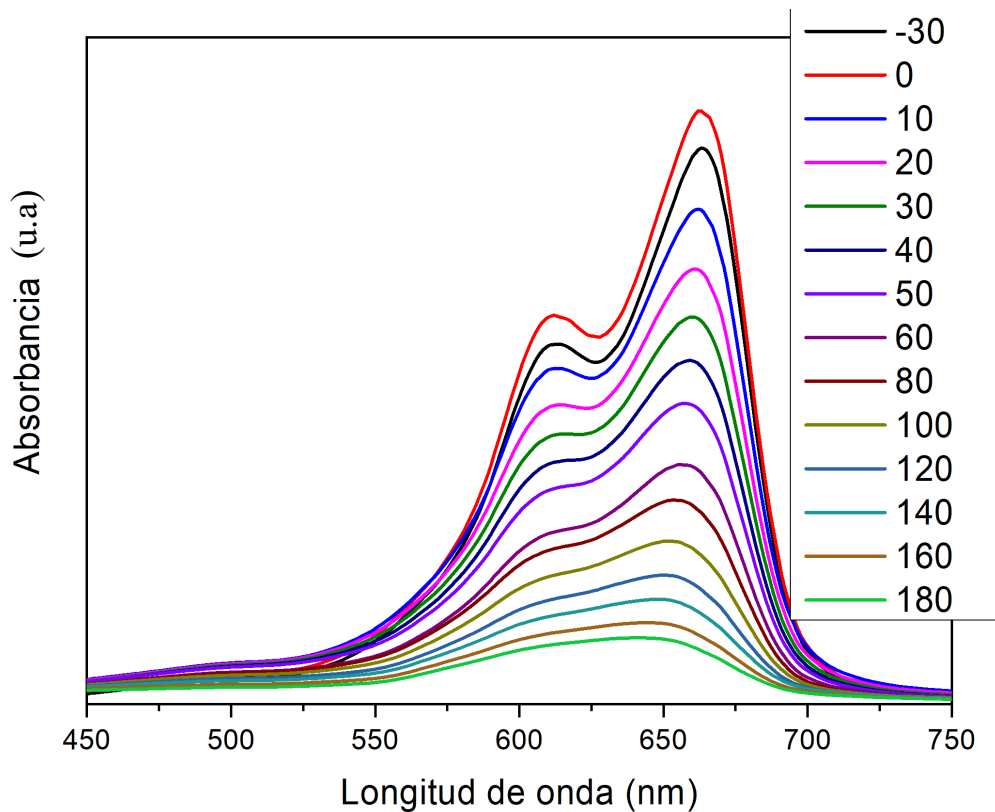


Figura 12. Espectros de absorción de azul de metileno en presencia de ZnO.

#### 4.7. Modelo Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson (LHHW) de primer orden

Con el desarrollo de este software se diseñó una interfaz que se muestra en la Figura 13. Por medio de esta pantalla recibimos los datos mediante el datagritview (la interfaz donde podemos agregarlos) como se muestra en la Figura 14. Una vez agregados los datos de degradación procedemos, cuando presionamos el botón generar y se procesan los datos de degradación se les aplica un cociente entre 100 (esto con la finalidad de manipular los datos de una mejor manera), después se aplica el Logaritmo y graficamos en el eje de la “Y” y el tiempo correspondiente en el eje “X”, lo que resulta con una pantalla como la de la Figura 15.

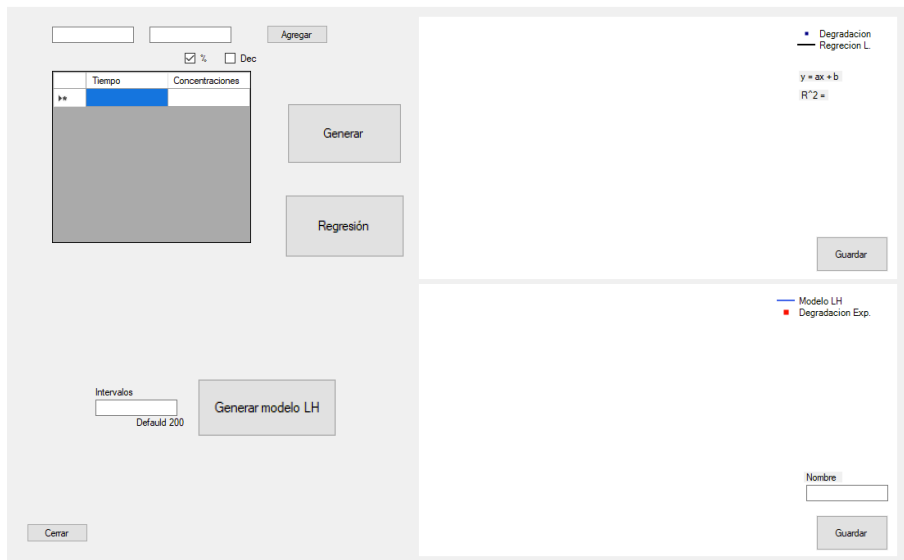


Figura 13. Pantalla principal o inicio del software desarrollado.



Figura 14. Alimentación de datos pegados directamente (ctrl + v).

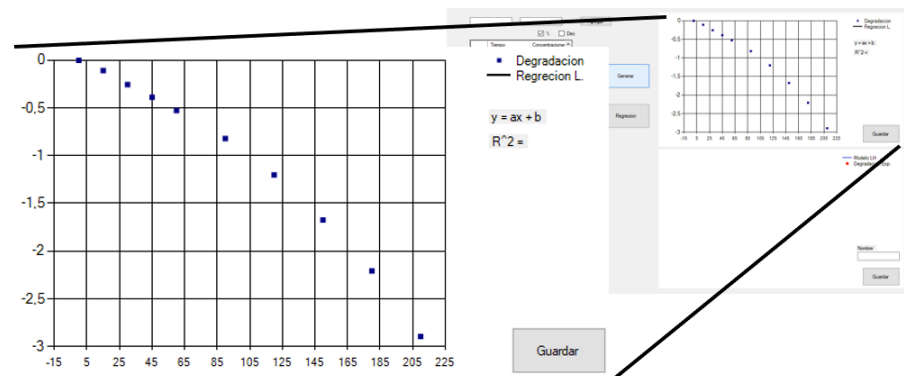


Figura 15. Grafica de puntos de degradación.

Después fue necesario la creación de una nueva clase que para calcular de manera rápida la regresión lineal. Para la solución de esta regresión lineal se utiliza el método de mínimos cuadrados. Esta clase nos regresa los valores de la intersección, la pendiente y  $R^2$  valores que nos ayudan a calcular la ecuación de la recta ( $y = ax + b$ ) y obtener así nuestra regresión lineal, misma que graficamos con los valores obtenidos y que nos da como resultado una gráfica junto a los puntos de degradación antes mencionados. Resultados que podemos ver en la Figura 17.

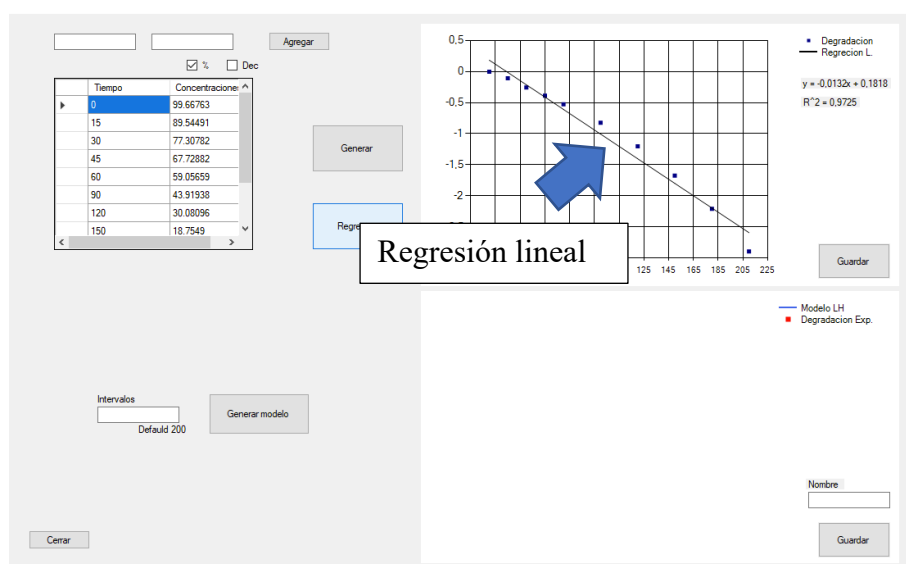


Figura 16. Graficación de regresión lineal junto con puntos de degradación.

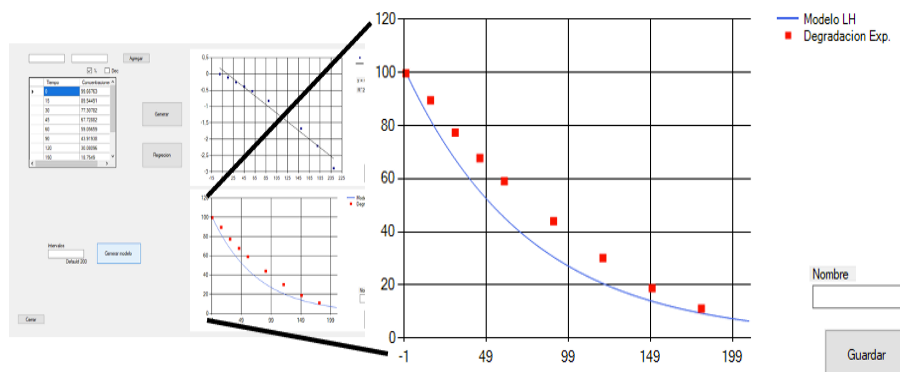


Figura 17. Grafica del modelo con los puntos de degradación reales del experimento.

La constante cinética se obtuvo como resultado de la regresión lineal, que analizamos anteriormente, es resultado de una clase de nuestro software, donde esta corresponde a la pendiente de la ecuación de la recta.

Para la gráfica de la curva decreciente de nuestro modelo se utilizó una función exponencial decreciente (modelo de primer orden) la cual nos permitió plasmar la degradación de una manera más apreciable. Esta curva decreciente se logró por medio de la siguiente ecuación  $e^{-kt}$ , en la cual se sustituye la variable cinética multiplicada por el tiempo, que da como resultado la gráfica que se observa en la Figura 18, donde el eje “Y” corresponden a la concentración y el eje “X” corresponde al tiempo transcurrido.

El modelo fue para sistemas de primer orden, cuya concentración del colorante no es muy alta. Como podemos observar en la siguiente gráfica que muestra los resultados a primer orden (Figura 18). Se observa como en el caso del modelo, que se ejemplifica con la línea verde no se apega a los resultados obtenidos en el laboratorio, representados en este caso por los puntos de color rojo. Esta discrepancia con el modelo es debido a la alta concentración del colorante en el transcurso de los primeros 150 minutos, como se puede observar al final el modelo se apega más a los datos debido a que la concentración en este caso ha bajado.

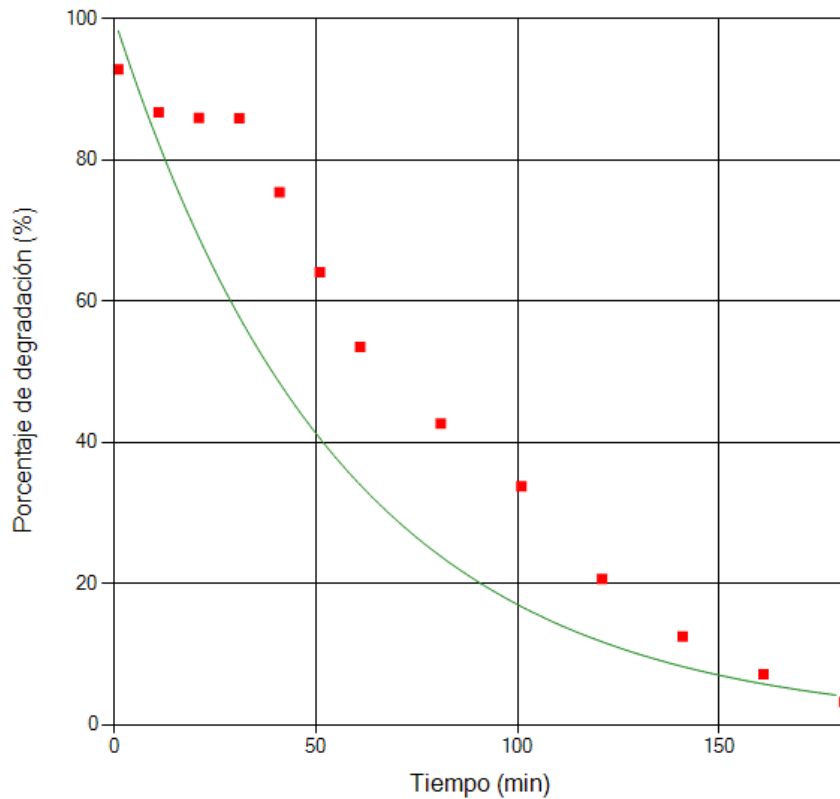


Figura 18. Resultados modelo a primer orden.

#### 4.8. Modelo Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson (LHHW)

En base al desarrollo que se había realizado anteriormente se decidió buscar un modelo más completo para describir de una forma más clara el fenómeno de adsorción en nuestros experimentos. Para esto se tomó como base la misma consola del software desarrollado, agregando el botón Generar modelo LH para trabajar con este modelo y las Series necesarias para la gráfica tal como se muestra en la Figura 19.

Al igual que el modelo LHHW de primer orden para este modelo se llevó a cabo el desarrollo de un software, mismo que para funcionar es necesario contar con los datos de entrada obtenidos de la degradación de colorantes obtenidos en el laboratorio, similares a los mostrados en la Tabla 2, en esta se muestran los resultados de los porcentajes de

degradación (%) de un colorante con una muestra tomada a diferentes tiempos. A partir de ellos podemos procesar los datos en el software para así calcular el modelo LHHW.

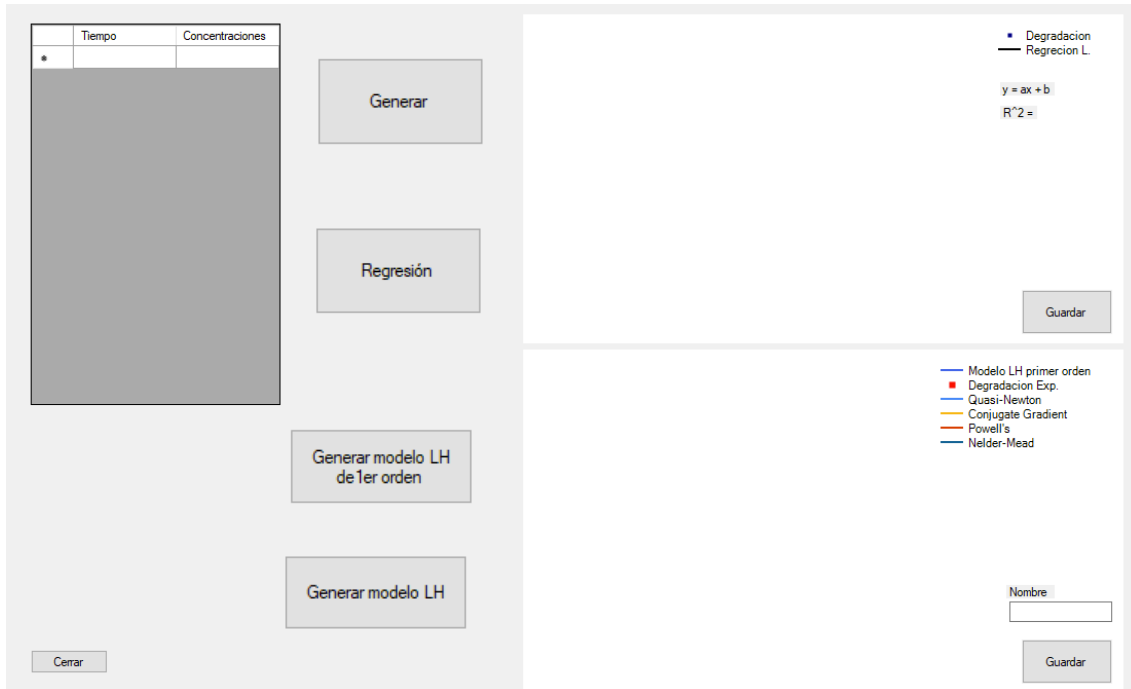


Figura 19. Consola de inicio para modelo LHHW.

Como resultado de las pruebas realizadas en el software se obtuvieron datos basados en la siguiente tabla (Tabla 2), mismos que se recabaron analizando la muestra en el laboratorio.

Tabla 2. Resultados de degradación para la muestra.

Tiempo	Concentración (%)
0	92.77256
10	86.68844
20	85.91262
30	85.87178
40	75.37771
50	64.06697
60	53.49122
80	42.62964
100	33.76889
120	20.62066
140	12.4949
160	7.14577
180	3.26664

Lo primero que se realizó fue la graficación de los puntos experimentales que se obtuvieron en las pruebas de laboratorio, donde se utilizó el eje “Y” para el porcentaje de degradación y el eje “X” para el tiempo, como se puede ver representado por los puntos rojos en la Figura 20.

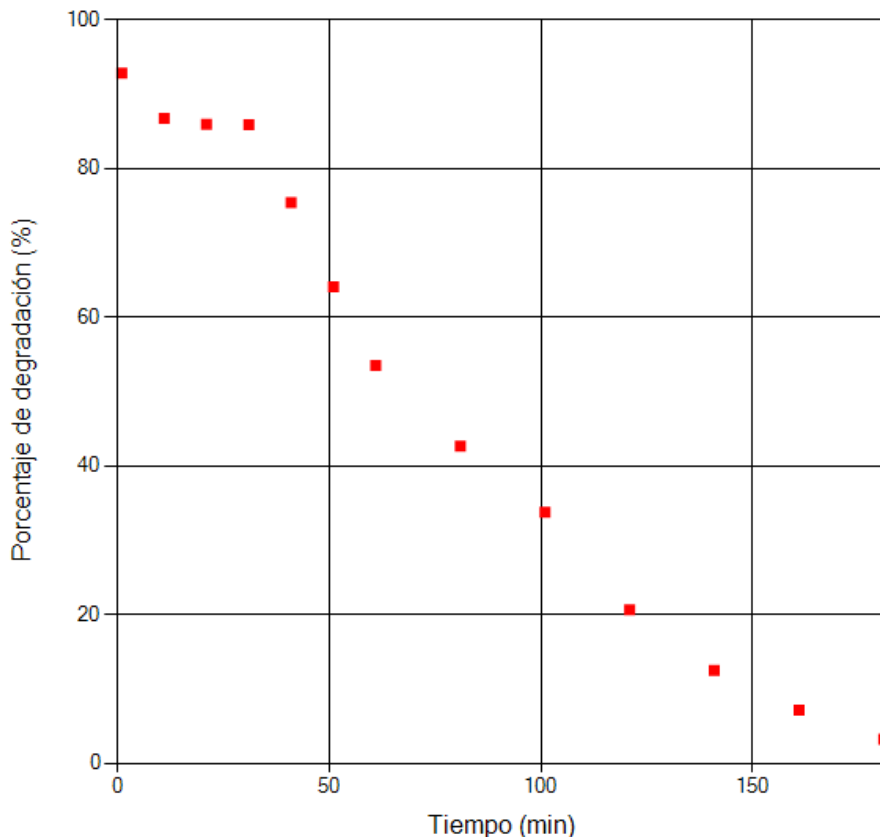


Figura 20. Puntos experimentales obtenidos en laboratorio.

Para la gráfica de la curva decreciente del modelo de primer orden se utilizó una función exponencial decreciente la cual permitió plasmar la degradación. Esta curva decreciente se logró por medio de la siguiente ecuación  $e^{-kt}$ , en la cual se sustituye la variable cinética multiplicada por el tiempo, que da como resultado la gráfica, donde se aparece el modelo de primer orden dado por la línea verde y junto con los puntos experimentales, que se observa en la Figura 21, donde el eje “Y” corresponden a la concentración y el eje “X” corresponde al tiempo transcurrido durante el experimento de degradación.

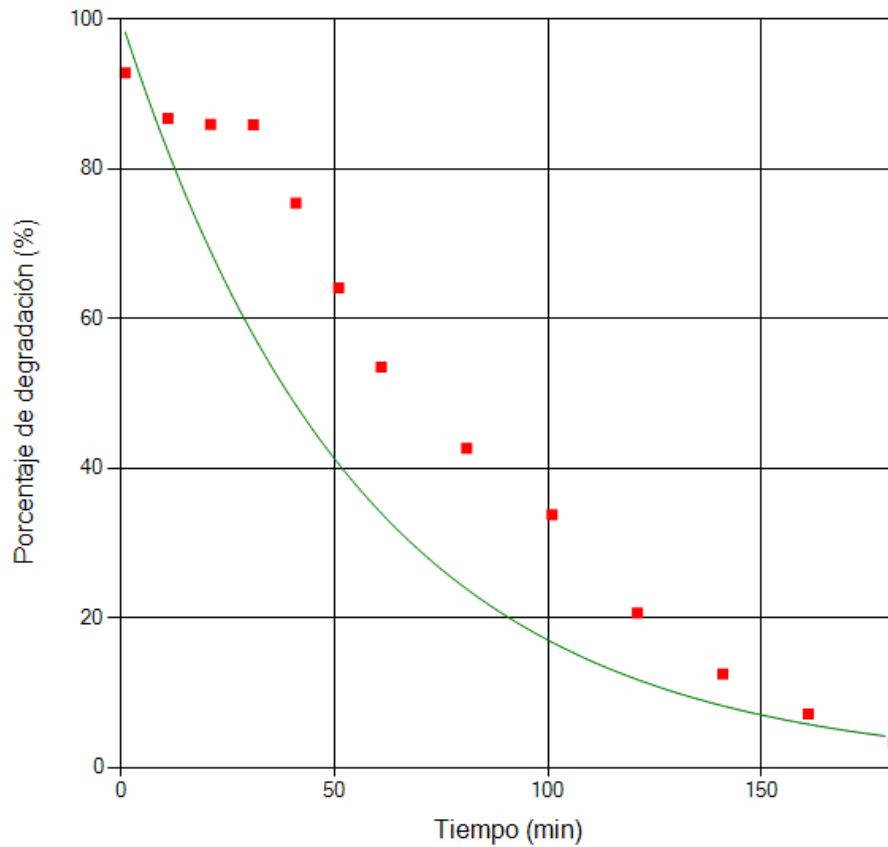


Figura 21. Puntos experimentales y grafica de primer orden.

Para el modelo LHHW fue necesario llevar a cabo un analisis, fue necesario comparar el porcentaje de degradacion predicho con el modelo con los datos experimentales con la ecuación 22.

Después se resolvió numéricamente la ecuación 22 por el método de Newton-Raphson para obtener el porcentaje de degradación teórico y minimizar la diferencia con respecto a los datos experimentales. Para realizar lo anterior, se definió la función objetivo (ecuación 24) para minimizar la diferencia entre el valor de X calculado por el modelo y el valor de X medido experimentalmente.

La minimización de la función objetivo definida en la ecuación 24 se logró calculando el valor óptimo de las constantes A y B, para el cálculo de las constantes se utilizó el método

de gradiente conjugado, tal que hacen que la diferencia entre el valor calculado por el modelo y el valor medido experimentalmente para X, sea el menor posible.

Como resultado del modelo LHHW obtuvimos la siguiente grafica acompañada del modelo de primer orden y los puntos experimentales para observar la diferencia entre ambos con respecto a las pruebas de laboratorio. Tal se observa en la Figura 22 de un color azul el modelo LHHW.

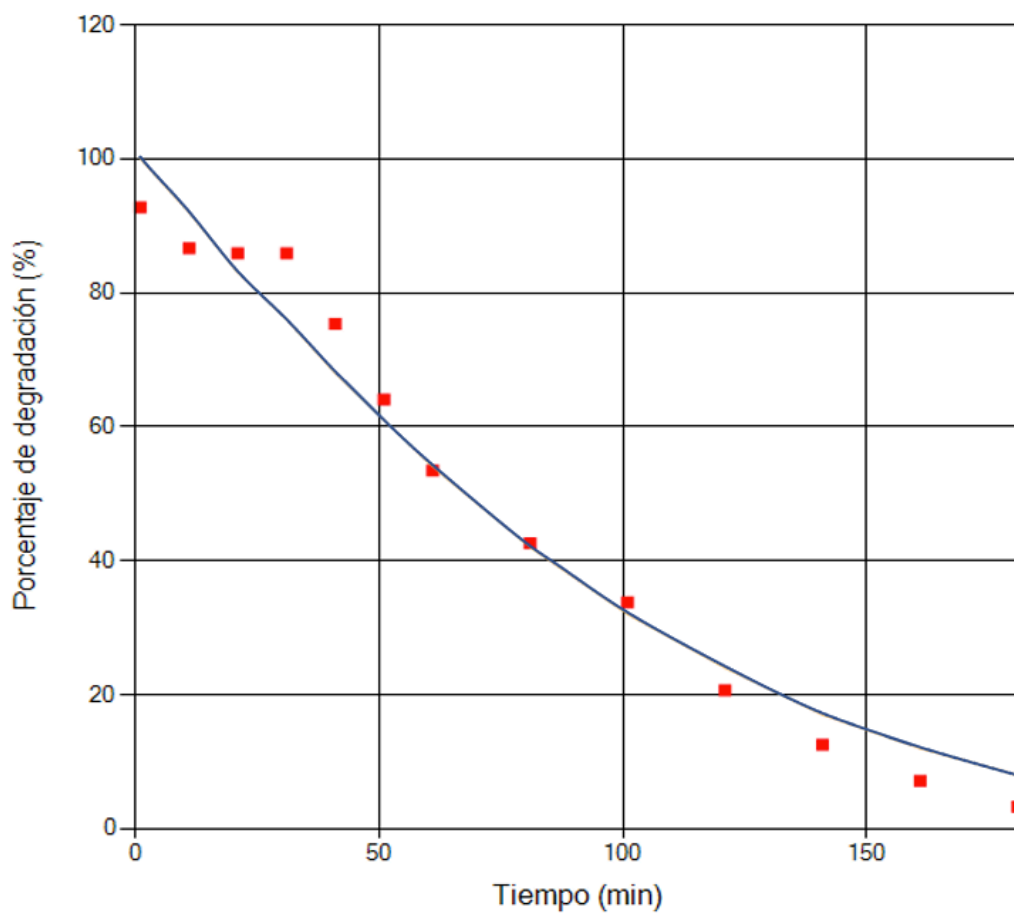


Figura 22. Grafica modelo LHHW.

A continuación, se muestra en la figura 23 de un color azul el modelo LHHW, verde el modelo de primer orden y de rojo los puntos experimentales.

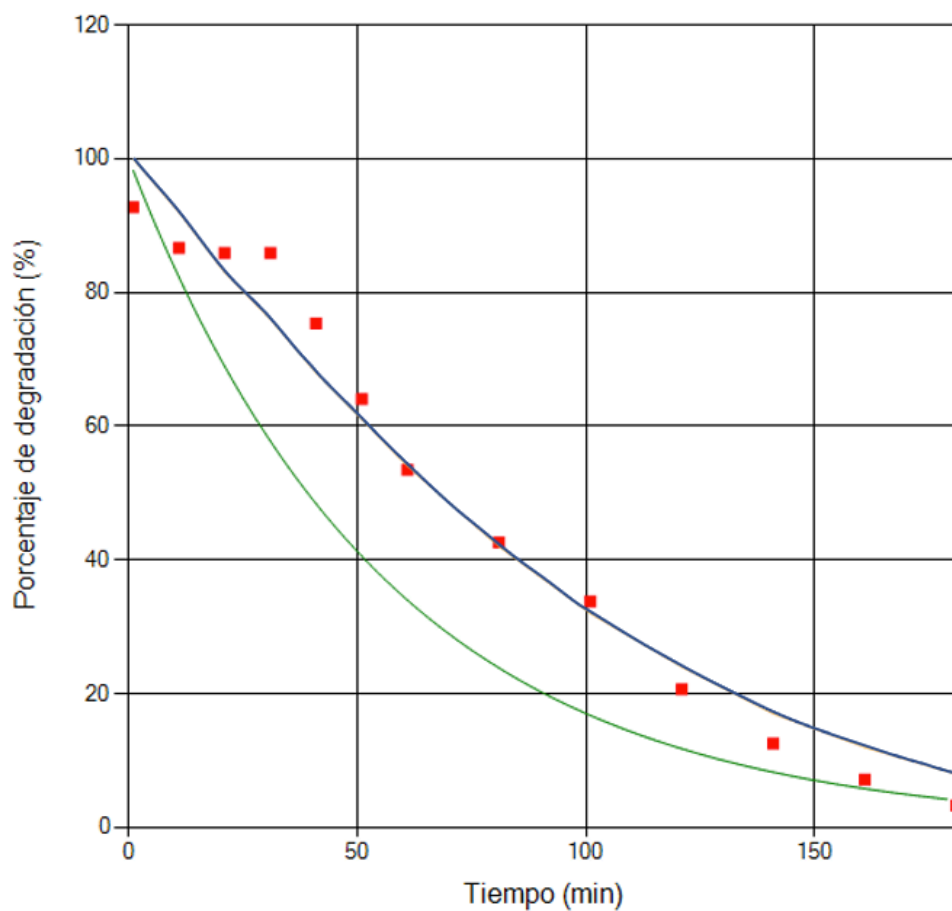


Figura 23. Grafica Modelo LHHW y primer orden.

Para el modelo LHHW se obtuvieron los siguientes valores de las constantes con respecto al método de optimización, los resultados se muestran en la Tabla 3.

Tabla 3. Valores de constantes cinéticas para la muestra.

LHHW
A = 0.0657
B = 0.0177

Para demostrar cuantitativamente a que modelo se apegaba mejor la degradación de azul de metileno se llevó a cabo la evaluación de la función objetivo, minimizando la función objetivo mediante el método del gradiente conjugado, dando como resultado los valores de la Tabla 4.

*Tabla 4. Resultados de función objetivo para la muestra.*

LHHW	LHHW primer orden
0.0332	0.3329

Los resultados anteriores muestran que el modelo LHHW se apega mejor a los datos experimentales. Por lo tanto, los supuestos del modelo son adecuados para describir el fenómeno que esta sucediendo en la fotodegradación.

El hecho de que la constante A sea diferente de cero, pone de manifiesto la influencia de fenómenos de transferencia de masa en el experimento.

## CONCLUSIONES

En este trabajo se sintetizaron nanopartículas de óxido de zinc a través de síntesis verde mediante el uso de extracto de *Peumus boldus* y se realizó un modelo que nos permite entender el experimento mediante el modelo propuesto de Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson.

La caracterización de las muestras de ZnO se llevaron a cabo mediante Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR) donde se observó algunas señales alrededor de  $1300\text{ cm}^{-1}$ , que corresponden a la parte orgánica del material, pero alrededor de  $619\text{ cm}^{-1}$ , se observa una señal que corresponde al enlace de Zn-O, al tener esta banda se puede corroborar que se obtuvo el material de óxido de zinc.; además mediante Difracción de Rayos X (XRD) se obtuvieron resultados que muestran que corresponde a la estructura hexagonal de la fase cristalina de Wurtzita, estos datos son correspondientes las nanopartículas de óxido de zinc. También se obtuvo valor de la banda prohibida que nos dio como resultado de 2.85 eV.

En la parte de la actividad fotocatalítica, el material presento muy buena actividad, degradando más del 96% de azul de metileno en 180 minutos.

Además, en este trabajo, se estudió la cinética involucrada en la degradación fotocatalítica del colorante azul de metileno. A partir de los resultados, se pueden inferir las siguientes conclusiones:

- Para la degradación fotocatalítica, se encontró que la desaparición de azul de metileno no siguió satisfactoriamente la cinética de primer orden según el modelo de Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson (LHHW). Se pudo observar que a altas concentraciones este modelo no fue muy eficiente, no obstante, cuando la concentración del colorante disminuyó se observó que lo describe

adecuadamente. El valor de la constante cinética obtenida para el modelo de primer orden fue 0.0177.

- Para las pruebas de degradación con el modelo LHHW, se encontró que la degradación de azul de metileno fue muy satisfactoria, pues siguió la cinética del modelo LHHW tanto en concentraciones altas como bajas. Se calcularon las constantes cinéticas A y B, que dieron como resultado 0.0964 y 0.0211 respectivamente.
- Se demostró cuantitativamente que la degradación de azul de metileno se apega de una mejor manera al modelo LHHW que al de modelo de primer orden mediante el cálculo de la función objetivo, donde el valor del modelo LHHW fue de 0.0332 siendo menor que 0.3329, correspondiente al del modelo de primer orden.
- El hecho que la constante A es diferente de cero, pone de manifiesto que el proceso de transferencia de masa del colorante de la solución a la superficie del catalizador, tiene una influencia en el proceso global de degradación del colorante.
- Finalmente, el conocimiento de la cinética que describe el proceso de fotocatalisis, es el primer paso hacia el diseño de un reactor a mayor escala.

## BIBLIOGRAFÍA

- [1] A. Gómez-Gutiérrez, M. J. Miralles, I. Corbella, S. García, S. Navarro, y X. Llebaria, “La calidad sanitaria del agua de consumo”, *Gac. Sanit.*, vol. 30, pp. 63–68, nov. 2016, doi: 10.1016/j.gaceta.2016.04.012.
- [2] L. Carazo Fernández, R. Fernández Alvarez, F. J. González-Barcala, y J. A. Rodríguez Portal, “Indoor Air Contaminants and Their Impact on Respiratory Pathologies”, *Arch. Bronconeumol. Engl. Ed.*, vol. 49, núm. 1, pp. 22–27, ene. 2013, doi: 10.1016/j.arbr.2012.11.004.
- [3] G. Tafurt-García, L. Copete-Pertuz, M. S. Pérez-Grisales, A. L. Mora-Martínez, G. Correa Londoño, y M. Castrillón-Tobón, “Decolorization of Reactive Black 5 Dye by Heterogeneous Photocatalysis with TiO<sub>2</sub>/UV”, *Rev. Colomb. Quím.*, vol. 47, núm. 2, pp. 36–44, may 2018, doi: 10.15446/rev.colomb.quim.v47n2.67922.
- [4] R. Gusain, K. Gupta, P. Joshi, y O. Khatri, “Adsorptive removal and photocatalytic degradation of organic pollutants using metal oxides and their composites: A comprehensive review”, *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 272, p. 102009, ago. 2019, doi: 10.1016/j.cis.2019.102009.
- [5] V. B. Vianna, A. R. Tôrres, y E. B. Azevedo, “Degradação de corantes ácidos por processos oxidativos avançados usando um reator com disco rotatório de baixa velocidade”, *Quím. Nova*, vol. 31, núm. 6, pp. 1353–1358, 2008, doi: 10.1590/S0100-40422008000600015.
- [6] R. Ramasany, H. Ahmed, y S. Karthik, “Development of microbial consortium for the biodegradation and biodecolorization of textile effluents”, *J. Urban Environ. Eng.*, vol. 6, núm. 1, pp. 36–41, jun. 2012, doi: 10.4090/juee.2012.v6n1.036041.
- [7] T. Robinson, G. McMullan, R. Marchant, y P. Nigam, “Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative”, *Bioresour. Technol.*, vol. 77, núm. 3, pp. 247–255, may 2001, doi: 10.1016/S0960-8524(00)00080-8.
- [8] M. F. El-Berry, S. A. Sadeek, A. M. Abdalla, y M. Y. Nassar, “Microwave-assisted fabrication of copper nanoparticles utilizing different counter ions: An efficient photocatalyst for photocatalytic degradation of safranin dye from aqueous media”, *Mater. Res. Bull.*, vol. 133, p. 111048, ene. 2021, doi: 10.1016/j.materresbull.2020.111048.
- [9] 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.
- [10] I. Ali y V. K. Gupta, “Advances in water treatment by adsorption technology”, *Nat. Protoc.*, vol. 1, núm. 6, pp. 2661–2667, 2006, doi: 10.1038/nprot.2006.370.
- [11] N. Saffaj *et al.*, “Filtration of solution containing heavy metals and dyes by means of ultrafiltration membranes deposited on support made of Moroccan clay”, *Desalination*, vol. 168, pp. 301–306, ago. 2004, doi: 10.1016/j.desal.2004.07.013.
- [12] F. Daoud, D. Pelzer, S. Zuehlke, M. Spittler, y O. Kayser, “Ozone pretreatment of process waste water generated in course of fluoroquinolone production”, *Chemosphere*, vol. 185, pp. 953–963, oct. 2017, doi: 10.1016/j.chemosphere.2017.07.040.
- [13] S. Popli y Upendra. D. Patel, “Destruction of azo dyes by anaerobic–aerobic sequential biological treatment: a review”, *Int. J. Environ. Sci. Technol.*, vol. 12, núm. 1, pp. 405–420, ene. 2015, doi: 10.1007/s13762-014-0499-x.
- [14] G. Romero Ortiz, L. Lartundo-Rojas, J. E. Samaniego-Benítez, Y. Jiménez-Flores, H. A. Calderón, y A. Mantilla, “Photocatalytic behavior for the phenol degradation of ZnAl layered double hydroxide functionalized with SDS”, *J. Environ. Manage.*, vol. 277, p. 111399, ene. 2021, doi: 10.1016/j.jenvman.2020.111399.

- [15] J. Zhou, J. Ding, H. Wan, y G. Guan, “Boosting photocatalytic degradation of antibiotic wastewater by synergy effect of heterojunction and phosphorus doping”, *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 582, pp. 961–968, ene. 2021, doi: 10.1016/j.jcis.2020.08.099.
- [16] D. M. Blake, “Bibliography of work on the heterogeneous photocatalytic removal of hazardous compounds from water and air--update number 4 to October 2001”, *National Renewable Energy Laboratory*, núm. 4, p. 272, 2001.
- [17] F. Orellana-García, M. A. Álvarez, M. V. López-Ramón, J. Rivera-Utrilla, M. Sánchez-Polo, y M. Á. Fontecha-Cámara, “Photoactivity of organic xerogels and aerogels in the photodegradation of herbicides from waters”, *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 181, pp. 94–102, feb. 2016, doi: 10.1016/j.apcatb.2015.07.044.
- [18] H. Huang, D. Y. C. Leung, P. C. W. Kwong, J. Xiong, y L. Zhang, “Enhanced photocatalytic degradation of methylene blue under vacuum ultraviolet irradiation”, *Catal. Today*, vol. 201, pp. 189–194, mar. 2013, doi: 10.1016/j.cattod.2012.06.022.
- [19] R. J. Tayade, P. K. Surolia, R. G. Kulkarni, y R. V. Jasra, “Photocatalytic degradation of dyes and organic contaminants in water using nanocrystalline anatase and rutile TiO<sub>2</sub>”, *Sci. Technol. Adv. Mater.*, vol. 8, núm. 6, pp. 455–462, sep. 2007, doi: 10.1016/j.stam.2007.05.006.
- [20] A. Mills y S.-K. Lee, “A web-based overview of semiconductor photochemistry-based current commercial applications”, *J. Photochem. Photobiol. Chem.*, vol. 152, núm. 1, pp. 233–247, sep. 2002, doi: 10.1016/S1010-6030(02)00243-5.
- [21] S. Natarajan, H. C. Bajaj, y R. J. Tayade, “Recent advances based on the synergetic effect of adsorption for removal of dyes from waste water using photocatalytic process”, *J. Environ. Sci.*, vol. 65, pp. 201–222, mar. 2018, doi: 10.1016/j.jes.2017.03.011.
- [22] S. Mohan, M. Vellakkat, A. Aravind, y R. U, “Hydrothermal synthesis and characterization of Zinc Oxide nanoparticles of various shapes under different reaction conditions”, *Nano Express*, vol. 1, núm. 3, p. 030028, dic. 2020, doi: 10.1088/2632-959X/abc813.
- [23] R. Ja, J. T, D. J, S. S, y F. D, “Reaction of NO<sub>2</sub> with Zn and ZnO: Photoemission, XANES, and density functional studies on the formation of NO<sub>3</sub>”, *J. Phys. Chem. B*, vol. 104, núm. 2, pp. 319–328, 2000.
- [24] P. S. Dutta, H. L. Bhat, y V. Kumar, “The physics and technology of gallium antimonide: An emerging optoelectronic material”, *J. Appl. Phys.*, vol. 81, núm. 9, pp. 5821–5870, may 1997, doi: 10.1063/1.365356.
- [25] Q. Wan, C. L. Lin, X. B. Yu, y T. H. Wang, “Room-temperature hydrogen storage characteristics of ZnO nanowires”, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 84, núm. 1, pp. 124–126, dic. 2003, doi: 10.1063/1.1637939.
- [26] J. Nomoto, M. Konagai, T. Miyata, y T. Minami, “Resistivity characteristics of transparent conducting impurity-doped ZnO films for use in oxidizing environments at high temperatures”, *J. Vac. Sci. Technol. A*, vol. 28, núm. 4, pp. 861–866, jun. 2010, doi: 10.1116/1.3455814.
- [27] A. B. Moghaddam, T. Nazari, J. Badraghi, y M. Kazemzad, “Synthesis of ZnO Nanoparticles and Electrodeposition of Polypyrrole/ZnO Nanocomposite Film”, *Int J Electrochem Sci*, vol. 4, p. 11, 2009.
- [28] G. Barraza-Garza, L. A. de la Rosa, A. Martínez-Martínez, H. Castillo-Michel, M. Cotte, y E. Alvarez-Parrilla, “La microespectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIRM) en el estudio de sistemas biológicos”, *Rev. latinoam. quím*, vol. 41, pp. 125–148, 2013.
- [29] J. Clavijo, “Caracterización de materiales a través de medidas de microscopía electrónica de barrido (SEM)”, *Elementos*, vol. 3, núm. 3, Art. núm. 3, sep. 2013, doi:

10.15765/e.v3i3.420.

- [30] M. E. A. Ceja y G. G. C. Arizaga, “Utilidad de la difracción de rayos x en las nanociencias”, *Mundo Nano Rev. Interdiscip. En Nanociencias Nanotecnología*, vol. 3, núm. 2, Art. núm. 2, 2010, doi: 10.22201/ceiich.24485691e.2010.2.52223.
- [31] Isabel Cristina Castellanos Cuéllar, Javier Ricardo Velandia Cabra, Miguel Ángel González Curbelo, Diana Angélica Varela Martínez, Eduardo Ramírez Valencia, *Aplicaciones y generalidades de un espectrofotometro uv vis uv 1800 ean*, 1ra edición. Bogota: Universidad EAN, 2018.
- [32] Y. Li, S. Sun, M. Ma, Y. Ouyang, y W. Yan, “Kinetic study and model of the photocatalytic degradation of rhodamine B (RhB) by a TiO<sub>2</sub>-coated activated carbon catalyst: Effects of initial RhB content, light intensity and TiO<sub>2</sub> content in the catalyst”, *Chem. Eng. J.*, vol. 142, núm. 2, pp. 147–155, ago. 2008, doi: 10.1016/j.cej.2008.01.009.
- [33] J.-M. Herrmann, “Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants”, *Catal. Today*, p. 15, 1999.
- [34] H. Lachheb *et al.*, “Photocatalytic degradation of various types of dyes (Alizarin S, Crocein Orange G, Methyl Red, Congo Red, Methylene Blue) in water by UV-irradiated titania”, *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 39, pp. 75–90, nov. 2002, doi: 10.1016/S0926-3373(02)00078-4.
- [35] I. K. Konstantinou y T. A. Albanis, “TiO<sub>2</sub>-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations: A review”, *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 49, núm. 1, pp. 1–14, abr. 2004, doi: 10.1016/j.apcatb.2003.11.010.
- [36] M. Vautier, C. Guillard, y J.-M. Herrmann, “Photocatalytic Degradation of Dyes in Water: Case Study of Indigo and of Indigo Carmine”, *J. Catal.*, vol. 201, núm. 1, pp. 46–59, jul. 2001, doi: 10.1006/jcat.2001.3232.
- [37] Cunningham, J., Al-Sayyed G., S. Srijaranai, *Adsorption of Model Pollutants onto TiO<sub>2</sub> Particles in Relation to Photoremediation of Contaminated Water*. CRC Press, 2018, pp. 317–348. doi: 10.1201/9781351069847-24.
- [38] E. Vulliet, J.-M. Chovelon, C. Guillard, y J.-M. Herrmann, “Factors influencing the photocatalytic degradation of sulfonylurea herbicides by TiO<sub>2</sub> aqueous suspension”, *J. Photochem. Photobiol. Chem.*, vol. 159, pp. 71–79, jun. 2003, doi: 10.1016/S1010-6030(03)00108-4.
- [39] K. Steffy, G. Shanthi, A. S. Maroky, y S. Selvakumar, “Synthesis and characterization of ZnO phytonanocomposite using *Strychnos nux-vomica* L. (Loganiaceae) and antimicrobial activity against multidrug-resistant bacterial strains from diabetic foot ulcer”, *J. Adv. Res.*, vol. 9, pp. 69–77, ene. 2018, doi: 10.1016/j.jare.2017.11.001.
- [40] X. Zhang, Y. Chen, S. Zhang, y C. Qiu, “High photocatalytic performance of high concentration Al-doped ZnO nanoparticles”, *Sep. Purif. Technol.*, vol. 172, pp. 236–241, ene. 2017, doi: 10.1016/j.seppur.2016.08.016.
- [41] S. Kumar, K. Asokan, R. K. Singh, S. Chatterjee, D. Kanjilal, y A. K. Ghosh, “Investigations on structural and optical properties of ZnO and ZnO:Co nanoparticles under dense electronic excitations”, *RSC Adv*, vol. 4, núm. 107, pp. 62123–62131, 2014, doi: 10.1039/C4RA09937K.
- [42] P. Luque *et al.*, “Green synthesis of zinc oxide nanoparticles using *Citrus sinensis* extract”, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 29, jun. 2018, doi: 10.1007/s10854-018-9015-2.