UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



ELIMINACIÓN FOTOCATALÍTICA DE COLORANTE ÁCIDO VIOLETA 7 EMPLEANDO COMO CATALIZADOR UN COMPOSITO DE ZnO/PPy EN UN REACTOR ANULAR CONTINUO

POR

I.Q. DIEGO ALEXANDER GONZÁLEZ CASAMACHIN

COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE MAESTRÍA EN CIENCIAS CON ORIENTACIÓN EN PROCESOS SUSTENTABLES

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS SUBDIRECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO



ELIMINACIÓN FOTOCATALÍTICA DE COLORANTE ÁCIDO VIOLETA 7 EMPLEANDO COMO CATALIZADOR UN COMPOSITO DE ZnO/PPy EN UN REACTOR ANULAR CONTINUO

POR

I.Q. DIEGO ALEXANDER GONZÁLEZ CASAMACHIN

COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE MAESTRÍA EN CIENCIAS CON ORIENTACIÓN EN PROCESOS SUSTENTABLES

ELIMINACIÓN FOTOCATALÍTICA DE COLORANTE ÁCIDO VIOLETA 7 EMPLEANDO COMO CATALIZADOR UN COMPOSITO DE ZnO/PPy EN UN REACTOR ANULAR CONTINUO

Aprobación de la tesis:
Dr. Javier Rivera de la Rosa
Asesor de tesis
Dr. Carlos Javier Lucio Ortiz
Dra. Nancy Elizabeth Dávila Guzmán
Dr. Iván Alonso Santos López
Dra. Ma. Araceli Hernández Martínez Jefe de la División de Estudios de Posgrado

RESUMEN

Diego Alexander González Casamachin Fecha de Graduación: Julio, 2018

Universidad Autónoma de Nuevo León

Facultad de Ciencias Químicas

Título del Estudio: ELIMINACIÓN FOTOCATALÍTICA DE COLORANTE ÁCIDO VIOLETA 7 EMPLEANDO COMO CATALIZADOR UN COMPÓSITO DE ZnO/PPy EN UN REACTOR ANULAR CONTINUO

Número de páginas: 123 Candidato para el grado de Maestro

en Ciencias con Orientación en

Procesos Sustentables.

Área de Estudio: Fotocatálisis Heterogénea y Procesos Sustentables

Propósito y Método del Estudio: El propósito de este trabajo es estudiar la cinética de eliminación fotocatalítica del colorante ácido violeta 7 mediante el empleó del compósito de ZnO/PPy como catalizador radiación de luz visible y los efectos de transferencia de masa en un reactor anular continuo. Para el estudio de la transferencia de masa se empleó un modelo de tres resistencias en serie. Los datos experimentales del reactor anular continuo se ajustaron a un modelo de tipo Langmuir-Hinshelwood.

Contribuciones y conclusiones: Estudio cinético de la reacción de degradación del colorante ácido violeta 7 en fase acuosa en un reactor anular continuo usando como fotocatalizador ZnO/PPy. Mediante un gráfico de resistencia global en función del módulo de Thiele se determinó que las reacciones de eliminación del ácido violeta 7 se llevaron a cabo en un régimen cinéticamente controlado.

DEDICATORIA

A Dios

Por llenarme de bendiciones a lo largo de este desafiante, pero hermoso camino llamado vida.

A mi madre Herminia

Por sus concejos, amor, cariño, apoyo incondicional, y por enseñarme que de la mano de Dios todo es posible.

A mi padre Néstor

Por enseñarme a traspasar las barreras de lo inalcanzable mediante esfuerzo, perseverancia y dedicación.

A mi hermanita Martha

Por su amor, cariño y apoyo incondicional durante todos estos años.

A mi novia Johhana.

Por compartir su amor, cariño, concejos, motivación y apoyo incondicional durante estos maravillosos años.

A mis abuelos

María Ofelia (QEPD) y Pedro María (QEPD) por brindarme todo su amor y compresión durante mi infancia, esto se lo debo a ustedes.

AGRADECIMIENTOS

A toda mi familia por su constante apoyo, cariño y amor incondicional.

A la Universidad Autónoma de Nuevo León y a la Facultad de Ciencias Químicas, por abrirme las puertas a su prestigiosa casa de estudio.

Al Concejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT), por la beca otorgada para la realización satisfactoria de mi estudio de maestría.

Al **Dr. Javier Rivera**, por su dedicación, enseñanza y apoyo en el desarrollo de este proyecto a lo largo de la maestría.

A mi comité tutorial, Dr. Carlos Lucio, Dra. Nancy Guzmán y el Dr. Iván Santos por sus valiosas sugerencias y guía en el desarrollo del presente trabajo.

Al **Dr. Carlos García y su grupo de trabajo**, por su apoyo y concejos durante mi estancia de investigación en Clemson University en Department of Chemistry at South Caroline.

Al cuerpo académico de la **Maestría en Ciencias con Orientación en Procesos Sustentables** que contribuyeron con mi formación como Maestro en Ciencias.

A mi gran amigo y compañero de grupo de investigación **Francisco Morales**, por sus concejos y apoyo incondicional.

A mis apreciados **amigos y compañeros de laboratorio**: José Toro, Héctor Pérez, Natalia Ramírez y Felipe Mejía, por el apoyo brindado y su valiosa amistad.

A todos los que me apoyaron de forma directa o indirecta, y a los que quizá no recordé en su momento. ¡Muchas gracias!

CONTENIDO

LISTA DE TABLAS	i
LISTA DE FIGURAS	ii
NOMENCLATURA	iv
1. INTRODUCCIÓN	1
2. ANTECEDENTES	
2.1. La industria textil	
2.2. Colorantes empleados en la industria textil	
2.3. Los colorantes azoicos	
2.4. Efectos de los colorantes azoicos en la salud y el medio ambiente 2.5. Colorante ácido violeta 7 como molécula modelo	გ
2.6. Tecnologías de tratamiento de colorantes tipo azo en aguas residuales	10
2.6.2. Métodos físicos	
2.6.3. Métodos naicos	
2.7. Reactor fotocatalítico y cinética de reacción en la eliminación d	
contaminantes	
2.7.1. Fotoreactor anular	
2.7.2. Cinética de reacción	
2.8. Hipótesis	
2.9. Objetivo general	29
2.9.1. Objetivos específicos	
3. METODOLOGÍA	31
3.1. Materiales y reactivos	31
3.2. Parte experimental	
3.2.1. Síntesis de nanopartículas de óxido de zinc	
3.2.2. Polimerización del pirrol sobre nanoparticulas de ZnO	33
3.2.3. Caracterización de los fotocatalizadores de ZnO/PPy	34
3.3. Equipos de análisis de las muestras de reacción	40
3.3.1. Carbono orgánico total	
3.3.2. Espectrofotómetro UV-Vis	
3.4. Eliminación fotocatalítica de colorante AV7 en el reactor batch con e	
compósito de ZnO/PPy disperso.	43
3.5. Pruebas de durabilidad e inactividad de 3 adherentes comerciales	
3.6. Eliminación fotocatalítica de colorante AV7 en el reactor batch con el colorante AV7 en el colo	
compósito de ZnO/PPy soportado en un porta muestra.	
3.7. Sistema de reactor anular continuo	
3.7.1. Estudio de la actividad fotocatalítica de los catalizadores de ZnO/PP	
en la fotodegradación del colorante ácido violeta 7 en un reactor anula	<i>1</i> [
continuo. 49	10
3.8. Obtención de parámetros cinéticos y ajuste de modelos cinéticos a partir d	ie ⊿a

3.9. Evaluación transferencia de masa en la eliminación del colorante ácido viole 7 en el reactor continuo	
3.10. Medición de los espectros de las lámparas empleadas	
3.11. Determinación de huecos en la superficie del compósito ZnO/PPy	57
3.12. Determinación de radicales hidroxilo en la superficie del compósito ZnO/PPy	
3.13. Disposición de los residuos generados	
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	60
4.1. Caracterización	
4.1.1. Difracción de Rayos X	60
4.1.2. Espectroscopia de Ultravioleta-Visible con Reflectancia Difusa (L	IV-
Vis RD) 61 4.1.3. Espectroscopia Infrarroja (FTIR)	61
4.1.4. Análisis termogravimétrico (TGA)	64
4.1.4. Análisis termogravimétrico (TGA)	60 68
4.1.6. Isotermas de fisisorción de nitrógeno	
4.1.7. Prueba de adsorción del ZnO/PPy en AV7 en polvo	
4.1.8. Titulaciones potenciométricas para el compósito ZnO/PPy	
4.2. Espectros de emisión de la fuente de iluminación utilizada	
4.3. Eliminación fotocatalítica de colorante AV7 en el reactor batch con	el
compósito de ZnO/PPy disperso en polvo	77
4.4. Pruebas de durabilidad e inactividad de 3 adherentes comerciales soportan	
el compósito de ZnO/PPy en un cubre muestras	
4.5. Eliminación fotocatalítica de colorante AV7 en el reactor batch con	
compósito de ZnO/PPy soportado	83
4.6. Ajuste de los modelos cinéticos a partir de los datos experimentales obtenio	OS O 4
en el reactor batch con el compósito de ZnO/PPy soportado	
colorante ácido violeta 7 en el reactor batch.	
4.8. Eliminación fotocalítica de colorante ácido violeta 7 en el reactor anu	
continuo.	
4.9. Ajustes de modelos cinéticos para el reactor continuo	
4.10. Determinación de formación de huecos en la superficie del compós	
ZnO/PPy	
4.11. Determinación de formación de radicales hidroxilo en la superficie o	
compósito ZnO/PPy	98
5. CONCLUSIONES	99
5.1. Conclusiones	99
6 RIBLIOGRAFÍA	101

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Materiales y reactivos empleados	
Tabla 3. Modelos cinéticos usados en los datos experimentales 5	
Tabla 4. Análisis elemental de la imagen SEM, de las zonas demarcadas 6	
Tabla 5. Propiedades texturales del ZnO/PPy	
Tabla 6. Propiedades texturales de diferentes compósitos	
Tabla 7. Parámetros iniciales y capacidad de adsorción máxima del AV7 7	
Tabla 8. Capacidades de adsorción máxima de diferentes materiales para	
remoción de colorantes a 25°C	′3
Tabla 9. Modelos de ajuste empleados para el reactor batch	35
Tabla 10. Parámetros cinéticos del modelo M1 empleados en el reactor batc	h.
	37
Tabla 11. Propiedades termodinámicas de adsorción y constante cinética 8	
Tabla 12. Entropías totales estándar de algunos grupos funcionales del AV7. 8	39
Tabla 13. Modelos empleados para los datos del reactor anular continúo con s	3U
respectivo coeficiente de determinación, a las temperaturas de 25,30 y 40°C. S)4
Tabla 14. Parámetros cinéticos del modelo M1 empleado en el reacti	
Tabla 15. Propiedades termodinámicas de adsorción y constante cinética 9)6

LISTA DE FIGURAS

	_
Figura 1. Contaminación con colorantes de la industria textil	6
Figura 2. Ejemplos de colorantes textiles y sus cromóforos (en rojo):	a)
antraquinona (b) azo (c) triarilmetano (d) nitro y (e) índigo	
Figura 3. Estructura del Colorante ácido violeta 7.	
Figura 4. Tecnologías para el tratamiento de colorantes azo.	
Figura 5. Esquema de fotocatálisis heterogénea	
Figura 6. Posición de las bandas de valencia y de conducción de algur	าดร
semiconductores	16
Figura 7. Reactor tubular fotocatalítico en fase gas con lámparas UV	25
Figura 8.Analizador de COT Shimadzu modelo 5000A.	
Figura 9. Espectrofotómetro 2401PC marca Shimadzu	
Figura 10. Sistema de reacción del reactor batch con los compósito ZnO/F	
disperso	43
Figura 11. Montaje experimental propuesto para la evaluación de 3 adhesiv	os.
	45
Figura 12. Sistema del reactor continuo., 1: válvula de salida, 2: termopares	, 3:
tarjeta de registro de temperatura, 4: anillo de cuarzo y foco led, 5: rotámetro	
bomba peristáltica, 7: plancha agitadora	
Figura 13. Sección transversal del anillo donde se soporta el fotocatalizador	
el reactor anular continuo.	
Figura 14. Volumen de control para la evaluación de las resistencias	
Figura 15. Espectro radiómetro Ps-200. a) Sensor, b) foco, c) radiómetro,	
computadora	
Figura 16. Espectrofotómetro de Fluorescencia	. 58
Figura 17. Contenedores de residuos de los laboratorios de la F.C.Q	59
Figura 18. Difracción de rayos x del ZnO y ZnO/PPy	
Figura 19. UV-Vis-NIR del ZnO	
Figura 20. UV-Vis-NIR a) polipirrol (PPy), b) compósito (ZnO/PPy), c) ZnO	
Figura 21. FTIR de a) polipirrol, b) compósito ZnO/PPy y c) ZnO	
Figura 22.Termograma del compósito ZnO/PPy	
Figura 23. Imagen SEM del compósito ZnO/PPy	
Figura 24. Análisis elemental de la imagen SEM, en las zonas demarcadas	por
el triángulo y círculo	69
Figura 25. Isoterma de adsorción del ZnO/PPy en AV7	72
Figura 26. Titulaciones potenciométricas del compósito ZnO/PPy	
Figura 27. Espectros de emisión de un foco led marca IPSA	
Figura 28. Espectro de emisión de una lámpara de luz visible FL15AQ ma	
·	
Luminación	
Figura 29. Espectro de emisión de una lámpara de luz ultravioleta T-15 ma	
Cole-Parmer	
Figura 30. Degradación de colorante AV7 a 10 ppm con el compósito	
ZnO/PPy disperso, a) radiación de luz visible y b) radiación de luz ultra viole	∍ta.
	78

Figura 31. Mineralización de colorante AV7 a 10ppm con el compósito de ZnO/PPy disperso, a) irradiación de luz visible, b) irradiación de luz ultra violeta.
Figura 32. Prueba de inactividad de los adherentes, a) R-100, b) R-5000 y c) S-
F109
Figura 33. Pruebas de inactividad de los adherentes, a) R-100 sólo, b) R-5000, c) R-100 + ZnO/PPy y d) R-5000 + ZnO/PPy
Figura 34. Degradación de colorante AV7 a temperaturas de 25,35 y 40°C
durante 6 horas de irradiación
Figura 35. Degradación de colorante AV7 a temperaturas de 25,35 y 40°C
durante 3 horas de irradiación con ajuste del modelo M1 en líneas continuas. 86 Figura 36. Gráfico de resistencias vs el módulo de Thiele
Figura 37. Actividad catalítica del compósito ZnO/PPy en la de eliminación de
colorante AV7 en el reactor anular continuo a 25, 35 y 40°C
Figura 38. Actividad catalítica del compósito en la de eliminación de colorante
AV7 en reactor anular continuo con ajuste del modelo M2 95
Figura 39. Formación de huecos en la superficie del compósito ZnO/PPy 97
Figura 40. Formación de radicales hidroxilo en la superficie del compósito
ZnO/PPy 98

NOMENCLATURA

AV7 Colorante ácido violeta 7

AOT 2-etilhexil sulfosuccinato de sodio

BET Brunauer-Emmett-Teller

BJH Barrett-Joyner-Halenda

BV Banda de valencia

BC Banda de conducción

C Constante de velocidad de la luz

CTAB Bromuro de hexadeciltrimetilamonio

COT Carbono Orgánico Total

C_o Concentración Inicial

Ce Concentración en el equilibrio

DQO Demanda química de oxígeno

 D_e Difusividad efectiva

 D_{p} Difusividad en los poros

EDS Espectrometría de dispersión de energía de rayos X

e Electrón

eV Electrón-Volts

Ea Energía de Activación

EGC Escuela de Graduados en Ciencias

EDXS Espectroscopia de Rayos X de Energía Dispersiva

FCQ Facultad de Ciencias Químicas

FTIR Espectroscopia de Infrarrojo con Transformadas de Fourier

 F_{AV7} Flujo molar de AV7

GC/MS Cromatografía de gases acoplado a espectroscopia de masas

h⁺ Hueco

h Constante de Planck

ΔH° Cambio de entalpía de adsorción estándar

HPLC Cromatografía Líquida de Alta Resolución

HPLC/MS HPLC acoplado a espectroscopia de masas

ISOV Isovaleraldehído

IUPAC Unión Internacional de Química Pura y Aplicada

JCPDS Comité Conjunto de Estándares en Difracción en Polvo

k Constante cinética

K Constante de adsorción

k° Factor preexponencial

PAO Procesos avanzados de oxidación

MTBE Éter metil-ter -butil éter

mm Milímetros

mg Miligramos

nm nanómetros

NIR Cerca al infrarrojo

OH Radical OH*

pH Potencial de Hidrógeno

pHpcc Punto de carga cero

q Capacidad de adsorción máxima

LVRPA Velocidad volumétrica total de absorción de fotones

L-H Langmuir-Hinshelwood

ppm Partes por millón

PPy Polipirrol

R² Coeficiente de determinación

R Constante universal de los gases

Re Número adimensional de Reynolds

r Velocidad de Reacción

R-100 Adherente Resistol 100

R-5000 Adherente Resistol 5000

ΔS° Cambio de entropía de adsorción

s Segundo

SDS Dodecilsulfato de sodio

SEM Microscopía Electrónica de Barrido

 S_{ac}^{0} Entropía total estándar en fase acuosa

She Número de Sherwood externo

Sc Número de Schmidt

t Tiempo

T Temperatura (°C)

TMA Trimetilamina

TGA Análisis Termogravimétrico

UV Ultra violeta

UANL Universidad Autónoma de Nuevo León

UASLP Universidad Autónoma de San Luis Potosí

DRX Difracción de Rayos X

 W_{cat} Peso de catalizador

wt% Porcentaje en peso

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

La necesidad de preservar el medio ambiente ha llevado a la búsqueda de nuevos métodos para la eliminación eficiente de compuestos químicos que alteran la estabilidad de nuestros recursos. En este sentido, la contaminación del agua es un hecho de gran importancia, ya que los contaminantes pueden acumularse y transportarse tanto por las aguas superficiales como subterráneas, para las cuales la fuente principal de daño son las aguas residuales municipales e industriales [1]. Uno de los principales motivos de la contaminación del recurso hídrico es debido a la mala gestión de los residuos producidos por la intensa actividad industrial. Por consiguiente, el sector textil se postula como una de los mayores contribuyentes a dicha problemática, ya que utiliza enormes cantidades de agua de proceso y productos químicos. Además, cerca del 20% de los colorantes en el mundo entran a las aguas residuales textiles durante el proceso de teñido [2].

Por otra parte, la descarga de aguas residuales textiles arrastra consigo sustancias difíciles de degradar por medio del proceso natural del río como colorantes químicos y suavizantes, entre otros generados por el proceso de lavado y teñido. En ese aspecto, el proceso de teñido presenta ineficiencias debido a que grandes cantidades de colorantes se pierden en las aguas residuales afectando el medio ambiente; la cantidad de colorante desechada por el efluente industrial depende de la clase de colorante, esto puede variar entre un 2% para colorantes básicos y 50% para colorantes tipo azo [3].

Por lo anterior, los compuestos sintéticos de mayor preocupación ambiental son los colorantes tipo azo, debido a su uso generalizado en la industria textil, de alimentos, farmacéutica, papelera, de cosméticos entre otras, además de su difícil remoción por medio de tratamientos convencionales, tales como floculación, adsorción de carbón activado y métodos biológicos; esto se debe a que los colorantes tipo azo presentan baja solubilidad, tamaño molecular excesivo e incapacidad de inducir la síntesis de enzimas degradadoras, por lo cual son considerados como compuestos recalcitrantes. En consecuencia, la difícil degradación de los azo-compuestos como el colorante ácido violeta 7 (AV7), se debe a la presencia de uno o más enlaces azo (-N=N-) en asociación con estructuras aromáticas complejas, las cuales también pueden contener grupos ácido-sulfónicos [4].

En respuesta a la necesidad de descontaminación del recurso hídrico, se han realizado numerosas investigaciones por medio de química avanzada, métodos fisicoquímicos y bioquímicos, con el fin de depurar contaminantes peligrosos como, metales pesados y colorantes tóxicos que pueden causar afectaciones directas en la salud humana y del ambiente. En ese aspecto, los procesos de oxidación avanzada (POA) se consideran como los tratamientos de aguas residuales más efectivos para la degradación de colorantes altamente estables [5].

De manera consecuente, una las tecnologías de oxidación avanzada que ha despertado gran interés es la fotocatálisis, debido al uso de aire atmosférico como oxidante, además, las investigaciones han mostrado que degrada contaminantes orgánicos a bajas y medianas concentraciones con una generación baja de contaminantes secundarios [4]. Esta técnica emplea el uso de catalizadores como semi-conductores, los cuales contribuyen a la formación de especies altamente reactivas como el radical hidroxilo, el cual destruye completamente los contaminantes de las aguas residuales de forma rápida y no selectiva [6].

Para llevar a cabo la fotocatálisis se pueden usar diferentes tipos de

semiconductores como óxidos y sulfuros adecuados para promover o catalizar un amplio rango de reacciones químicas. Algunos de estos semiconductores que pueden usarse como fotocatalizadores son: ZnO, TiO₂, CeO₂, CdS, ZnS, etc. El ZnO ha sido considerado como un fotocatalizador prometedor de bajo costo con estabilidad física y química, alta capacidad oxidativa y disponibilidad [7]. Sin embargo, debido a que su banda prohibida es de 3.2 eV es solo fotoactivo en el rango de luz UV (265<λ<370 nm), además emplear luz UV en procesos fotocatalíticos es costoso y perjudicial para la salud de las personas que la emplean [8].

Considerando lo anterior, algunas investigaciones se han enfocado en el diseño de fotocatalizadores activos en la luz visible. Esto, se logra reduciendo la banda prohibida de los semiconductores, realizando diferentes dopajes con iones apropiados (metales o no metales) [9]. En ese sentido, el polipirrol (PPy) posee propiedades eléctricas y ópticas, tales como: altos coeficientes de absorción de luz, alta movilidad de portadores de cargas y una excelente estabilidad [10].

Por consiguiente, algunos investigadores han desarrollado modificaciones de diversos semiconductores con PPy, demostrando que este puede mejorar efectivamente la fotoactividad de TiO₂ [11], Bi₂WO₆ [12] y ZnO [5] con irradiación de luz visible . Además, se ha reportado que el ZnO ha sido más eficiente que el TiO₂ bajo ciertas condiciones. El ZnO presentó mayor eficacia que el TiO₂ en la oxidación fotocatalítica de aguas residuales de blanqueo de pulpa [13], y fenol[14]. Estos factores justifican el desarrollo de materiales como el ZnO soportado (funcionalizado) en el polipirrol, el cual concede fotoactividad en la región de luz visible. Por lo tanto, las características fotoactivas de dicho material facilitarán su uso en otras aplicaciones emergentes en el área ambiental [15].

Por otro lado, gran parte de los estudios realizados en torno a la degradación de colorantes en solución acuosa han sido desarrollados en reactores batch, lo cual dificulta el desarrollo de dicha tecnología a nivel industrial, debido a que el catalizador empleado se debe dispersar (homogenizar) en toda la solución del

colorante a eliminar; lo cual implicará una posterior centrifugación dificultando la reutilización del fotocatalizador.

De acuerdo a lo antes planteado, la degradación de AV7 empleando como fotocatalizador un composito de ZnO/PPy en un reactor anular continuo aún no ha sido estudiada; por lo tanto, es de interés de este proyecto evaluar el desempeño de dicho fotocatalizador en la degradación del AV7, controlando y manipulando parámetros como: temperatura del proceso, pH de la solución, carga inicial de catalizador, concentración inicial del colorante e intensidad de la luz, los cuales facilitarán la completa eliminación (mineralización) del AV7.

CAPÍTULO 2

ANTECEDENTES

2.1. La industria textil

En la actualidad, la creciente demanda de productos textiles ha traído consigo un aumento proporcional de sus aguas residuales, además de su alto consumo de agua potable en sus procesos de teñido. Por otra parte, se estima que el 15% de la producción mundial total de colorantes se pierde durante el proceso de teñido, el cual se desecha en los efluentes; lo cual postula a la industria textil como una de las principales fuentes de contaminación severa a nivel mundial [16].

En consecuencia, el volumen y la composición de dichos efluentes son unos de los más contaminantes en todos los sectores industriales y tienen un gran impacto en los cuerpos receptores a los que son descargados, ya que contienen gran cantidad de contaminantes tóxicos (colorantes), agentes orgánicos disueltos, sales inorgánicas, alta temperatura en el agua, pH que van desde 5 a 10 unidades [17]. Así mismo, la utilización de colorantes textiles cada vez más resistentes provoca la de efluentes fuertemente coloreados; lo cual induce a la reducción de la transparencia y la disminución del oxígeno disuelto, debido a que las altas cargas de color dificultan la función fotosintética de las plantas.

La necesidad actual de la industria textil radica en la búsqueda de colorantes con estabilidad química y fotolítica, por lo que se diseñan colorantes que sean resistentes a la ruptura debida a la exposición a la luz, agua, detergentes, lo cual hace más complicado la degradación de los colorantes. El alto consumo de agua en estos procesos ha generado grandes volúmenes de agua residual que representa un 90-95% del agua utilizada [18], y las elevadas pérdidas como consecuencia de la incompleta fijación de los colorantes a las fibras representando un porcentaje de 200 tonelada/día de estos compuestos al medio ambiente [19].

2.2. Colorantes empleados en la industria textil

La mayoría de los colorantes textiles utilizados son de origen sintético, es decir, poseen una solubilidad alta en el agua, además de ser altamente resistentes a la acción de agentes químicos y poco biodegradables [20]. Los colorantes sintéticos pueden ser clasificados dependiendo de varios factores, tales como su composición química, tipo de aplicación o uso final. Cada tipo de colorante presenta características físicas, químicas y biológicas diferentes, que les atribuyen propiedades recalcitrantes y efectos tóxicos para el ambiente (ver Figura 1).



Figura 1. Contaminación con colorantes de la industria textil [21].

Por otro lado, los colorantes sintéticos se caracterizan por poseer moléculas constituidas por dos grupos fundamentales: el grupo cromóforo, responsable de producir el color y auxocromóforo el cual hace que las moléculas sean más

solubles y den mayor afinidad hacia las fibras [22]. Uno de los objetivos de la industria textil es producir colorantes altamente resistentes y solubles en las prendas; por lo cual han sintetizado estructuras complejas que cumplen con los altos estándares que exigen los consumidores en general. Algunos de los colorantes con estructuras complejas utilizados en la industria textil son: el azul ácido 40, naranja ácido 7, violeta básico 3, ácido pírico y azul ácido 74 (ver Figura 2).

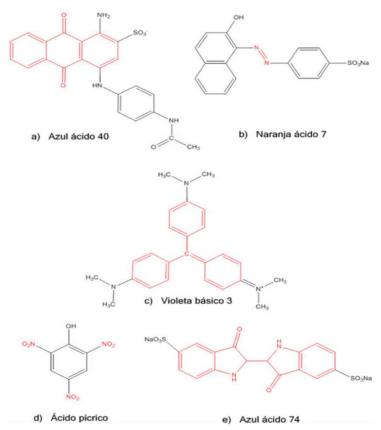


Figura 2. Ejemplos de colorantes textiles y sus cromóforos (en rojo): a) antraquinona (b) azo (c) triarilmetano (d) nitro y (e) índigo [23].

2.3. Los colorantes azoicos

Los colorantes en general están formados por un grupo de átomos llamados cromoforos los cuales son responsables del color. En ese sentido, los colorantes tipo azo se caracterizan por su grupo funcional cromóforo que está

representado por -N=N-. En cuanto a grupos cromoforos de tipo azo se refiere, se destacan tres familias: los monoazo, diazo y triazo; los cuales a su vez conforman las diferentes gamas de colorantes azoicos clasificados como: ácidos, básicos, reactivos, directos, dispersos y pigmentos, siendo los colorantes monoazo dispersos los que mayor consumo tienen debido a que se usan para teñir fibras e hilos de nylon, poliéster, acetato y acrílico [24].

En consecuencia, aproximadamente entre el 10 y 15% de la producción total de colorantes tipo azo son descargados al medio ambiente a través de las aguas residuales [25]. Como resultado de dicha contaminación; se ha demostrado que ciertos colorantes azo pueden ser carcinogénicos y mutagénicos, además de que sus productos de degradación pueden resultar más tóxicos [26]. Así mismo, las aminas aromáticas que se generan de la ruptura del enlace azo son comúnmente conocidas por su potencial carcinógeno [27].

2.4. Efectos de los colorantes azoicos en la salud y el medio ambiente

En años recientes se han llevado a cabo diferentes investigaciones en torno a las afectaciones directas o indirectas que tienen los colorantes sobre la salud humana y el medio ambiente. Así, por ejemplo, en la investigación desarrollada por Kwon *et al.* (2008) mostró la actividad mutagénica del agua de un río cercana a una zona industrial textil, aun cuando no reporta la identificación química de los agentes mutagénicos. También se ha reportado el efecto tóxico de efluentes textiles en hígado y testículos de ratas albinas, encontrando cambios en el contenido total de lípidos y colesterol; lo que revela una disminución en la función testicular, además de alteraciones sobre la síntesis de proteínas sobre las células espermatogénicas [28]. De igual manera, se encontró la disminución de las proteínas en el hígado como resultado de la acción necrótica del efluente con colorantes. Dichos resultados fueron sustentados analizando los daños morfológicos observados en las células del hígado [29].

Por otro lado, debido a las afectaciones que tienen los colorantes sobre la fauna, se han llevado a cabo monitoreos biológicos para explorar sus riesgos en la salud humana. Tal es el caso de la investigación desarrollada por Dönbak *et al.* (2007), en la cual evaluaron el posible riesgo genotóxico para los trabajadores de la industria textil, quienes se exponen a una amplia variedad de químicos como colorantes textiles, agentes blanqueadores, ácidos, álcalis y sales. En los resultados de su estudio, los autores revelan que existe un riesgo de genotoxicidad en los trabajadores [30].

2.5. Colorante ácido violeta 7 como molécula modelo

Entre los colorantes denominados tipo azo se encuentra el colorante ácido violeta 7, el cual ha sido ampliamente utilizado en la industria alimenticia, cosméticos y particularmente, en la industria textil. Este se caracteriza por poseer una conjugación de anillos aromáticos además de la presencia de grupos aminos y sulfónicos (ver Figura 3) convirtiéndolo en un compuesto altamente recalcitrante y genotóxico en comparación con otro tipo de colorantes tipo azo [31]. En consecuencia, el colorante ácido violeta 7 ha sido utilizado como molécula modelo para el estudio de tecnologías enfocadas en la descontaminación de aguas residuales textiles.

Figura 3. Estructura del Colorante ácido violeta 7.

2.6. Tecnologías de tratamiento de colorantes tipo azo en aguas residuales

El desarrollo de una tecnología adecuada para el tratamiento de efluentes textiles es objeto de gran interés en los últimos años debido a la rigidez de la reglamentación ambiental. En virtud de lo anterior, las principales técnicas disponibles para la decoloración de las aguas residuales se pueden agrupar en tres grandes grupos: tratamientos químicos, físicos y biológicos (ver Figura 4) [32].

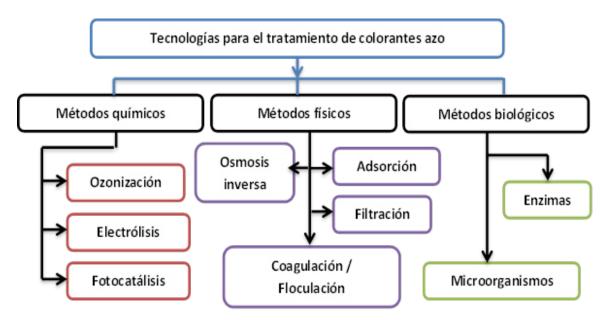


Figura 4. Tecnologías para el tratamiento de colorantes azo [32].

2.6.1. Métodos biológicos

El tratamiento biológico es la técnica más común para el tratamiento de aguas residuales con contenido de colorantes, debido a su bajo costo [22]. Existen varios tratamientos de este tipo que se han utilizado para la decoloración y mineralización de estos compuestos. Un proceso biológico puede ser aerobio (con oxígeno), anaerobio (sin oxígeno) y facultativo (aerobio - anaerobio) y por métodos enzimáticos combinados con peróxido de hidrógeno, enzima/H₂O₂.

2.6.1.1. Sistemas aerobios

Los hongos y las bacterias son los dos grupos de microorganismos que se han estudiado lo más extensamente posible en relación al tratamiento de aguas residuales con colorantes. No obstante cabe señalar que en el caso de colorantes sintéticos no son uniformemente susceptibles a su degradación por procesos aerobios convencionales [22], y los productos de biodegradación pueden ser llegar a ser tóxicos [33].

2.6.1.2. Sistemas anaerobios

Por otra parte, los tratamientos anaerobios son utilizados como pre-tratamiento para la degradación de colorantes sintéticos ya que son una alternativa económica comparada con los sistemas aerobios ya que utilizan aireación y generan una gran cantidad de lodos de desecho [22]. Los colorantes azo pueden reducirse fácilmente bajo condiciones anaerobias, sin embargo generan pequeñas moléculas tales como las aminas aromáticas que son altamente tóxicas (Mohan et al., 2007) [34].

2.6.1.3. Sistema enzimático

En los últimos años se han realizado estudios de métodos enzimáticos para la remoción de compuestos recalcitrantes como los colorantes azo, cuando no pueden ser eliminados por tratamientos biológicos o físicos, [20] ya que presentan ventajas por ser altamente selectivas [35] son menos probables a que se inhiban por sustancias que pueden ser tóxicas para los organismos vivos y su costo podría llegar a ser inferior al de otros métodos.

Por otro lado, algunas de las enzimas que se utilizan en el tratamiento de residuos orgánicos de colorantes son lacasas, peroxidasas, monooxigenasas y dioxigenasas entre otras. Las enzimas extracelulares como las lacasas y peroxidasas generalmente se producen por hongos cuya función natural es

degradar la lignina. La habilidad de los hongos de pudredumbre blanca para degradar colorantes y otros compuestos xenobióticos se debe a la naturaleza no específica de su sistema enzimático. En ese sentido, el uso de lacasas y peroxidasas para la degradación de compuestos xenobióticos resulta muy prometedor [26].

2.6.2. Métodos físicos.

2.6.2.1. Adsorción

El proceso de adsorción ha sido ampliamente utilizado para la remoción de colorantes, la eficacia del mismo está influenciada por una gran variedad de parámetros, entre ellos la interacción entre el colorante (adsorbato) y el soporte (adsorbente), superficie específica, tamaño de la partícula, temperatura, pH o tiempo de contacto. En consecuencia, algunos investigadores se han enfocado en encontrar adsorbentes de bajo costo como: la turba, la bentonita, escorias de acero, plantas, cenizas, mazorca de maíz, virutas de madera, caolín, y sílice, sin embargo, estos adsorbentes de bajo costo tienen capacidades de adsorción generalmente bajos y requieren grandes cantidades de ellos. No obstante, esta técnica no es destructiva, ya que sólo transfiere en contaminante del agua a la matriz sólida. Por consiguiente, las operaciones costosas tales como la regeneración de los materiales adsorbentes y post-tratamiento de desechos sólidos son necesarias [36].

2.6.2.2. Coagulación / Floculación

Este proceso se basa en la adición de polielectrólitos o floculantes inorgánicos (sales de hierro o aluminio), que forman flóculos con las moléculas de colorante facilitando su eliminación por sedimentación [22]. La coagulación se refiere al proceso de desestabilización de las partículas suspendidas de modos que se reduzcan las fuerzas de separación entre ellas, y la floculación tiene relación con los fenómenos de transporte del líquido para que las partículas hagan contacto. Esto implica la formación de puentes químicos entre partículas de

modo que se forme una malla de coágulos, la cual será tridimensional y porosa, lo suficientemente pesada como para sedimentar el contaminante (colorante). Sin embargo, el proceso en sí, no es eficiente para colorantes altamente solubles como: los colorantes azoicos, ácidos y reactivos [37].

2.6.2.3. Filtración

La tecnología de filtración es un componente integral de agua potable y aplicaciones de tratamiento de agua residuales que incluye microfiltración, ultrafiltración, nanofiltración y ósmosis inversa [22]. Los métodos de tratamiento basados en el empleo de membranas permiten una separación efectiva de las moléculas de colorante y otros compuestos de tamaño mayor al del poro de la membrana. Por otra parte, la microfiltración no es de mucho uso para el tratamiento de aguas residuales debido al tamaño de poro, sin embargo la ultrafiltración y nanofiltración son técnicas usadas para el retiro de color en las aguas teniendo como desventaja que las moléculas de los colorantes crean frecuentes obstrucciones en el poro de la membrana [38]. Los principales inconvenientes de estos tratamientos son altas presiones de trabajo, el consumo de energía significativo, el elevado costo de membrana y su uso de vida relativamente corto, que hace que su uso sea limitado para el tratamiento de aguas residuales textiles [22].

2.6.3. Métodos químicos

2.6.3.1. Ozonización

Las técnicas de ozonización consisten en la destrucción de compuestos con base a la elevada capacidad oxidativa del ozono. La reacción de oxidación es rápida, se pueden tratar altos caudales, no se generan residuos ni lodos y se obtiene un efluente incoloro y con baja DQO (Demanda Química de Oxígeno), de manera que es apto para su vertido al medio ambiente. Las ventajas de que presenta dicha técnica es la reutilización del agua ya que puede llegar a

remover el color en su totalidad y la DQO hasta cierto punto, incluso en condiciones críticas como el teñido con tonos claros. Sin embargo, los compuestos que pueden llegar a ser generados por esta técnica pueden tener un mayor carácter tóxico que los colorantes de partida.

2.6.3.2. Electrólisis

La electroquímica es utilizada como un tratamiento terciario para eliminar el color, la decoloración se puede lograr ya sea por oxidación electroquímica con ánodos no solubles o por electro-coagulación. Esta técnica es eficaz en la decoloración de colorantes solubles e insolubles con la reducción de DQO. Sin embargo, los principales inconvenientes son el costo elevado de electricidad y producción de lodos, así como la contaminación de productos orgánicos clorados, metales pesados, debido a la oxidación indirecta [22].

2.6.3.3. Fotocatálisis heterogénea

La fotocatálisis heterogénea es un proceso que se basa en la absorción directa o indirecta de energía radiante (UV o visible) por un sólido inorgánico (el fotocatalizador heterogéneo, que normalmente es un semiconductor). En la región interfacial entre sólido excitado y la solución tienen lugar las reacciones de destrucción o de remoción de los contaminantes, sin que el catalizador sufra cambios químicos [39].

La excitación del semiconductor puede tener lugar de dos formas: por excitación directa del semiconductor, de manera que éste es el que absorbe los fotones usados en el proceso; el otro método consiste en excitación inicial de moléculas adsorbidas en la superficie del catalizador, las que a su vez son capaces de inyectar cargas (electrones) en el semiconductor [39].

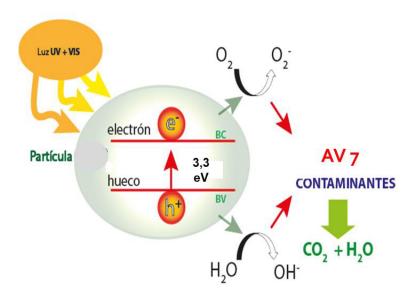


Figura 5. Esquema de fotocatálisis heterogénea

La Figura 5, esquematiza los procesos químicos que ocurren en una partícula de semiconductor cuando ésta es excitada con luz suficientemente energética. Bajo estas condiciones, se crean pares electrón-hueco cuya vida media está en el rango de los nanosegundos; en cuyo lapso deben migrar a la superficie y reaccionar con especies adsorbidas.

2.6.3.3.1. Semiconductores utilizados en la fotocatálisis heterogénea.

Para llevar a cabo la fotocatálisis se pueden usar diferentes tipos de semiconductores como óxidos y sulfuros adecuados para promover o catalizar un amplio rango de reacciones químicas. Algunos de estos semiconductores que pueden usarse como fotocatalizadores son: ZnO, TiO₂, CeO₂, CdS, ZnS, etc. Dichos semiconductores, poseen potenciales redox en los límites de la banda de valencia y conducción que les permite llevar a cabo reacciones de oxidación y reducción (ver Figura 6).

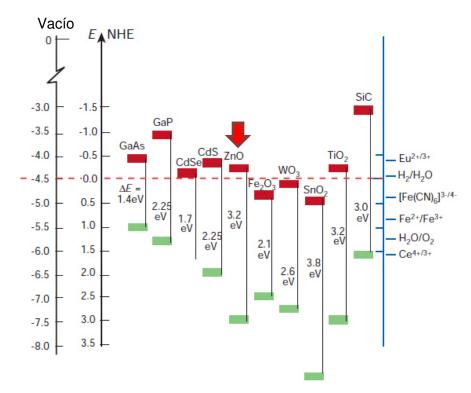


Figura 6. Posición de las bandas de valencia y de conducción de algunos semiconductores

En ese sentido, el ZnO ha sido considerado como un fotocatalizador prometedor de bajo costo con estabilidad física y química, alta capacidad oxidativa y disponibilidad [6]. Sin embargo, debido a que su banda prohibida es de 3.2 eV es solo fotoactivo en el rango de luz UV (265 $<\lambda$ <370 nm), la cual es costosa y perjudicial para la salud humana [7].

2.6.3.3.2. Estrategias para activar al ZnO con luz visible.

Dado que el óxido de zinc tiene un ancho de banda elevado solo puede absorber radiación con longitud de onda por debajo de los 400 nm [7]. Por lo cual, este semiconductor solo puede utilizar entre el 3 y el 5% de la luz solar. Esta propiedad inherente del ZnO retarda la eficiencia global basada en la cantidad total de radiación solar que se alcanza en la superficie de la tierra. En consecuencia, ha habido mucho esfuerzo durante los últimos para desarrollar la

segunda generación de fotocatalizadores de ZnO, TiO₂ entre otros que pueden operar no sólo bajo radiación UV, sino también con luz visible. Teniendo en cuenta lo antes mencionado, el desarrollo de fotocatalizadores que sean activados con luz visible es uno de los objetivos más importantes en el área de la fotocatálisis.

2.6.3.3.3. Óxido de zinc con dopaje metálico y no metálico

Ya se ha reportado [98-100] que al dopar la matriz de ZnO con diversos iones metálicos tales como Vn⁺, Cr⁺³, Mn⁺² o Fe⁺³ provoca que el nivel de la banda de conducción (BC) disminuya. De esta forma, el ancho de la banda prohibida disminuye y el fotocatalizador puede ser activado con luz visible. Sin embargo, los electrones libres de este tipo de fotocatalizador tienen menor poder reductor. Por lo tanto, los rendimientos cuánticos son menores que los obtenidos con catalizadores de ZnO sin dopar.

A continuación, se presentan los estudios realizados concernientes a la síntesis de fotocatalizadores con dopajes de tipo metálico empleados en la degradación de diferentes tipos de contaminantes o moléculas modelos.

En la investigación realizada por Márquez H. *et al.* (2016), produjeron y caracterizaron nano partículas de SrCO₃/SrTiO₃ empleando el método solvotermal con cloruro de estroncio y butoxido de titanio como precursores. Dicho catalizador se evaluó en la degradación de azul de metileno en solución acuosa bajo radiación solar, encontrando que se alcanza una degradación del 94 y 97% del colorante a 30 minutos y 120 minutos respectivamente [40].

De manera semejante, en el estudio realizado por Jianjung G. *et al.* (2012), diseñaron una nueva heterounion de Ag₃PO₄/Cr-SrTiO₃ para eliminar contaminantes gaseosos bajo la radiación de luz visible. Para evaluar su actividad catalítica se realizó la fotodegradación de alcohol isopropilico (AIP),

encontrando que la heterounión de Ag₃PO₄/Cr-SrTiO₃ presentó mayor degradación del alcohol isopropílico bajo la radiación de luz visible en comparación al Ag₃PO₄ y Cr-SrTiO₃ puros, debido a que Ag₃PO₄/Cr-SrTiO₃ degradó el 93% del AIP en 3.8 horas de radiación de luz visible. Por el contrario, la degradación del AIP con el Ag₃PO₄ y Cr-SrTiO₃ fueron de 9% y 12% respectivamente, después de 8 horas bajo radiación de luz visible [41].

Por otro lado, en la investigación realizada por Haitao Z. *et al.* (2007), sintetizaron un compósito de $Fe_2O_3/SrTiO_3$ y posteriormente evaluaron su actividad fotocatalítica por medio de la fotooxidación del metanol; encontrando que el compósito de $Fe_2O_3/SrTiO_3$ con una óptima proporción presentó mejor actividad catalítica que Fe_2O_3 , $SrTiO_3$ y TiO_2 (P-25) bajo la irradiación de luz visible (λ >440nm). Por otro lado, se encontró que la temperatura de calcinación es un factor importante en la preparación de compósitos en polvo con una alta disponibilidad fotocatalítica relativa [42].

De manera análoga, en la investigación realizada por Mitra M. et al. (2016), realizaron la síntesis de nanocompuestos magnéticamente separables gC₃N₄/Fe₃O₄/Ag₃VO₄/Ag₂CrO₄ dicho material se preparó mediante el anclaje de Fe₃O₄, Ag₃VO₄ y Ag₂CrO₄ en la superficie de g-C₃N₄. Posteriormente evaluaron su actividad catalítica por medio de fotodegradación de Rodamina B bajo la luz radiación de visible; encontrando que la actividad del $gC_3N_4/Fe_3O_4/Ag_3VO_4/Ag_2CrO_4$ con un 20% de Ag₂CrO₄ presenta mayor actividad catalítica que las muestras de: g-C₃N₄, g-C₃N₄/Fe₃O₄ У C₃N₄/Fe₃O₄/Ag₃VO₄. En consecuencia, el aumento de la actividad fotocatalítica se atribuyó al aumento de la capacidad de absorción de luz visible y la separación fotogeneradora de pares electrón-hueco [43].

2.6.3.3.4. Polipirrol como dopaje no metálico

En los últimos años los polímeros conductores con dobles enlaces conjugados han recibido gran atención para ser empleados ya sea como matrices conductoras o para ser dispersados en una matriz no conductora y fabricar películas semiconductoras. En particular, el interés en el polipirrol (PPy) ha venido creciendo debido a su buena estabilidad ambiental, facilidad de síntesis y a su alta conductividad eléctrica [44]. Dichas propiedades, postula al PPy como un material prometedor para el desarrollo de nuevos materiales de fácil síntesis y activos en el rango de luz visible debido a que el PPy posee un ancho de banda de 2.5 eV [45].

A continuación, se presentan algunas de las investigaciones desarrolladas en torno al polipirrol. En la investigación realizada por Lopez C. *et al.* (2003), destaca las propiedades electroquímicas del polipirrol, como material blando, húmedo y amorfo, las cuales están relacionadas con procesos de oxidación y reducción del polímero manteniendo de esta manera la neutralidad del sistema, brindándole una buena estabilidad en el agua y en solventes orgánicos [46].

En el trabajo realizado por Jing M. *et al.* (2002), obtuvieron el ancho de banda del polipirrol por medio de la extrapolación de energías de excitación; encontrando que la longitud de banda prohibida del polipirrol se encontraba en el rango de 1.5 y 2.5 eV por lo cual propusieron al polipirrol como buen candidato para el desarrollo de nuevos materiales conductores u ópticos [45].

En el trabajo de Medina O. *et al.* (2014), mencionan que los polímeros conductores con dobles enlaces conjugados como el polipirrol han recibido gran atención para ser empleados ya sea como matrices conductoras o para ser dispersados en una matriz no conductora y fabricar películas semiconductoras. Por lo anterior, el interés en el polipirrol (PPy) ha incrementado debido a su buena estabilidad ambiental, facilidad de síntesis y a su alta conductividad eléctrica [47].

2.6.3.3.5. Empleo del polipirrol en la degradación de contaminantes

Teniendo en cuenta lo antes mencionado, se procede a mostrar algunos de los estudios desarrollados para el polipirrol (dopaje no metálico), en la degradación de diferentes tipos de colorantes o contaminantes.

En estudio realizado por Márquez H. *et al.* (2016), polimerizaron el monómero del pirrol sobre nanocompuestos de SrCO₃-Sr (OH)₂ para obtener un compósito de SrCO₃-Sr (OH)₂/PPy el cual se usó posteriormente como fotocatalizador en la degradación de azul de metileno bajo radiación de luz visible, encontrando que la degradación de dicho colorante fue mayor cuando se usó el compósito SrCO₃-Sr (OH)₂/PPy en comparación a los nanocompuestos de SrCO₃-Sr (OH)₂. Además, evaluaron los efectos de concentración inicial de azul de metileno y carga inicial fotocatalizador; encontrando que con una carga inicial de 2.0 g/L de SrCO₃-Sr(OH)₂/PPy y 20 mg/L como concentración inicial de azul de metileno se obtenía 93% de eficiencia de degradación de colorante; mientras que con una carga inicial de 1.3 g/L SrCO₃-Sr (OH)₂ y 20 mg/L como concentración inicial de azul de metileno se obtenía 85.2% de eficiencia de degradación de colorante [10].

Así mismo, en el estudio realizado por Blanca E. *et al.* (2014), sintetizaron nanocompuestos de TiO₂/PPy en lotes y semilotes empleando 2-etilhexil sulfosuccinato de sodio (AOT), bromuro de hexadeciltrimetilamonio (CTAB), y dodecilsulfato de sodio (SDS) como surfactantes y persulfato de amonio como agente oxidante. Las nanoparticulas del fotocatalizador de TiO₂/PPy obtenidas mediante el uso de diferentes tipos de surfactantes fueron evaluadas en la degradación de azul de metileno bajo la radiación de luz visible, encontrando que el modo de polimerización y el tipo de surfactante, utilizado como agente estabilizante, tiene un fuerte efecto en la morfología de las partículas, la conductividad del polímero y la superficie específica; las cuales afectaron el rendimiento foto catalítico de los compuestos [47].

De igual manera, en la investigación realizada por Medina O. *et al.* (2015), realizaron la síntesis de nanoparticulas de ZnO con morfología acicular tipo barras, empleando 2-etilhexil sulfosuccinato de sodio (AOT) como surfactante y persulfato de sodio como agente oxidante para posteriormente recubrirlas con polipirrol y de esta manera obtener el compósito ZnO/PPy. Dicho fotocatalizador presentó actividad catalítica en el rango de luz visible en la degradación de azul de metileno, presentando eficiencias de hasta el 92%, después de 60 minutos de reacción [5].

En el estudio realizado por Duang F. et al. (2012), encontraron que el Bi₂WO₆ modificado con diferentes cantidades de polipirrol (PPy) sintetizado por el método *in situ*, polimerización oxidativa de deposición de pirrol, mejora su fotoactividad en luz visible. De esta manera prepararon el compósito de PPy/Bi₂WO₆ el cual fue evaluado posteriormente en la degradación de rodamina B y azul de metileno en solución acuosa mediante radiación de luz visible; encontrando que la adición de PPy no afecta la morfología ni la estructura cristalina del Bi₂WO₆, pero si presenta una gran influencia en la actividad foto catalítica del Bi₂WO₆ [12].

Por otro lado, en la investigación realizada por Krishnakumar B. *et al.* (2011), evaluaron la influencia de los parámetros operacionales en la degradación de AV7 en solución acuosa utilizando ZnO como catalizador bajo radiación de luz UV; encontrando que el ZnO es más eficiente que el TiO₂-P25 en la degradación del AV7, debido a que se presentó una degradación casi completa del colorante en presencia de ZnO bajo radiación de luz UV durante 60 minutos. De manera consecuente, cuando se utilizó el TiO₂-P25 bajo las mismas condiciones de la degradación llevada a cabo por el ZnO, sólo se degradó el 57.5% del AV7. En ese sentido, el pH óptimo y la concentración de catalizador para una eficiente degradación de AV7 fueron 9 y 2 g/L respectivamente [48].

Fabbri D. *et al.* (2010), reportaron la degradación de colorante acido violeta 7 (AV7) y colorante ácido verde 25 en solución acuosa utilizando TiO₂ como catalizador, corroborando la mineralización total del colorante por medio del uso combinado de cromatografía liquida acoplada a espectroscopia de masas (HPLC/ MS) y cromatografía de gases acoplada a espectroscopia de masas (GC/MS), permitiendo la identificación de diversos productos intermedios formados por las etapas de reacción y corroborando la ruptura de las moléculas del colorante; determinó que la transformación del AV7 involucró la separación del grupo sulfónico, hidroxilación y el desprendimiento de amino acético con la formación de hidróxido de naftaleno. En el caso del colorante ácido verde 25 consistió en la separación de uno o dos grupos sulfónicos e hidroxilación, seguido por la separación de un anillo benzoico [49].

En la investigación realizada por Desong W. *et al.* (2007), realizaron la síntesis de diferentes compositos de PPy/TiO₂ y TiO₂/PPy con diferentes proporciones de PPy y TiO₂, los cuales fueron preparados por el método *in situ*, polimerización oxidativa de deposición de pirrol utilizando cloruro férrico (FeCl₃) como agente oxidante en presencia de una corriente fina de TiO₂ anatasa en un baño frio de hielo. Posteriormente se evaluó la fotoactividad del catalizador mediante la degradación de naranja de metilo en solución acuosa bajo radiación de luz solar; donde el TiO₂/PPy mostró mejor actividad catalítica en comparación al TiO₂ puro, lo cual se atribuyó al efecto sensitivo aportado por el polipirrol [11].

Teniendo en cuenta las investigaciones citadas anteriormente, se evidencian los esfuerzos dirigidos a la obtención de catalizadores altamente activos bajo la radiación de la luz visible por medio de la utilización de polímeros conductores altamente estables en soluciones acuosas, además de la identificación de las mejores condiciones de operación para llevar a cabo las reacciones químicas involucradas.

2.7. Reactor fotocatalítico y cinética de reacción en la eliminación de contaminantes.

A diferencia de los reactores heterogéneos convencionales, los reactores fotocatlíticos requieren una exposición eficiente del catalizador a la luz útil para el proceso (distribución óptima de luz dentro del reactor). Además, de considerar los parámetros tales como distribución de flujo, mezclado e interacción entre reactivos y catalizador y transferencia de masa. La eficiencia de los mismos ha llamado la atención en los últimos años, debido a que las investigaciónes básicas realizadas a nivel de laboratorio se ha basado, normalmente, en dispositivos experimentales en los cuales la eficiencia no resultaba tan importante como la obtención de unas condiciones experimentales que permitiesen una adecuada reproducibilidad de resultados para la obtención de un conocimiento exhaustivo sobre la influencia de los diferentes parámetros relevantes del proceso [50].

En consecuencia, debido a la configuración de los reactores batch con agitación magnética usados típicamente en sistemas experimentales de laboratorio, presentan un porcentaje bajo de fotones útiles interceptados por el reactor, por lo que, desde un punto de vista práctico, son altamente ineficientes. Además, para los estudios cinéticos es importante la posibilidad de recirculación para estudiar la variación de la concentración en función del tiempo, mientras que a escala de planta piloto o industrial puede ser que interese, por operatividad, sistemas continuos o de un único paso del fluido por el reactor [50]. En ese sentido, uno de los principales factores que se deben optimizar en los procesos de fotocatálisis heterogénea son, el aprovechamiento energético de la radiación y la disposición del fotocatalizador. En cuanto al rendimiento energético, los diseños que sitúan la fuente de energía (habitualmente una lámpara UV) en el centro de un reactor anular, son los que dan mejores resultados, es el caso de los prototipos comerciales, como el patentado por Nulite, que se basan en este principio [50].

Para la disposición del catalizador existen múltiples propuestas y no hay una decisión sobre cuál sería más idónea [51]. Sin embargo, trabajar con el catalizador inmovilizado presenta las siguientes ventajas: evita la separación posterior al tratamiento, su recuperación en unas condiciones óptimas que permitan su reutilización y la resuspensión del sólido como paso previo del proceso. En contraste, las desventajas que presenta soportar el catalizador son: la disminución de la fase activa del catalizador y dificultades para conseguir una correcta iluminación (cuando la fuente de fotones no se sitúa en el interior del reactor).

Por otro lado, los reactores utilizados para la eliminación de contaminantes en fase acuosa y gaseosa se muestran a continuación:

- Fotoreactor anular
- Foto reactor de pared sumergida
- Fotoreactor elíptico
- Fotoreactor multilampara
- Fotoreactores de pared plana
- Fotoreactores de película
- Reactores cilindro parabólicos
- Reactores cilindro parabólicos compuestos

Por ser interés de estudio en esta investigación el fotoreactor anular, se hará énfasis en este tipo de reactor, con la finalidad de abarcar más en conocimiento sobre el mismo.

2.7.1. Fotoreactor anular

En esta clase de reactores, dos cilindros coaxiales delimitan la zona de reacción mientras que la lámpara es colocada en el eje axial de simetría. Esta simple geometría permite la modelización del campo de radiación [52], y prácticamente

todos los fotones emitidos por la lámpara alcanzan el medio reactante. En el caso de que una cantidad relevante de fotones alcanzara la pared exterior del reactor, debido a una baja anchura óptica de la disolución podría colocarse un espejo exterior parcialmente recubriendo el sistema. En el caso de reactores continuos, el flujo en el interior del reactor puede ser organizado de tal forma que los reactantes crucen la longitud del reactor más de una vez. Esto tiene la ventaja de asegurar que todo el elemento fluido es llevado, al menos una vez, a la región altamente irradiada cercana a la pared interna del reactor. Aunque este reactor se utiliza industrialmente especialmente en el campo de la esterilización del agua, también puede utilizarse para procesos en fase gaseosa. En este sentido, el reactor de la Figura 7 ha sido utilizado para el estudio comparativo de las eficiencias de destrucción de tricloroetileno en fase gas por vía fotocatalítica utilizando diferentes catalizadores basados en TiO₂ [50].

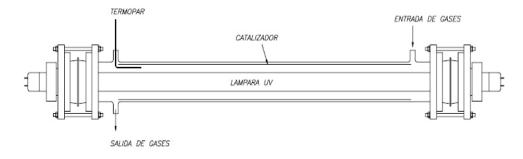


Figura 7. Reactor tubular fotocatalítico en fase gas con lámparas UV [50].

2.7.2. Cinética de reacción.

Para lograr comprender los fenómenos que ocurren dentro del reactor se utiliza la cinética de reacción o cinética de degradación, para eliminación de contaminantes. En la mayoría de los casos, el estudio de la cinética de degradación concluye que la velocidad de reacción depende de la concentración del reactivo adsorbido de acuerdo a la cinética de Langmuir-Hinshelwood [53]. Sin embargo, esta expresión sólo tiene dos parámetros: la

constante de equilibrio de adsorción **K** y la constante cinética **k**, por lo cual, es necesario determinar la influencia de la radiación en la velocidad de reacción. Por tal motivo, se debe agregar el componente de la absorción de fotones denominado LVRPA (velocidad volumétrica total de absorción de fotones) o por la intensidad del foco como se reporta en el estudio desarrollado por Vargas Martínez, *et al (2017)*, en una ecuación de Langmuir-Hinshelwood modificada.

Para un sistema fotocatalítico heterogéneo, el modelo cinético en función del mecanismo de reacción y la intensidad, se encuentra expresado en la Ecuación1:

$$-r_j = k_{T,j} I^m \frac{K_j C_j}{1 + \sum j K_j C_j}$$
 Ecuación 1

Dónde:

 $-r_{j}$ = Velocidad de reacción del contaminante j

 $k_{T,i}$ = Constante cinética,

 K_{j} = Constante asociada a la adsorción del contaminante en la superficie del catalizador

m= Constante adimensional cuyo valor se encuentra entre 0.5 y 1 y está relacionada con la eficiencia de la formación y recombinación del par electrón hueco [54].

I= Intensidad de la fuente de luz

 C_j = Concentración del contaminante en el tiempo

Considerando todo lo anterior, es de suma importancia desarrollar la fotocatálisis entorno al diseño de reactores; con la finalidad de obtener cinéticas que faciliten escalar reactores fotocatalíticos. A continuación se presentan

algunos estudios enfocados en la aplicación de estudios cinéticos en el diseño de reactores.

En la investigación realizada por Martínez Vargas. *et al.* (2017), sintetizaron un catalizador de TiO₂, el cual soportaron sobre tubos de cuarzo para posteriormente colocarlos en un reactor continuo para degradar tricloroetileno (TCE). En el desarrollo de esta investigación usaron el modelo de Langmuir-Hinshelwood (L-H) con el cual consideraron dos sitios activos, uno para el TCE y otro para las moléculas activas de H₂O. En ese sentido, reportaron que el catalizador dopado con dos por ciento en peso (2%wt) de TiO₂ mostró mejor desempeño en las pruebas de degradación, además realizaron la evaluación de la transferencia de masa del proceso fotocatalítico en el reactor anular continuo, donde se evidenció que la reacción superficial prevalece sobre el proceso de transferencia de masa. Teniendo en cuenta lo anterior, concluyeron que la energía de activación y las propiedades de adsorción encontradas para el catalizador de mejor desempeño; favorecieron la movilidad de las moléculas, permitiendo así la degradación del TCE [55].

En el estudio realizado por Sánchez D. *et al.* (2013), sintetizaron cobre y níquel para posteriormente soportarlo sobre alúmina obteniendo Cu/Al_2O_3 y Ni/Al_2O_3 respectivamente, los cuales se usaron para producción de ftalocianinas de cobre y níquel utilizando un reactor de placas paralelas. Seguidamente evaluaron la cinética de la reacción por medio del modelo de Langmuir-Hinshelwood (L-H), además de evaluar la transferencia de masa por medio de un modelo de tres resistencias en función del módulo de Thiele (Φ). En ese sentido, la energía de activación y el módulo de Thiele revelaron que la reacción superficial para la producción de ftalocianinas de cobre y níquel era lenta [56].

De manera similar, en el estudio desarrollado por Amine A. *et al.* (2012) realizaron la fotodegradación de dos compuestos orgánicos volátiles: trimetilamina (TMA) e isovaleraldehído (ISOV). Dicha experimentación se desarrolló empleando un reactor anular continuo analizando la influencia de la

concentración de entrada, flujo y humedad relativa sobre la conversión o degradación de los dos compuestos volátiles; indicaron que, el aumento de la concentración de entrada produce una tasa menor de conversión debido a la disponibilidad de sitios activos, por otro lado, el aumento de la velocidad de flujo induce a una tasa de degradación más baja debido a que el tiempo de residencia es más corto [57].

De igual modo, en el estudio realizado por Bouzaza A. *et al.* (2005), realizaron la fotodegradación de dos compuestos orgánicos volátiles: tricloroetileno (TCE) y tolueno, empleando un reactor anular de flujo pistón; encontrando que el TCE se degradó más, debido a la formación de radicales libres, mientras que la degradación del tolueno fue la peor. También se encontró que la degradación depende del tiempo de contacto y no de la naturaleza de los compuestos orgánicos volátiles. Por otro lado, la cinética de degradación de los contaminantes se ajustó un modelo de tipo Langmuir-Hinshelwood (L-H), el cual puede ser usado en el diseño y escalamiento de los reactores fotocatalíticos [58].

De manera semejante, en la investigación realizada por Wan K. *et al.* (2009), evaluaron la aplicación de un reactor fotocatalítico de flujo continuo para la degradación de éter metil-ter -butil éter (MTBE) y naftaleno presentes al interior de los vehículos, teniendo en cuenta variables como: diámetro hidráulico, corriente de flujo, humedad relativa y tipo de alimentación, y como parámetros fijos: concentración de contaminante, fuente de luz ultravioleta y peso de catalizador; encontrando que el proceso de oxidación fotocatalítica para ciertas condiciones presentó degradaciones cercanas al 100%, lo cual sugirió que dicho sistema puede ser empleado al interior de vehículos para mejorar la calidad del aire de los mismos [59].

A pesar de que los trabajos citados anteriormente están enfocados a la eliminación de contaminantes en fase gaseosa, estos nos brindan un punto de partida para el diseño de reactores continuos en fase acuosa por medio del entendimiento de los fenómenos de transferencia de masa cinéticas de

reacción.

2.8. Hipótesis

El fotocatalizador de ZnO/PPy presenta actividad catalítica en la reacción de eliminación de colorante ácido violeta 7 en solución acuosa utilizando un reactor anular continuo.

2.9. Objetivo general

Evaluar la actividad catalítica del fotocatalizador de ZnO/PPy aplicado a la eliminación de colorante ácido violeta 7 en un reactor anular continuo.

2.9.1. Objetivos específicos

- Síntetizar nanoparticulas de ZnO mediante precipitación con NaOH usando como precursor ZnCl₂.
- Polimerizar el pirrol sobre nanoparticulas de ZnO obtenidas en el primer objetivo, para obtener compositos de ZnO/PPy que se usaran como fotocatalizadores.
- Caracterizar los fotocatalizadores de ZnO/PPy mediante difracción de rayos X (DRX), UV-Visible por el método de reflectancia difusa, microscopia electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés), espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR), análisis termogravimétrico (TGA) y fisisorción de N₂.
- Estudiar la actividad fotocatalítica de los catalizadores de ZnO/PPy en la eliminación del colorante ácido violeta 7 en un reactor batch.
- Realizar pruebas de durabilidad e inactividad de tres adherentes comerciales para posteriormente usarlos para recubrir un anillo de vidrio usado como empaque en un reactor anular continuo.
- Diseñar y construir un reactor fotocatalítico anular continuo.

- Realizar pruebas de actividad fotocatalítica del fotocatalizador de ZnO/PPy depositado sobre un anillo de vidrio, en la eliminación de colorante ácido violeta 7 en un reactor anular continuo.
- Evaluar la cinética de reacción y el efecto de transferencia de masa en la eliminación del colorante ácido violeta 7 en un reactor anular continuo.

CAPÍTULO 3

METODOLOGÍA

3.1. Materiales y reactivos

En la Tabla 1, se muestran los materiales y reactivos empleados para el desarrollo de la investigación en cuestión.

Tabla 1. Materiales y reactivos empleados

Reactivos y reactor	Instrumentos
Agua desonizada	Bomba peristáltica
Fotoreactor anular (Pyrex)	Agitadores magnéticos
Ácido violeta 7(AV7) 45%(Sigma-Aldrich)	Guantes de nitrilo
Pirrol monómero 98% (Sigma-Aldrich)	Vasos de precipitados de 10,50 250,
	500 y 1000 mL
Dodecil sulfato de sodio (Jalmek)	Cajas de jeringas (sin aguja) de 10 y
	50 mL
bromuro de hexadeciltrimetilamonio	Matraces de 200 y 250 mL
98%(Sigma)	
Persulfato de amonio 98% (Jalmek)	Probetas de 100 y 500 mL
Metanol (Fermont)	Espátula
Azul ácido 113(Sigma-Aldrich)	Embudos para filtrar
Cloruro de zinc (Jalmek)	bolsas para catalizadores
Hidróxido de sodio (Jalmek)	Termómetros
3 Adherentes industriales	Viales pequeños

3.2. Parte experimental

Para la síntesis del fotocatalizador de ZnO/PPy se prepararon nanopartículas de óxido de zinc mediante precipitación con NaOH usando como precursor ZnCl₂. Posteriormente se realizó la polimerización de pirrol sobre nanopartículas de ZnO, se utilizó dodecil sulfato de sodio (SDS, por sus siglas en inglés) como surfactante anionico y persulfato de amonio como agente oxidante.

3.2.1. Síntesis de nanopartículas de óxido de zinc.

Relación molar entre los precursores:

NaOH: ZnCl₂=6:1

Para dicha síntesis se prepararon 3 soluciones como sigue:

- 1. En un vaso precipitado de 250 ml se agregaron 90 ml de agua y posteriormente se adicionaron 14.4 gramos de NaOH.
- 2. En un vaso precipitado de 100 ml se agregaron 15 ml de agua y seguidamente se adicionaron 14.4 gramos de SDS. Posteriormente se calentó a 60°C y se agitó con magneto durante 30 minutos a 500 rpm en una plancha agitadora para lograr su disolución.
- 3. En un vaso precipitado de 250 ml se agregaron 60 ml de agua y posteriormente se adicionaron 8.1774 gramos de ZnCl₂.
 - Se procedió a agregar la solución de SDS a la solución de ZnCl₂ con constante agitación magnética a 500 rpm y se dejó mezclando durante cinco minutos.
 - Posteriormente se le agregó el NaOH gota a gota.
 - Seguidamente se le agregó 135 ml de agua destilada y se dejó en agitación magnética a 500 rpm durante 1.5 horas.

 Luego de terminar las 1.5 horas se trasvasó la solución a un reactor sellado y seguidamente se introdujo a un horno de secado a 85°C durante 5 horas.

 Posteriormente se decantó la solución y se lavó con agua destilada hasta que se dejó de observar espuma en el filtrado.

• Finalmente la muestra se secó a 60°C durante 24 horas.

3.2.2. Polimerización del pirrol sobre nanoparticulas de ZnO.

Relación molar entre los precursores

ZnO: PPy = 1:1

Para este caso se prepararó el compósito de ZnO/PPy por medio de dodecil sulfato de sodio (SDS, por sus siglas en inglés) como surfactante. A continuación se muestra la metodología utilizada para la polimerización del pirrol sobre las nanopartículas de ZnO:

➤ En un vaso de 1 L con 420 mL de agua destilada, se agregaron 3 gramos de óxido de zinc y 9.6 gramos de surfactante, en este caso SDS, y posteriormente se ultrasonicó durante 5 minutos.

A continuación se agregaron 3 gramos de pirrol y se dejó en agitación magnética a 500 rpm durante 1 hora para permitir que el pirrol se absorba sobre las nanopartículas de óxido de zinc.

Posteriormente se disolvió 5.1 gramos de persulfato de amonio (APS, por sus siglas en inglés) en 15 ml de agua destilada y seguidamente se adicionó a la mezcla de reacción para dar inicio a la polimerización.

La polimerización procedió durante 2 horas con agitación magnética a 500 rpm.

Al final, la mezcla de reacción se le agregó un exceso de metanol (400ml) para precipitar las nanoparticulas de ZnO/PPy.

- ➤ Se dejó reposar la mezcla con el metanol durante 10 minutos, seguidamente se lavó y se filtró con ayuda de una bomba de vacío hasta que no se observó la formación de espuma en el filtrado.
- Se secaron las muestras en un horno de secado a una temperatura de 70°C durante 24 horas

3.2.3. Caracterización de los fotocatalizadores de ZnO/PPy.

La caracterización de los fotocatalizadores se llevó a cabo mediante las siguientes técnicas:

- Difracción de rayos X (DRX) para elucidar las fases cristalinas características del ZnO y el polipirrol.
- UV-Visible por el método de reflectancia difusa para determinar el ancho de banda prohibida del compósito ZnO/PPy.
- Microscopia de barrido electrónico (SEM, por sus siglas en inglés) para determinar las propiedades texturales del compósito de ZnO/PPy.
- Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) para determinar los grupos funcionales característicos de ZnO/PPy.
- Análisis termogravimétrico (TGA) para determinar las propiedades térmicas del compósito.
- Fisisorción de N₂ para determinar el área superficial y la distribución de tamaño de poros.

3.2.3.1. Espectrofotometría infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)

Se analizaron los espectros de infrarrojo de las nanopartículas de ZnO, polipirrol y del compósito ZnO/PPy en polvo. Para determinar los grupos funcionales presentes de acuerdo a las bandas obtenidas, producto de las señales que corresponden a las vibraciones y rotaciones características. Los espectros se analizaron en el rango de infrarrojo medio de 4000 cm⁻¹ a 400cm⁻¹ que permite observar las bandas correspondientes a los grupos funcionales del Zn-O y C=C del polipirrol presentes en el compósito ZnO/PPy. Las muestras fueron

analizadas en un espectrofotómetro de IR (Nicolet 6700) ubicado en el laboratorio de materiales de la UASLP (COARA).

3.2.3.2. Difracción de Rayos-X en Polvos

La difracción de los rayos-X es el resultado de la dispersión de los rayos X por un acomodo regular de átomos, moléculas o iones [60]. Cuando se aplica esta técnica, se dirige un haz de rayos-X hacia una masa de polvo finamente molido de la sustancia que se estudia. En realidad la muestra pulverizada contiene numerosos cristales pequeños, o cristalitos. Como dichos cristalitos tienen orientación aleatoria el haz de rayos-X se encontrará con los planos cristalinos en todos los valores posibles de θ que satisfacen la ley de Bragg. El difractómetro de rayos-X tiene un contador de radiación para detectar el ángulo y la intensidad del haz difractado. Un registrador representa automáticamente la intensidad del haz difractado mientras el contador se mueve a lo largo de un goniómetro que está sincronizado con la muestra sobre un rango de valores de 20. De esta forma, se registran al mismo tiempo los ángulos de los haces difractados y sus intensidades. Los datos obtenidos de los difractómetros de rayos-X permiten determinar estructuras cristalinas e identificar fases. Con esta técnica se identificaron las fases presentes en las nanopartículas de ZnO y el compósito de ZnO/PPy.

Las muestras fueron analizadas en el Laboratorio de Materiales III de la Escuela de Graduados en Ciencias (EGC), de la Universidad Autónoma de Nuevo León (UANL). El equipo utilizado fue un difractómetro de rayos-X, marca Siemens, modelo D5000, serie E04-0012; las condiciones a las que se realizaron los análisis fueron: escala 20, desde 5 ° hasta 110 °, con tamaño de paso 0.020 ° y un tiempo de 4 segundos a una temperatura 25 °C.

3.2.3.3. Microscopía Electrónica de Barrido y microanálisis químico por Espectroscopia de Energía Dispersiva de Rayos-X (EEDX)

Está técnica nos permite observar y caracterizar la superficie de los materiales, proporcionando información morfológica de los materiales analizados, la magnitud de la cristalización, así como la cuantificación de los elementos presentes. En el análisis de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM, por siglas en inglés), la superficie de la muestra es explorada repetidamente mediante un haz de electrones muy angosto, en donde las pequeñas variaciones en la topografía de la superficie producen cambios en la intensidad del haz de los electrones secundarios expulsados de la superficie de la muestra.

La señal del haz de electrones secundarios se despliega en una pantalla cuyo patrón de barrido está sincronizado con la exploración de la superficie de la muestra por el haz de electrones. Adicionalmente, el haz de electrones incidentes del microscopio genera rayos X con una longitud de onda característica que permite identificar la composición química elemental de la muestra analizada. En cada muestra se analizaron diversas zonas y se tomaron micrografías a diferentes magnificaciones. El análisis químico de cada muestra se efectuó en forma de mapeo sobre diferentes sitios de interés seleccionados.

Los estudios de espectroscopia de dispersión de energía de rayos X (EDX por sus siglas en inglés), fueron llevados a cabo en el equipo marca JEOL modelo JSM-6490LV acoplado a SEM, con la finalidad de obtener la composición elemental de los materiales.

3.2.3.4. Espectroscopia de Ultravioleta-Visible con Reflectancia Difusa (UV-Vis-RD)

Para la evaluación de la energía de banda prohibida (Eg) de los semiconductores es necesario determinar el espectro de absorción de cada una de las muestras. Experimentalmente, la Eg se determina mediante la banda de absorción atribuida a la transición fundamental del semiconductor, la cual se

manifiesta en el espectro por un rápido ascenso en la absorción a medida que aumenta la energía del fotón incidente sobre la muestra. Esta energía determinará la región del espectro electromagnético en la cual el fotocatalizador es activado para llevar a cabo las reacciones óxido-reducción, es decir, que nos indicará la radiación que se debe aplicar ya sea luz ultravioleta o visible. Los espectros UV-Vis de las nanopartículas de ZnO, del polímero (PPy) y del compósito de ZnO/PPy en polvo, fueron obtenidos en el espectrofotómetro con esfera de integración (Nicolet Evolution 300 PC EVOP068001) ubicado en el Laboratorio de materiales de la UASLP (Coara).

3.2.3.5. Análisis termogravimétrico (TGA)

La técnica de termogravimetría (TGA) proporciona información de la variación en peso de la muestra en función de la temperatura de tal manera que podemos relacionar la variación del peso con la estequiometría de la reacción o simplemente conocer la estabilidad térmica del compósito de ZnO/PPy. Para ello se utilizó un analizador térmico simultáneo SDTQ600 TA Instruments. Las condiciones de operación fueron: rampa de calentamiento de 10°C/min desde 25 a 400°C. En la sección de resultados se muestra el termograma del compósito de ZnO/PPy bajo las condiciones mencionadas anteriormente.

3.2.3.6. Isotermas de fisisorción de nitrógeno

Las nanopartículas de ZnO, el polípirrol (PPy) y el compósito ZnO/PPy, se caracterizó mediante las isotermas de adsorción-desorción de N₂ para obtener sus propiedades texturales, debido a que ésta propiedad está relacionada con su actividad catalítica. Para ello se empleó el equipo BEL SORP MINI II, marca BEL JAPAN INC. El área superficial específica del compósito de ZnO/PPy se calculó utilizando el método de Brunauer-Emmett-Teller (BET) a partir de isotermas de adsorción de N₂. Por otro lado, se obtuvo las distribuciones de tamaño de poro del compósito ZnO/PPy mediante el método de BJH (Barret,-Joyner-Halenda).

3.2.3.7. Titulaciones potenciométricas

Cuando el fotocatalizador entra en contacto con una solución, dicho material adquiere una cierta carga en su superficie el cual depende de los iones de la solución que interactúan con los grupos funcionales de la superficie del fotocatalizador.

El punto de carga cero (pHpcc) de un material (Catalizador), es el valor de pH en el que la superficie posee una carga neutra, es decir, tiene la misma concentración de sitios ácidos y básicos. De esta manera, si el adsorbente se encuentra en una solución con pH mayor al punto de carga cero, su superficie será negativa y atraerá iones positivos de la solución; de igual manera, si se encuentra en una solución con pH menor al punto de carga cero, la superficie será positiva y atraerá iones negativos. Sin embargo, dicho comportamiento dependerá de la naturaleza del absorbente.

Para el compósito de ZnO/PPy se determinó el punto de carga cero (pHpcc) mediante titulaciones potenciométricas empleando el método de Yun *et al.* (2001) [61]. Se pesaron muestras de 50 mg de compósito de ZnO/PPy en una balanza analítica y se colocaron en recipientes de 50 mL. En matraces de aforación de 50 mL se prepararon soluciones de pH conocidos utilizando HNO₃ 0.1N y NaOH 0.1 N estándar y diluyendo con solución de NaCl 0.1M, en la Tabla 2, se muestra el volumen utilizado de HNO₃ 0.1 N o NaOH 0.1 N para cada solución, en este caso los valores positivos corresponden a la base y los negativos al ácido como se muestra en la Tabla 2. En los recipientes de 50 ml que contenían el compósito se le añadieron 25 ml de las soluciones preparadas y el resto en recipientes vacíos de 50 ml haciendo la función de blancos. Los recipientes se sometieron a agitación constante de 250 rpm por 48h a 25°C en un agitador orbital marca Brainstead modelo Q4000.

Tabla 2. Cantidad de ácido y base añadida

No.	Volumen (mL)
1	5
2	3
3	2
4	1.5
5	1
6	0.8
7	0.6
8	0.4
9	0.2
10	0.1
11	0
12	-0.1
13	-0.2
14	-0.4
15	-0.6
16	-0.8
17	-1
18	-1.5
19	-2
20	-3
21	-5

Luego de transcurridas las 48 horas, se midió el pH de las muestras y del blanco y se graficó el pH (eje de las ordenadas) contra el volumen de HNO₃ o NaOH (eje de las abscisas), dando como valor negativo el volumen de HNO₃ y como positivo el volumen de NaOH. Posteriormente se construyó una tabla con valores de pH de 2 a 11 utilizando 18 a 20 puntos y tabulando el volumen de las soluciones con fotocatalizador (ZnO/PPy) y el volumen del blanco que corresponde a dicho pH.

3.2.3.8. Prueba de adsorción del compósito ZnO/PPy

En las pruebas preliminares de adsorción del compósito ZnO/PPy se manejaron 150 ml a una concentración inicial de colorante (25 mg/L) utilizando 0.15g de compósito. Los experimentos de adsorción se llevaron a cabo en matraces Erlenmeyer de 250 ml, con agitación constante a 300 rpm en agitador magnético, pH inicial de 6.5 y temperatura ambiente por 2 h. Las pruebas se realizaron por duplicado. La concentración final de las soluciones transcurridas las 2 h se midieron a través del equipo de UV-Visible. Con estos datos se calculó la capacidad de adsorción mediante la Ecuación 2:

$$q = \frac{V(C_o - C_e)}{m}$$
 Ecuación 2.

Dónde:

q = Capacidad de adsorción [mg/mg]

V= Volumen de la solución [L]

 C_o = Concentración inicial [mg/L]

 C_e = Concentración en el equilibrio [mg/L]

m= masa del compósito [mg]

3.3. Equipos de análisis de las muestras de reacción

En esta sección se da una breve descripción de los equipos UV-Vis y COT con los que se analizaron las muestras que se tomaron en los experimentos de eliminación fotocatalítica de colorante ácido violeta 7 (AV7); con la finalidad de monitorear el avance de la reacción.

3.3.1. Carbono orgánico total

El contenido de carbono orgánico total se determinó mediante un analizador Shimadzu modelo 5000A que mide la cantidad de dióxido de carbono producida al oxidar completamente al carbono orgánico total de una muestra (ver Figura

8). El carbono orgánico total fue medido en los experimentos de eliminación fotocatalítica del colorante ácido violeta 7 (AV7).



Figura 8. Analizador de COT Shimadzu modelo 5000A.

El COT se determina inyectando una porción de la muestra en una cámara de reacción a alta temperatura (680°C), la cual está empacada con un catalizador oxidante de platino, el agua es vaporizada y la molécula orgánica se oxida a CO₂ y agua. El CO₂ generado es transportado por el gas portador hacia el detector de infrarrojo no-dispersivo. El seguimiento del proceso mediante ésta herramienta es importante porque valores de COT cercanos a cero son los únicos que garantizan que no se acumulen contaminantes recalcitrantes como el AV7.

Cuando los valores de COT permanecen constantes, indican una oxidación parcial únicamente del contaminante inicial, lo que significa que no se produce CO₂. Descensos pronunciados y constantes del COT, eventualmente indican la realización simultánea de oxidaciones parciales y totales. En algunos casos, la

degradación parcial del contaminante puede ser aceptable si el producto final es un producto inocuo.

3.3.2. Espectrofotómetro UV-Vis

La espectroscopia de absorción molecular se basa en la medida de la transmitancia (T) o de la absorbancia (A) de disoluciones que se encuentran en celdas transparentes que tienen un camino óptico de b centímetros. Normalmente la concentración del analito c está relacionada linealmente con la absorbancia (A = ϵ bc, ley de Beer) [62].

Para monitorear cualitativamente el avance la reacción en los experimentos de eliminación fotocatalítica de colorante ácido violeta 7 se empleó el espectrofotómetro 2401PC Shimadzu (Figura 9) fue usado, demás y determinar la longitud de onda de máxima absorbancia del ZnO y ZnO/PPy, para posteriormente calcular el ancho de banda prohibido de cada material.



Figura 9. Espectrofotómetro 2401PC marca Shimadzu.

3.4. Eliminación fotocatalítica de colorante AV7 en el reactor batch con el compósito de ZnO/PPy disperso.

Los experimentos de eliminación fotocatalítica de colorante ácido violeta 7 (AV7) se llevaron a cabo en un sistema de reacción de fabricación propia del grupo de investigación del grupo de fotocatálisis de la UASLP [63] mostrado en la Figura 10; el cual consiste en un cilindro anular de acero inoxidable con acabado de espejo, que sirve como soporte de 4 lámparas F15T18L de luz visble (15 W, λmáx= 436 nm) o T15 L de luz UV (15 W, λmáx= 386 nm) colocadas equidistantemente.



Figura 10.Sistema de reacción del reactor batch con los compósito ZnO/PPy disperso.

Como se observa en la Figura 10, en el centro del foto-reactor se coloca la celda de reacción que consta de un recipiente cilíndrico de vidrio pyrex con capucha de 3 puertos, para muestreo, entrada y salida de gas. Las condiciones experimentales fueron: 125 ml de la suspensión a tratar, burbujeo constante de oxígeno con un flujo de 100 ml/min, 0.25 gramos de compósito de ZnO/PPy, iluminación constante de 4 lámparas de luz visible y agitación constante durante 6 horas de reacción. Se trabajó a una concentración inicial de 10 ppm para el AV7 en suspensión acuosa. Para llevar a cabo esta experimentación se realizó la siguiente metodología:

- Primero se preparó una solución de 10 ppm de AV7 en un matraz de 125
 ml y pasó al cilindro de vidrio pyrex, se tomó la primera muestra que corresponde a los 0 minutos de reacción.
- Luego se pesaron 0.25 gramos de compósito que se adicionaron al cilindro junto con un agitador magnético, se colocó dentro del sistema de reacción y se dejó durante 20 minutos hasta alcanzar el equilibrio adsorción-desorción.
- Seguidamente mediante la capucha de 3 puertos se introdujo una manguera para burbujear oxígeno a toda la suspensión con una velocidad de flujo constante de 100 ml/min.
- Después, se encendieron las 4 lámparas para dar inicio a la fotoreacción.
- Posteriormente, se tomaron muestras a los 0, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 80, 100, 120, 150, 180, 210, 240, 300 y 360 minutos. La suspensión se agitó con una velocidad constante durante toda la reacción para asegurar homogeneidad en el sistema reaccionante.
- Por último, se filtraron las muestras para posteriormente analizarlas en el espectrofotómetro UV-Vis y el analizador de Carbono Orgánico Total (COT).

3.5. Pruebas de durabilidad e inactividad de 3 adherentes comerciales.

Para estas pruebas se buscaron 3 adherentes comerciales (Resistol 100, 5000 y silicona) con las siguientes características:

- Inertes
- · Resistentes al agua
- Resistentes a la luz

Para corroborar dichas propiedades se realizaron pruebas de foto actividad con luz visible empleando un foco de 20 watts, pruebas de durabilidad y pruebas de fotodegradación en una solución de 25 ppm de colorante ácido violeta 7. Para

el desarrollo de esta experimentación, se empleó dicha concentración de colorante, debido a que estudios previos realizados por Medina O. *et al.* (2015) ha demostrado que a concentraciones bajas se puede obtener una alta eficiencia en la fotocatálisis; debido a que las bajas concentraciones se facilita la penetración de los fotones incidentes sobre el catalizador en fase acuosa. Para el desarrollo de la experimentación se empleará un montaje experimental que simule las condiciones de un reactor anular continuo (ver Figura 11).

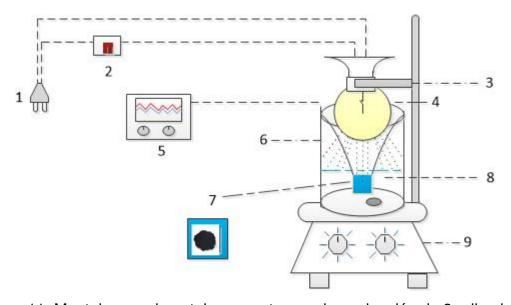


Figura 11. Montaje experimental propuesto para la evaluación de 3 adhesivos. 1: Clavija, 2: interruptor, 3: soporte, 4: foco led, 5: registro de temperatura, 6:

vaso de precipitado, 7: cubre muestra, 8: cestilla y 9: Parrilla calefactora con agitación magnética.

Empleando el montaje experimental mostrado en la Figura 11, se desarrollaron los siguientes experimentos:

Radiación de luz visible del colorante durante 1 hora con una concentración de 25 ppm, sin fotocatalizador, sin adherente y 800 rpm, para analizar una posible fotólisis por parte del colorante.

- Radiación de luz visible del colorante durante 1 hora con una concentración de 25 ppm, con adherente, sin fotocatalizador y 800 rpm, para descartar actividad degradadora por parte del adherente.
- Radiación de luz visible del colorante durante 1 hora con una concentración de 25 ppm, con fotocatalizador, adherente y 800 rpm, para evaluar la fotocatális esperada.

Para cada experimentación se tomaran alícuotas cada 10 minutos hasta completar los 60 minutos, posteriormente cada alícuota se analizará por UV-Vis para determinar la degradación del colorante mediante la ley de Lamber-beer. Lo anterior, se realizó con la finalidad de evaluar la actividad fotocatalítica del compósito. No obstante, uno de los objetivos de la presente investigación es recubrir o soportar los anillos del reactor continuo con el fotocatalizador de ZnO/PPy para posteriormente realizar la eliminación fotocatalitica del AV7 en un reactor anular continuo.

3.6. Eliminación fotocatalítica de colorante AV7 en el reactor batch con el compósito de ZnO/PPy soportado en un porta muestra.

Para el estudio de eliminación fotocatalítica del AV7 en el reactor batch se utilizó el montaje experimental mostrado en la Figura 11, utilizando un foco Led de luz visible de 15 watts. Dicho estudio se llevó a cabo de la siguiente manera:

- Se preparó una solución con una concentración de 5 ppm, agregando
 0.05 gramos de colorante AV7 en un litro de agua destilada.
- Se miden y se agregan 150 ml de solución de colorante con una concentración de 5 ppm en un vaso de 250 ml.
- Seguidamente se introduce un porta muestras previamente soportado con 50 mg de fotocatalizador en la cestilla aproximadamente.
- Una vez agregado el catalizador se deja en agitación durante 20 minutos para que este alcance el equilibro de adsorción-desorción.
- ➤ Transcurrido los 20 minutos, se enciende el foco Led de 15 watts y se cronometra el tiempo.

- ➤ Se toman alícuotas (muestras) cada 1, 5, 10, 15, 30,45 y 60 minutos para determinar el tiempo de eliminación del colorante.
- Finalmente, se procede a analizar cada alícuota empleando un espectrofometro de UV/Vis para analizar la degradación por medio de la absorbancia.

3.7. Sistema de reactor anular continuo.

Se hizo el diseño y construcción de reactor fotocatalítico tubular con arreglo anular para la utilización de una fuente de radiación artificial, la cual irradia el fotocatalizador soportado en el tubo de cuarzo desde el centro del reactor. El tubo de cuarzo se encuentra entre la pared exterior del reactor y la pared del cilindro interior (que protege la lámpara del ambiente reactivo). El reactor tiene un diámetro exterior de 4.3 cm. y una altura de 20 cm, mientras que el soporte tiene un diámetro interior de 2.7 cm y 4 cm de alto. El soporte queda a manera de anillo alrededor de la lámpara, a una distancia de 7mm. La fuente de luz es una foco led marca IPSA (λ =450 nm). El fotoreactor se construyó de cuarzo, para disminuir la absorción de la luz (ver Figura 12).

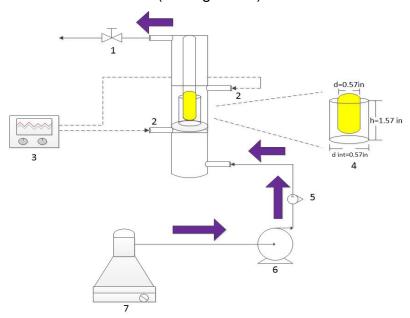


Figura 12. Sistema del reactor continuo., 1: válvula de salida, 2: termopares, 3: tarjeta de registro de temperatura, 4: anillo de cuarzo y foco led, 5: rotámetro, 6: bomba peristáltica, 7: plancha agitadora.

El sistema de reactor continuo, se utilizó para la evaluación del fotocatalizador de ZnO/PPy en la reacción de eliminación de colorante ácido violeta 7 en fase acuosa, las pruebas se llevaron a cabo en el reactor fotocatalítico operando a flujo continuo. Se utilizó un foco led marca IPSA el cual posee un espectro de emisión de 450 nm con una intensidad de 102 W/cm². Las concentraciones de AV7 se variaron entre 3-10 ppm con un flujo de 15 ml/min con ayuda de una bomba peristáltica. La cantidad de fotocatalizador soportada en el anillo del reactor continuo para las pruebas fue 50 mg y éste fue colocado a una distancia de 7mm de la lámpara (Ver Figura 13):

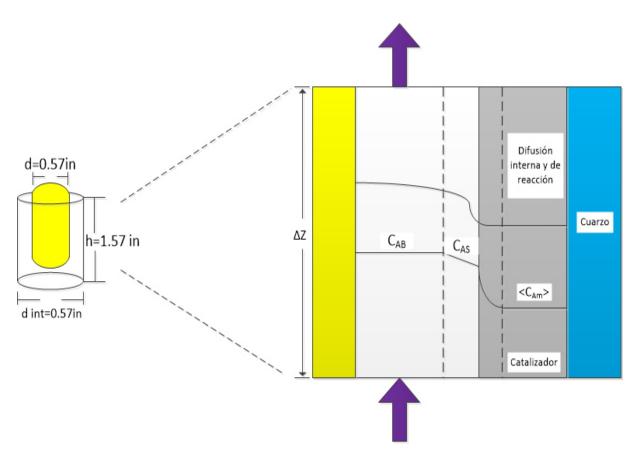


Figura 13. Sección transversal del anillo donde se soporta el fotocatalizador en el reactor anular continuo.

3.7.1. Estudio de la actividad fotocatalítica de los catalizadores de ZnO/PPy en la fotodegradación del colorante ácido violeta 7 en un reactor anular continuo.

La actividad catalítica del compósito fue evaluada en la degradación fotocatalítica de AV7, usando el sistema fotocatalítico antes descrito, ubicado en el Laboratorio de Ingeniería Química I, FCQ, U.A.N.L.

Las pruebas se llevaron a cabo bajo las siguientes condiciones operación:

- Concentración de colorante: de 1 ppm a 10 ppm
- Flujo: 15 ml/min
- Cantidad de catalizador depósitado:
- Intensidad de foco Led marca IPSA: 102 W/m 2 y λ =450 nm

Además, la degradación de AV7 fue estudiada en el estado estable, es decir, una vez que se estabilizó la concentración de AV7 y la temperatura se procedió con la lectura de las alícuotas en el espectofotómetro UV-Vis. En cuanto a temperatura se refiere, las degradaciones se llevaron a cabo a 25, 35 y 40°C.

3.8. Obtención de parámetros cinéticos y ajuste de modelos cinéticos a partir de los datos experimentales.

A partir de los resultados obtenidos de las pruebas de actividad catalítica en el reactor batch y continuo a 25, 35 y 40°C, se realizó un ajuste de diferentes modelos cinéticos (ver Tabla 3) reportados en la literatura (principalmente basados en el modelo de Langmuir-Hinshelwood) con la herramienta Non Linear Curve Fit del software Origin 6.1, con la finalidad de obtener parámetros cinéticos como: energías de activación empleando la ecuación de Arrhenius (Ecuación 3) y las propiedades termodinámicas de adsorción como las entalpías y entropías de adsorción por medio de la ecuación de Van't Hoff (Ecuación 4) [55]. Lo anterior en conjunto con la caracterización de los

fotocatalizadores nos permite conocer cómo se llevan a cabo las reacciones con los diferentes fotocatalizadores; relacionando las propiedades termodinámicas, químicas y físicas conocidas a través de las diferentes técnicas de caracterización.

$$k = k^0 e^{\frac{-E_a}{RT}}$$
 Ecuación 3.

Donde k es la tasa constante de velocidad de reacción, k^o es el factor pre exponencial, E_a la energía de activación y R la constante universal de los gases.

$$lnK = -\frac{\Delta H_{ads}^{O}}{RT} - \frac{\Delta S_{ads}^{O}}{R}$$
 Ecuación 4.

Donde K es la constante de equilibrio de adsorción, ΔH_{ads}^{O} y ΔS_{ads}^{O} son los cambios de la entalpia y la entropía estándar de adsorción, respectivamente.

Dentro de los modelos del tipo L-H (ver Tabla 3) se encuentra el término I^{α} es la constante de la intensidad de la lámpara y α (alfa) es el orden de la constante de la intensidad, el cual es igual a la unidad cuando los pares electrón-hueco son consumidos rápidamente por reacciones químicas evitando recombinación, e igual a 0.5 cuando la recombinación del par electrón-hueco es dominante; ρ (densidad) relación de ZnO/PPy en gramos por volumen de AV7 utilizado y CAV7 es la concentración de AV7 en el tiempo. Además de la intensidad, en los modelos encontramos la constante cinética k y la constante de adsorción K; este último corresponde al proceso de adsorción de diferentes especies presentes en el sistema. A continuación se dará una breve explicación de cada uno de los modelos de propuestos en la Tabla 3.

- El modelo M1 es un modelo basado en una ecuación de tipo Langmuir, donde el contaminante es adsorbido por el catalizador y reaccióna con las especies químicas formadas en la superficie del catalizador bajo fotoradiación.
- El modelo M2 es un modelo baso en una ecuación de tipo Langmuir-Hinshelwood, donde se considera la adsorción reversible del contaminante y la velocidad de reacción en la superficie, como etapa controlante.
- El modelo M3 es un modelo baso en resistencias, donde la velocidad de reacción y la velocidad de transferencia de masas son aditivos. La resistencia a la reacción se expresa como 1/k y la resistencia a la transferencia de masa 1/K_mA_m.
- El modelo M4 es un modelo baso en una ecuación de tipo Langmuir-Hinshelwood, el cual considera que el contaminante es molecularmente adsorbido, y los productos e intermediarios de reacción son débilmente adsorbidos en la superficie del catalizador.
- El modelo M5 es un modelo baso en una ecuación de tipo Langmuir-Hinshelwood, donde el contaminante es absorbido en la superficie del catalizador y cuyos sitios activos dependerán de la porosidad y del área superficial
- El modelo M6 es un modelo baso en una ecuación de tipo Langmuir-Hinshelwood, el contaminante es adsorbido en la superficie de catalizador con adsorción /desorción de los productos de reacción

Como se observa en los modelos antes mencionados, todos a excepción del moldeo M3 son del tipo Langmuir-Hinshelwood, ya que son los que mejor representan las reacciones fotocatalíticas con cinéticas de pseudo-primer orden [1]. No obstante, el uso del modelo M3 se justifica debido a una posible competencia entre la transferencia de masa y la reacción fotocatalítica. A pesar de que los modelos muy similares entre sí, se presenta algunas variaciones de

los parámetros de los modelos; por ello se realizó el ajuste de cada uno con los datos experimentales obtenidos en la eliminación del AV7.

Tabla 3. Modelos cinéticos usados en los datos experimentales

MODELO PUBLICADO	MODELO EMPLEADO
M1 [64] $-r_A = \frac{kK_AC_A}{(1+K_AC_A)}$	$-r_{A} = \frac{\rho I^{\alpha} k K_{Av7} C_{Av7}}{(1 + K_{Av7} C_{Av7})}$
M2 [56] $-r_A = \frac{kK_AC_A}{(1+C_A)}$	$-r_{AV7} = \frac{\rho I^{\alpha} k K_{AV7} C_{AV7}}{(1 + C_{AV7})}$
M3 [65] $-r_A = \frac{C_A}{\left(\frac{1}{k} + \frac{1}{k_m a_m}\right)}$	$-r_{AV7} = \frac{C_{AV7}}{\left(\frac{1}{k} + \frac{1}{k_m a_m}\right)}$
$-r_A = k \frac{P_A}{\left(\frac{1}{K_A} + P_A\right)}$	$-r_{AV7} = k \frac{C_{AV7}}{\left(\frac{1}{K_A} + C_{AV7}\right)}$
M5 [67] $-r_A = \frac{a[A]}{(1+b[A])}$	$-r_{AV7} = \frac{aC_{AV7}}{(1 + bC_{AV7})}$
$-r_A = IkC_A{}^\alpha C_{H_2O}{}^\beta$	$-r_{Av7} = IkC_{Av7}^{\alpha}$

3.9. Evaluación transferencia de masa en la eliminación del colorante ácido violeta 7 en el reactor continuo.

Teniendo en cuenta que la transferencia de masa juega un papel importante en la eliminación del colorante ácido violeta 7; se empleó un modelo de tres resistencias para la evaluación de la transferencia de masa en el reactor batch, usado recientemente por De La Rosa *et al.* (2017) [69]. Además, el modelo de tres resistencias por su complejidad es más útil que el concepto de factor de efectividad.

En la Figura 14, se muestra el volumen de control que representa el perfil de concentración del AV7 (C_{AV7}). el en cual el colorante AV7 entra por la parte inferior del reactor anular con una concentración de entrada C_{AV7-in} y posteriormente sale con una concentración más baja $C_{AV7-out}$ debido al fenómeno fotocatalítico. Por otro lado, la concentración C_{AV7-S} es la concentración del colorante AV7 en la superficie del catalizador, mientras que la concentración del contaminante en los poros se denotó como: C_{AV7-W} . La tercera resistencia se debe a la resistencia de difusión en los poros del material fotocatalítico [56].

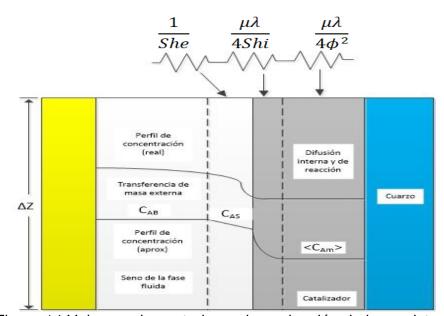


Figura 14. Volumen de control para la evaluación de las resistencias.

El módulo de thiele (ϕ) observado en la Figura 14, relaciona el tiempo de difusión intraparticular con el tiempo de reacción característico. Dicho módulo fue utilizado para calcular la resistencia de la difusión en los poros mostrado en la Ecuación 5. Para el cálculo de dicho módulo; en el presente trabajo se utilizó la ecuación generalizada propuesta por Petersen para una reacción irreversible de un solo paso:

$$\phi_1^2 = \frac{R_{\Omega_2}^2 R(C_2)^2}{2D_e \int_0^{C_S} R(C') dC'}$$
 Ecuación 5.

La difusividad efectiva expresada como D_e en el cuadrado del módulo de thiele (ϕ_1^2) relaciona el coeficiente de difusión en los poros a través de la porosidad del sólido (ε) y de la tortuosidad (τ) de los poros (ver Ecuación 6):

$$D_e = \frac{\varepsilon}{\tau} D_p$$
 Ecuación 6.

Donde el coeficiente de difusión en los poros (D_p) se determina con la Ecuación 7:

$$\frac{1}{D_p} = \frac{1}{D_K} + \frac{1}{D_{AB}}$$
 Ecuación 7.

Así mismo, D_K es dependiente de la temperatura (T), de la masa molar de la especie difusora (M) y del diámetro del poro (d_p) (ver Ecuación 8):

$$D_K = 48.5 d_p \sqrt{\frac{T}{M}}$$
 Ecuación 8.

De manera análoga, la difusividad (D_{AB}) de la especie difusora en el sólido (fotocatalizador) en un sistema líquido se puede calcular empleando el modelo de Wilke-Chang como se muestra en la Ecuación 9:

$$D_{AB} = \frac{(117.3 \times 10^{-18})(\varphi M_B)^{0.5}T}{\mu_{SOIN}v_A^{0.6}}$$
 Ecuación 9.

Para este caso, la suma de las tres resistencias en serie del sistema da como resultado una resistencia global como se muestra en la Ecuación 10:

$$\frac{1}{Sh_{app}} = \frac{1}{She} + \frac{\mu\lambda}{4Shi} + \frac{\mu\lambda}{4\phi^2}$$
 Ecuación 10.

Para llevar a cabo el desarrollo de la resistencia global se toman en cuenta las siguientes consideraciones [56]:

- Flujo Laminar completamente desarrollado.
- La convección domina la difusión axial
- La concentración a la entrada es lo suficientemente baja como para que el aumento de temperatura adiabático sea pequeño, permitiendo considerar el canal como isotérmico, es decir, despreciar el cambio de las propiedades físicas con la temperatura.

Los números de Sherwood para las resistencias externas e internas se estimaron a partir de las siguientes correlaciones. El número de Sherwood externo (*She*) se calculó con la Ecuación 11 y 12 [70]:

$$Sh (L) = 1.4 P^{1/2} Sc^{-1/6} = 0.35 \left(\frac{D_h}{L}\right)^{1/2} Re^{1/2} Sc^{1/3} \ for \ P > 0.51 Sh_{e\infty}^2 Sc^{1/3} \qquad \qquad \text{Ecuación 11.}$$

$$Sh (L) = Sh_{\infty} \qquad for \ P < 0.51 Sh_{e\infty}^2 Sc^{1/3} \qquad \qquad \text{Ecuación 12.}$$

El número de Sherwood para la resistencia interna (*Shi*) fue calculado mediante la Ecuación 13:

$$Sh(L) = Sh_{\infty} + \frac{\Lambda \phi^2}{1 + \Lambda \phi}$$
 Ecuación 13.

3.10. Medición de los espectros de las lámparas empleadas

Los espectros de emisión de la lámpara de luz visible F15T18D marca Luminaction (luz visible), así como la el foco led marca IPSA y de la lámpara de luz ultravioleta T-15 marca Cole-Parmer, se determinaron con un espectro radiómetro marca Apogee, modelo PS200. Para hacer la medición se colocó el sensor del equipo a una distancia de 2 cm de la lámpara encendida y se registró un espectro de emisión en el rango de 300 a 800 nm. Los datos de intensidad contra longitud de onda se procesan por medio del software Spectrawiz. La Figura 15, muestra el equipo experimental del espectro radiómetro, sensor, lámpara y computadora. Los resultados de los espectros de emisión.

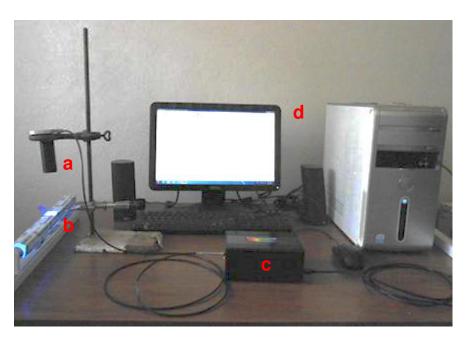


Figura 15. Espectro radiómetro Ps-200. a) Sensor, b) foco, c) radiómetro, d) computadora.

3.11. Determinación de huecos en la superficie del compósito ZnO/PPy.

Para evidenciar la formación de huecos en la Banda de Valencia (BV) del ZnO y en la BV del PPy (polipirrol) se llevó a cabo la reacción química del ion yoduro (I^-) conocido como un atrapador de huecos; debido que el potencial I^-/I_3^- es +0.536 V el cual es más alto que el potencial de las bandas de valencia del ZnO (+2.9 V) y del PPy (+2.7 V) [71], el ion yoduro (I^-) puede ser oxidado al ion triyoduro (I_3^-) reaccionando con los huecos generados en la BV del ZnO o en la BV del PPy como se muestra en la Ecuación 14.

$$2h^+(VB) + 3I^-(aq) \rightarrow I_3^-(aq)$$
 Ecuación 14.

El (I_3^-) formado se identificó mediante espectroscopia UV-Vis debido a que su espectro de absorción presenta dos picos característicos a 286 nm y 345 nm. Para realizar estos experimentos se prepararon 250 mL de una solución acuosa de 0.01 M de yoduro de potasio (KI), y luego se agregaron 0.5 g de los catalizadores ZnO/PPy Para alcanzar el equilibrio de adsorción-desorción la suspensión se mantiene en agitación por 20 minutos. Posteriormente, se encendieron las 4 lámparas de luz visible F15T18D marca Tecno-Lite. Seguidamente, se tomaron y filtraron muestras cada 30 minutos. Luego, se analizaron las alícuotas en el espectrofotómetro UV-Vis 2401PC Shimadzu.

3.12. Determinación de radicales hidroxilo en la superficie del compósito ZnO/PPy.

La presencia de radicales hidroxilo en la superficie del compósito ZnO/PPy se monitoreó mediante su reacción de oxidación con el ácido tereftálico en solución básica, ya que el producto formado es el 2-hidroxi-ácido tereftálico, el cual emite un único pico de fluorescencia a 426 nm [71]. Para llevar a cabo este experimento se preparó una solución 0.01 M de NaOH y 20 ppm de ácido

tereftálico, y se agregaron 0.5 g de uno del compósito ZnO/PPy. Se dejó la mezcla en agitación durante 20 minutos hasta que alcanzó el equilibrio de adsorción-desorción. Luego se encendieron las 4 lámparas de luz visible F15T18D marca Tecno-Lite, y se tomaron muestras a los 15, 30, 45, 60, 90 y 120 minutos. Las muestras filtradas se analizaron en el Espectrofotómetro de Fluorescencia Cary Eclipse de Agilent Technologies mostrado en la Figura 16.



Figura 16. Espectrofotómetro de Fluorescencia.

Las condiciones de operación en este equipo fueron las siguientes: una longitud de onda de excitación de 315 nm, un rango de emisión de 350 nm a 600 nm, voltaje bajo, Scan low y un slit de 2.5.

3.13. Disposición de los residuos generados

Durante las pruebas de eliminación fotocatalítica del colorante ácido violeta 7, los residuos de colorante remanente se dispuso dentro del colector Tipo "C_o" para colorantes y el compósito ZnO/PPy desechado se vertió en el colector tipo "B" para sólidos inorgánicos (ver Figura 17), de acuerdo al reglamento de

residuos peligrosos de la F.C.Q. de la U.A.N.L y la metodología reportada en el estudio de Ramírez Lara, et al, (2017) [72].

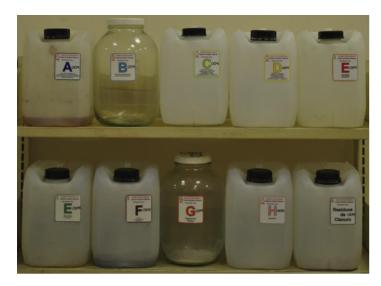


Figura 17. Contenedores de residuos de los laboratorios de la F.C.Q. [72].

Por otro lado, las reacciones de eliminación fotocatalítica del colorante ácido violeta 7, fueron realizadas dentro de una campana de extracción que se mantuvo encendida y cerrada mientras se llevaron a cabo las pruebas, solamente se abrió la ventana de la campana de humos cuando se tomó la muestra (alícuota) para su análisis.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. Caracterización

A continuación se muestra la caracterización realizada a las nanopartículas de ZnO y el compósito de ZnO/PPy preparadas previamente como se describe en la sección 3.2.1 y 3.2.2 respectivamente.

Para corroborar la formación de las nanopartículas de ZnO y una exitosa polimerización de estas con polipirrol para la obtención del compósito se emplearon las siguientes técnicas.

4.1.1. Difracción de Rayos X

Se realizó la DRX para determinar la fase cristalina de las nanopartículas de ZnO y para corroborar la presencia de la misma después de la polimerización con polipirrol. Dicho resultado se puede apreciar en el patrón de difracción mostrado en la Figura 18 mostrada a continuación:

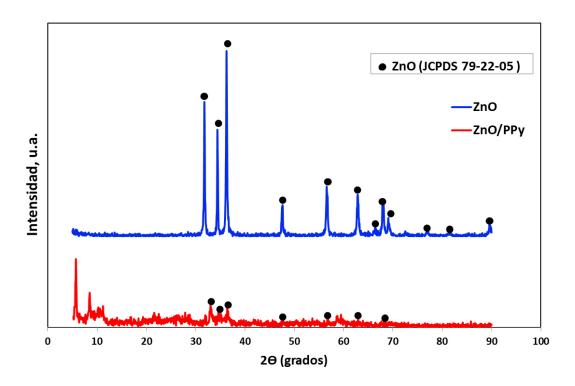


Figura 18. Difracción de rayos X del ZnO y ZnO/PPy.

Como se observa en la Figura 18, las nanopartículas de ZnO presenta la fase cristalina wurzita que coincide con la carta del JCPDS 79-22-05, lo cual indicó la obtención de nanoparticulas de ZnO. Por otro lado, el compósito de ZnO/PPy presentó picos característicos de la fase cristalina del ZnO pero de menor intensidad comparado con el ZnO, con lo cual se presume que el polímero recubre la superficie del ZnO sin incorporarse en las capas del mismo sin afectar la estructura cristalina wurzita del ZnO [73]. Además, los picos de mayor intensidad a bajos ángulos, corresponden a un posible arreglo laminar del polipirrol característicos de los polímeros [47].

4.1.2. Espectroscopia de Ultravioleta-Visible con Reflectancia Difusa (UV-Vis RD)

Para el caso de estudio, la técnica del UV-Vis-NIR presenta gran versatilidad a la hora calcular el la energía de ancho de banda prohibida (band gap) de los

materiales en estudio. Para las nanopartículas de ZnO; se observó la banda máxima de absorción a 385.38 nm como se muestra en la Figura 19. Una vez obtenida la banda de absorción mediante la derivada del gráfico de UV-Vis-NIR, se procedió a realizar el cálculo del ancho de banda con el uso del método reportado por Jayant Dharma *et al.* (2014) [74].

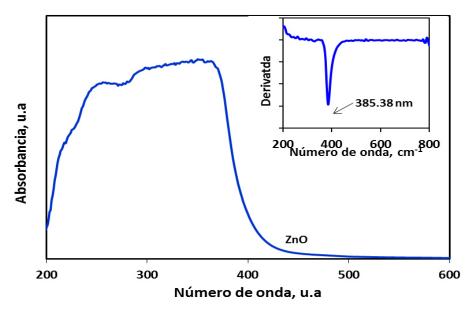


Figura 19. UV-Vis-NIR del ZnO.

Para el cálculo del band gap mostrado a continuación mediante la Ecuación 15:

$$Band\ gap\ (E) = rac{h imes c}{\lambda}$$
 Ecuación 15.

Dónde:

h= 6.626x10⁻³⁴ Joule/s (Constante de Plank)

C= 3.0 x 10⁸ metros/s (Constante de velocidad de la luz)

 λ = 385.38x10⁻⁹ metros (Banda de máxima absorción)

Reemplazando valores obtenemos:

Band gap
$$(E) = 3.22 \, eV$$

Dicho parámetro es igual al reportado en literatura por Ovando *et al*, (2015) [5]. En consecuencia, para verificar el corrimiento de banda del compósito ZnO/PPy desde la región del UV hasta la región de la luz visible, se graficó el UV-Vis-NIR del PPy (polipirrol), ZnO/PPy (compósito) y ZnO. Dicho fenómeno se puede observar en la Figura 20 mostrada a continuación:

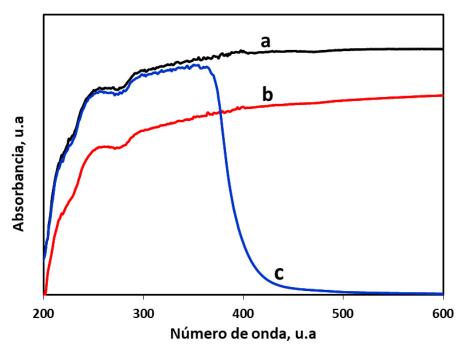


Figura 20. UV-Vis-NIR a) polipirrol (PPy), b) compósito (ZnO/PPy), c) ZnO

Como se observa en la Figura 20, el ZnO presenta una banda de absorción en el rango de los 380 nm lo cual lo hace activo en el rango de luz ultra violeta, mientras que el compósito y polipirrol (PPy) presentan un corrimiento de banda mayor a los 600 nm hacia el rango de luz visible indicando la modificación del mismo. Debido a lo anterior, no es posible calcular el ancho de banda del compósito y del polipirrol (PPy) mediante el método reportado por Jayant Dharma et al. (2014), debido a su alta absorción atribuida a su tonalidad oscura. En ese sentido, la disminución de la banda de absorción (efecto hipsocrómico) del compósito ZnO/PPy en comparación al polipirrol y al ZnO es atribuido a la fuerte interacción del ZnO con el semiconductor (polipirrol), lo cual a su vez,

provoca la activación del material en la región de luz visible según lo reportado por Ovando Medina et al (2015).

4.1.3. Espectroscopia Infrarroja (FTIR)

La técnica de FTIR nos ayuda a identificar los modos vibracionales característicos del ZnO y del polipirrol facilitando la comprobación de la obtención del compósito. A continuación se presenta en la Figura 21, los análisis de FTIR obtenidos para el PPy (polipirrol), ZnO/PPy (compósito) y ZnO:

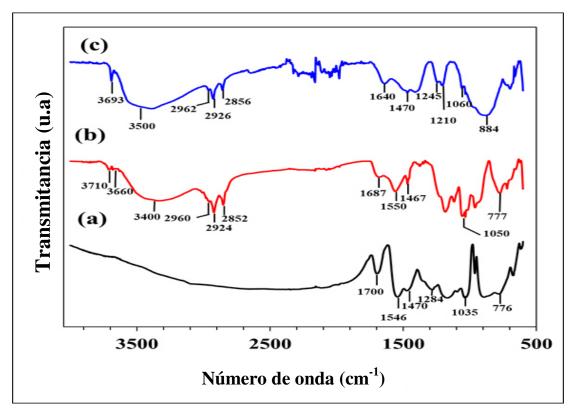


Figura 21. FTIR de a) polipirrol, b) compósito ZnO/PPy y c) ZnO.

En la Figura 21, para el espectro del ZnO se puede apreciar la señal típica de la interacción Zn-O de estiramiento cerca de 893 cm⁻¹ [5]. La banda localizada en 3693 cm⁻¹ puede ser asignada a O-H de estiramiento correspondiente a agua quimisorbida. Las bandas localizadas en 3436 cm⁻¹ y 1659 cm⁻¹ pueden ser asignadas al modo vibracional del O-H de estiramiento correspondiente al agua

fisisorbida en la superficie del ZnO. Por otro lado, las bandas localizadas en 2962, 2926, 2856, 1470 and 1060 cm⁻¹ de pueden ser asignadas al modo vibracional C-H de flexión atribuido al surfactante residual. A demás, las bandas ubicadas en 1245 y 1210 cm⁻¹ son asignadas al CH₂ de flexión y al S=O de estiramiento provenientes del surfactante residual. La aparición de esas bandas se debe al surfactante remanten utilizado durante la sínteisis del ZnO, el cual no fue removido después de los lavados y procesos de secado. Resultados similares fueron repotados por Michaelis et al, 2006 en cuyo estudio empleó dodecil sulfato de sodio como surfactante para la sintensis de ZnO. Ahora bien, si tenemos en cuenta que en el análisis del DRX (ver Figura 18) del ZnO se encontró la fase cristalina wurzita del ZnO; por lo cual podemos inferir que, el surfactante remanente se encuentra adsorbido en la superficie del ZnO.

En el caso del espectro del PPy, la banda localizada en 1700 cm⁻¹ corresponde al modo vibracional C=N de estiramiento. La banda en 1546 cm⁻¹ correspondiente al C=C de estiramiento, la banda en 1470 cm⁻¹ correspondiente al C-C de estiramiento, la banda localizada en 1248 cm⁻¹ correspondiente al C-C de estiramiento, la banda localizada en 1035 cm⁻¹ del modo vibracional C-H de estiramiento y la banda en 776 cm⁻¹ correspondiente al C=H de agitación, confirman la formación del PPy durante la síntesis de acuerdo a trabajos previos reportados

Por otro lado, con respecto al compósito ZnO/PPy en el espectro de la Figura 21 b, se observan las bandas 3710, 3660 and 3400 cm-1 correspondientes al modo vibracional del O-H de estiramiento. Dichas bandas son similares a las del espectro del ZnO (Ver Figura 21 c), pero en el compósito aparecen ligeramente corridas y de baja menos intensidad; dicho fenómeno se debe a la interacción que presentan los grupos OH del ZnO y el PPy durante la síntesis del compósito ZnO/PPy. Dicha interacción se puede confirmar con las bandas presentes en 1687 cm⁻¹ asignada al C=N de estiramiento, la banda localizada

en 1550 cm⁻¹ se atribuye al modo vibracional del C=C del anillo del pirrol, de manera semejante la banda en 1467 cm⁻¹ atribuida al C-C del anillo del pirrol. La banda en 1057cm⁻¹ asignada al C-H de estiramiento, la banda en 960 cm⁻¹ atribuida a la deformación del anillo fuera del plano y la banda en 777cm⁻¹ asignada al movimiento del =C-H. Para dichas bandas se observa un desplazamiento si se compara con el espectro del PPy puro; lo cual se debe a la interacción del PPy con la superficie del ZnO.

Para las bandas en 2960, 2924, 2852 cm⁻¹ presentes en el compósito y en el ZnO se deben al surfactante remanente. Por último, la banda presente en 883cm⁻¹ presente en el espectro del ZnO no aparece en el espectro del compósito; lo cual indica que las nanopartículas de ZnO quedaron bien recubiertas en la matriz del PPy.

correspondiente a la vibración de O-H estiramiento atribuida al agua fisisorbida, mientras que la banda presente en 1659 cm⁻¹ correspondiente a la vibración de estiramiento del O-H atribuido a grupos hidroxilos [47]. En ese sentido, se observó un ensanchamiento y un corrimiento de la banda de 3436 cm⁻¹ a 3343 cm⁻¹; lo cual indicó una fuerte interacción entre el ZnO y el PPy [75].

4.1.4. Análisis termogravimétrico (TGA).

Con la finalidad de conocer la estabilidad térmica del compóstio ZnO/PPy y el tipo de interacción que presenta el ZnO con el polipirrol. Se realizó el análisis termogravimétrico siguiendo la metodología propuesta anteriormente, bajo las siguientes condiciones: rampa de calentamiento de 10°C/min de 25°C a 400°C. En la Figura 22, se muestra el termograma obtenido para el compósito ZnO/PPy:

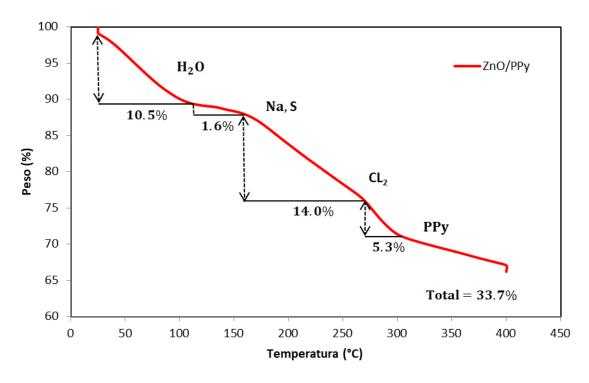


Figura 22. Termograma del compósito ZnO/PPy.

Como se observa en la Figura 22, ocurren 4 eventos térmicos principales, el primero se atribuye a la eliminación de agua fisisorbida por el compósito en el rango de temperatura de 60 a 100°C con un 10.5% de pérdida [76]. Seguidamente se observa el segundo evento térmico de 100°C a 150°C con un 1.6% de pérdida; la cual se atribuyó a la descomposición del Na y S provenientes del surfactante empleado [77]. El tercer evento térmico se lleva a cabo desde 150 a 270 °C con un 14% de pérdida; atribuido a la pérdida del Cl₂ proveniente del precursor ZnCl₂. El cuarto evento térmico desde 270 a 305°C con una pérdida del 5.3% puede ser atribuido a la degradación de la matrix poliméria. Además, se observó que la degradación del compósito continuó debido a la presencia de la matrix polimérica. Los comportamientos térmicos mostrados coinciden con los reportados por Ovando *et al*, 2016 [5] para el compósito de ZnO/PPy; evidenciando la repetibilidad de la síntesis del material.

4.1.5. Microscopía electrónica de barrido y análisis elemental

Para determinar la morfología del compósito de ZnO/PPy se realizó el análisis de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM, por sus siglas en inglés), además de realizar un análisis elemental mediante energía electro dispersiviva (EDS) para corroborar la composición del compósito. La morfología del compósito de ZnO/PPy se puede observar en la Figura 23:

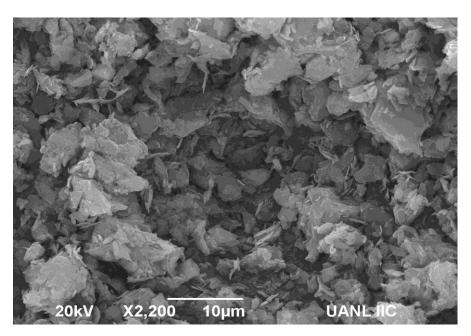


Figura 23. Imagen SEM del compósito ZnO/PPy.

La morfología encontrada para el compósito de ZnO/PPy observada en la Figura 23, es de tipo hojuelas lizas y agujas, morfología atribuida a la polimerización del PPy sobre las nanopartículas del ZnO. Además, se presentan algunas aglomeraciones de las hojuelas con las agujas sueltas. Por otro lado, En la Figura 24, se presenta el análisis elemental obtenido por EDS en dos zonas de la imagen SEM del compósito.

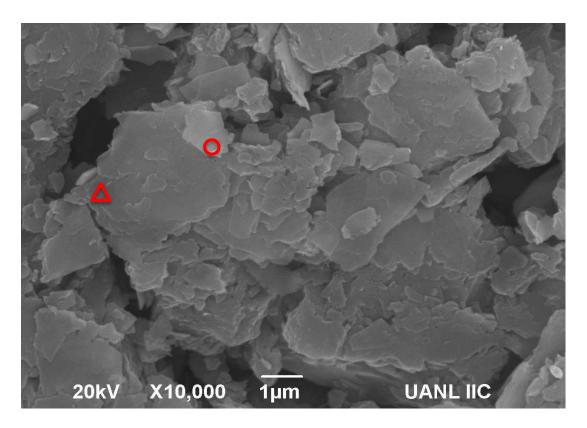


Figura 24. Análisis elemental de la imagen SEM, en las zonas demarcadas por el triángulo y círculo.

El resultado del análisis elemental de las zonas demarcadas se muestra en la Tabla 4, mostrada a continuación:

Tabla 4. Análisis elemental de la imagen SEM, de las zonas demarcadas

Elemento	С	Na	S	Zn	0
Peso (%) (Triangulo)	19.80	2.00	2.36	15.18	60.66
Peso (%) (Círculo)	15.38	2.52	3.46	25.41	53.24

Como se observa en la tabla 4 en conjunto con la Figura 24, la zona demarcada por el circulo presentó un mayor contenido de ZnO, mientras que la zona demarcada por el triángulo presentó un mayor contenido de material orgánico (PPy). En ese sentido, el EDS reportó presencia de Zn, O y C perteneciente a la composición del compósito, mientras que el Na y S encontramos son atribuidos

al surfactante remanente utilizado durante la síntesis del compósito. Teniendo en cuenta todo lo anterior, se evidenció que las nanopartículas de ZnO quedaron bien recubiertas con la matriz del polipirrol, por lo cual, se espera que la morfología obtenida para el compósito, sea favorable para la degradación del colorante AV7.

4.1.6. Isotermas de fisisorción de nitrógeno

Las isotermas de adsorción y de desorción se emplearon para determinar las propiedades texturales como área superficial, diámetro de poro promedio y volumen total de poro del compósito ZnO/PPy, a continuación se reportan dichas propiedades en la Tabla 5:

Tabla 5. Propiedades texturales del ZnO/PPy

	Área	Diámetro	Volumen	
Compósito	superficial	promedio de	total de poro	Clasificación de poro
	(BET)	poro (BJH)	(BJH)	(IUPAC)
	[m ² / g]	[nm]	[cm ³ /g]	
ZnO/PPy	10.6	17.7	2.4	Mesoporoso

Como se observa en la tabla 5, el compósito de ZnO/PPy presenta un diámetro promedio de poro de 17.7 nm, y según la clasificación de la IUPAC se considera compósito como un material mesoporoso; lo cual facilita la adsorción de la molécula de colorante AV7 en la superficie del compósito. El tamaño de la molécula de AV7 debe ser aproximadamente 1.84 nm debido a que los tamaños del rojo congo y el amarillo ácido 24 son: 2.1 nm [78] y 1.58 nm [79] respectivamente, dicho tamaño facilita la adsorción de las moléculas del AV7 en la superficie del catalizador para así llevar acabo la fotodegradación. En cuanto al valor de área superficial es significativamente bajo comparado con algunos compósitos utilizados en su mayoría como adsorbentes de

contaminantes, mostrados en la tabla 6. Sin embargo, el volumen de poro obtenido para el compósito de ZnO/PPy es significativamente grande comparado con los compósitos de la tabla 6, con lo cual se presume una percolación del colorante AV7 sobre los poros para lograr llevar a cabo el proceso de fotodegradación. , el ZnO/PPy se utilizó para

Tabla 6. Propiedades texturales de diferentes compósitos.

Compósitos	S _{BET} (m ² /g)	V (cm ³ /g)	Referencia
PPy/Fe ₃ O ₄	65.57	0.26	[76]
PPy/Al ₂ O ₄	41.71	0.18	[76]
PPy/SiO ₂	46.77	0.24	[76]
PPy/TiO ₂	95.71	0.065	[73]
ZnO/PPy	10.62	2.441	Presente estudio

Por otro lado, es importante resaltar que los compósitos reportados en la Tabla 6, a excepción del compósito ZnO/PPy fueron empleados en estudiós de remoción de contaminantes mediante la adsorción, por ende, poseen áreas superficiales hasta 10 veces mayor y volúmenes de poro relativamente bajos en comparación a la del compósito.

4.1.7. Prueba de adsorción del ZnO/PPy en AV7 en polvo

Con la finalidad determinar la aportación de la adsorción del compósito ZnO/PPy en el proceso fotocatalítico en la degradación del AV7, se realizó una cinética de adsorción a 25°C de temperatura, siguiendo la metodología de la sección 3.2.3.8. (ver Figura 25):

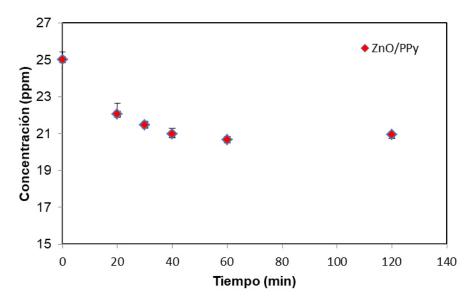


Figura 25. Cinética de adsorción del ZnO/PPy en AV7.

Las condiciones iniciales para determinar la capacidad de adsorción del compósito ZnO/PPy se muestran en la Tabla 7:

Tabla 7. Condiciones de operación y capacidad de adsorción del AV7.

Volumen (L)	0.15
Co(concentración inicial) (mg/L)	25
Ce(Concentración de equilibrio) (mg/L)	20.96
Masa de adsorbente (mg)	150
q=V(Co-Ce)/m (mg/g)	4.04

Como se observa en el Figura 25, se alcanzó el estado estable a los 25 minutos obteniendo una capacidad de adsorción de 4.04 mg/g la cual es relativamente baja comparada con otras capacidades de adsorción de adsorbentes o catalizadores en colorantes reportados (ver Tabla 8). Dicho comportamiento, es debido a que el pH se mantuvo en 6.5 cercano al punto de carga cero 7.1; previniendo así la adsorción por diferencia de cargas, ya que casi todas las cargas superficiales del compósito ZnO/PPy se encuentran igualadas.

Tabla 8. Capacidades de adsorción de diferentes materiales para la remoción de colorantes a 25°C.

Material	Colorante	mg/g	Referencias
Mazorca de maíz	ácido azul 25	41.4	[80]
Bagazo	ácido azul 25	20- 25	[81]
Tallos de girasol	rojo congo	31.5-37	[80]
Lodo basado	ácido cafe283	20.5	[82]
Cascara de plátano	ácido azul brillante	4.4	[83]
Cascara de palma tratada con ácido	ácido violeta 7	243.9	[84]
ZnO/PPy	ácido violeta 7	4.0	Presente
ZHOJFFY	acido violeta /	4.0	estudio

Los valores reportados en la Tabla 8, nos indica que la capacidad de adsorción del compósito ZnO/PPy es suficiente para que el adsorbato (AV7) sea adsorbido en el sitio activo del catalizador, para su posible degradación mediante los radicales hidroxilo formados en la superficie del compósito ZnO/PPy.

4.1.8. Titulaciones potenciométricas para el compósito ZnO/PPy

Se realizaron titulaciones potenciométricas siguiendo la metodología de la sección 3.2.3.7. para determinar el punto de carga cero del compósito; esto con la finalidad de determinar el pH de trabajo que evite en mayor medida que prevalezca el fenómeno de adsorción sobre el fotocatalítico; debido a la posible diferencia de cargas superficiales, los resultados obtenidos se pueden apreciar en la Figura 26.

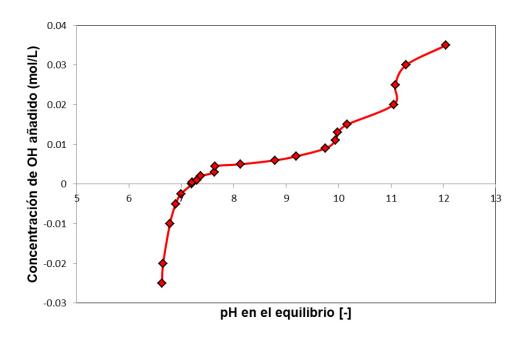


Figura 26. Titulaciones potenciométricas del compósito ZnO/PPy.

Como se observa en la Figura 26, el punto de carga cero se encuentra alrededor de pH 7.2 lo cual indicó que es conveniente trabajar a pH cercanos a 7.2 con la finalidad de mantener equilibradas las cargas superficiales y así evitar el fenómeno de adsorción por diferencia de cargas. Sin embargo, se pueden presentar otros tipos de mecanismos de adsorción como: fuerzas de van der Walls, puentes de hidrógeno entre otros. Lo anterior, se realizó con el objetivo de que predomine la actividad fotocatalítica del compósito ZnO/PPy sobre el fenómeno de la adsorción, ya que por medio de la fotocatálisis se garantiza la eliminación del contaminante.

Por otro lado, se observa algunos puntos de inflexión indicándonos la presencia de algunos grupos funcionales del compósito ZnO/PPy como se reporta en la metodología de Yeoung Sang *et al,* (2001). El punto de inflexión en 7.2 se atribuyó a la presencia de un grupo funcional con un pK_H de 7.2 atribuido al grupo amino del polipirrol [85], De manera semejante, el punto de inflexión en 10.5 se atribuyó al grupo hidroxilo, grupo que generalmente muestra valores pK_H entre 9.5 y 10.5 dependiendo de la estructura de las cadenas principales [61].

Con la finalidad de corroborar los grupos funcionales identificados, se comparó con la de FTIR en la figura 19. Encontrando que la banda de absorción alrededor de 3436 cm⁻¹ correspondiente al grupo hidroxilo, el cual posee un pK_H de 10.0 [61]. De igual manera, la banda en 1070 cm⁻¹ atribuida a las vibraciones de estiramiento del C-N del polipirrol, posiblemente tenga un pK_H de 7.2. En ese sentido, se observaron otros puntos de inflexión que indican la presencia de otros grupos funcionales, sin embargo, sus identidades no pueden ser confirmadas, debido a que están presentes en muy baja proporción en comparación al grupo funcional principal.

4.2. Espectros de emisión de la fuente de iluminación utilizada.

Se realizó la medición del espectro de emisión del foco led marca IPSA utilizado con la finalidad de confirmar que las reacciones fotocatalíticas se llevaron a cabo bajo la irradiación de luz visible, esto es debido a que algunas lámparas comerciales emiten un pequeño pico en el rango de luz ultra violeta provocando la activación de los fotocalizadores con ancho de banda prohibida alto como el del ZnO puro (3.2 eV). Por tal motivo, se decidió realizar la medición del espectro de emisión de un foco led marca IPSA (Ver Figura 27).

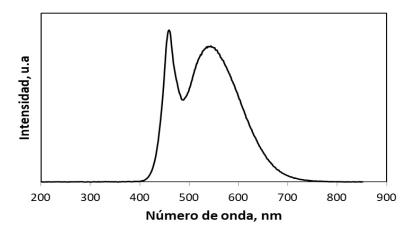


Figura 27. Espectros de emisión de un foco led marca IPSA

La Figura 27, muestra que el espectro de emisión del foco led se encuentra en 400-700 nm, garantizando que las reacciones fotocatalíticas se llevaron a cabo en el rango de luz visible, es decir, que no se presentó una activación directa de la fase cristalina wurzita debido a la alta energía de la luz ultravioleta. Los dos picos observados se deben a la geometría que tiene el foco Led. Así mismo, se presenta el espectro de emisión de la lámpara de luz visible F15T18D marca Luminación cuyo rango de emisión principal es λ_{max} = 436 nm utilizado en el reactor batch con el fotocatalizador disperso (en polvo) mostrado en la Figura 28:

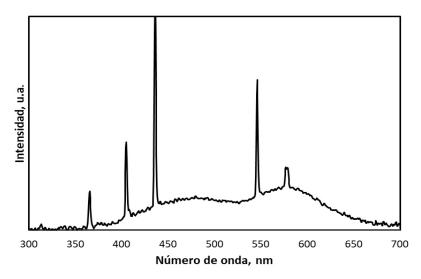


Figura 28. Espectro de emisión de una lámpara de luz visible F15T18D marca Luminación.

Como se observa en la Figura 28, el espectro de emisión de luz de la lámpara de luz visible presenta picos muy finos en comparación al foco led, además de un pequeño pico alrededor de los 380 nm que puede inferir en la degradación fotocatalítica activando la fase cristalina wurzita del ZnO.

De manera análoga, se presenta el espectro de emisión de la lámpara de luz ultravioleta T-15 marca Cole-Parmer cuyo rango de emisión principal es λ_{max} =360 nm (ver Figura 29):

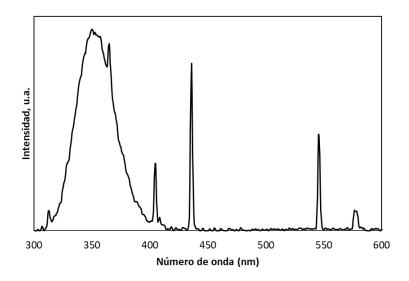


Figura 29. Espectro de emisión de una lámpara de luz ultravioleta T-15 marca Cole-Parmer.

Como se observa en la Figura 29, la lámpara de luz ultravioleta proporciona un pico de gran intensidad en 360 nm y otros picos de menor intensidad en el rango de luz ultavioleta. En sentido, brinda mayor energía para la activación de la fase cristalina wurzita del ZnO, ya que dicho material presenta mayor adsorción en los 380 nm como se reportó en la Figura 19.

Teniendo en cuenta lo antes mencionado, el uso y la caracterización de lámparas comerciales empleadas en la fotocatálisis heterogenea, representa una opción viable para el diseño, economía, desarrollo y escalamiento de la misma a nivel industrial en comparación con otras fuentes de iluminación más costosas como el uso de un simulador solar.

4.3. Eliminación fotocatalítica de colorante AV7 en el reactor batch con el compósito de ZnO/PPy disperso en polvo.

Se evaluó la actividad fotocatalítica del compósito de ZnO/PPy disperso en un reactor batch en la degradación de AV7 con luz UV y visible. Las condiciones

experimentales en todas la pruebas de actividad fotocatalítica fueron las siguientes: temperatura: 25° C, concentración inicial de AV7 de 10 ppm, 0.25 g de fotocatalizador y 100 cm^3 /min de flujo de oxígeno. Para la irradiación UV se usaron 4 lámparas fluorescentes de vapor de Hg Cole-Parmer modelo T-15 cuyo rango de emisión principal es el ultravioleta (λ_{max} = 365 nm), para el caso de la iluminación con luz visible se utilizaron 4 lámparas F15T18D (λ_{max} = 436 nm) marca Luminaction sin filtro de luz UV. El montaje experimental se puede apreciar en la Figura 10 de la sección 3.4.

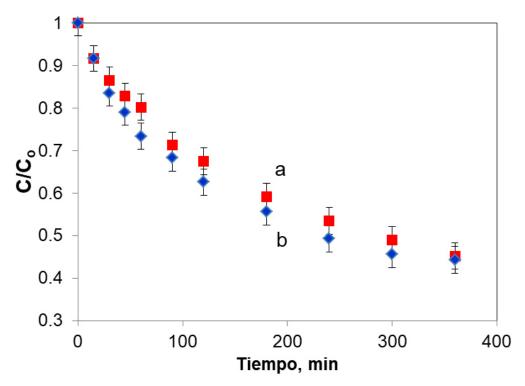


Figura 30. Degradación de colorante AV7 a 10 ppm con el compósito de ZnO/PPy disperso, a) radiación de luz visible y b) radiación de luz ultra violeta.

La Figura 30, muestra los resultados de la prueba de degradación de la solución acuosa AV7 en presencia del compósito ZnO/PPy iluminado con luz UV y luz visible, se observó una degradación del 66 Y 64% respectivamente. Teniendo en cuenta las curvas de degradación se presume que el mecanismo de degradación es el mismo. Sin embargo, se evidenció una degradación ligeramente mayor con luz UV; lo cual se atribuye la generación de radicales

hidroxilo de mayor energía. No obstante, como se mencionó anteriormente la utilización de radiación de luz UV implica mayor costo y una afectación directa sobre la salud humana.

Por otro lado, la prueba de degradación del AV7 utilizando la luz visible y la luz ultravioleta elucidó que el rendimiento fotocatalítico del compósito de ZnO/PPy es comparable con el del luz ultravioleta. En conjunto con la degradación del AV7 se siguió el grado de mineralización (relación de CO₂ y H₂O producido por la descomposición del contaminante) del AV7 mediante la medición de Carbono Orgánico Total mostrado en la Figura 31:

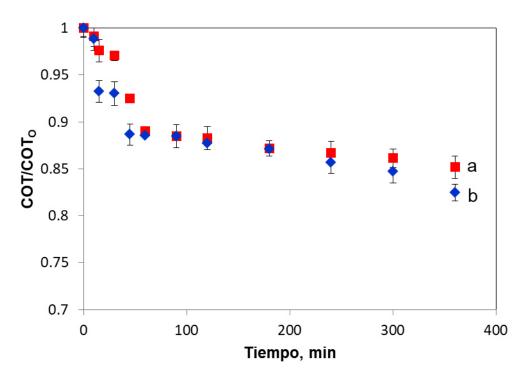


Figura 31. Mineralización de colorante AV7 a 10ppm con el compósito de ZnO/PPy disperso, a) irradiación de luz visible, b) irradiación de luz ultra violeta.

Como se observa en la Figura 31, se alcanzó un 15% de mineralización para la degradación con luz visible, mientras que para la degradación con luz UV se alcanzó una mineralización del 17%. En ese sentido, se observó que el proceso de mineralización es más rápido para la degradación con irradiación de luz ultravioleta en comparación al de luz visible en los primeros 50 minutos, sin

embargo, a los 60 minutos se observó el mismo porcentaje de degradación, lo cual se atribuye a que en ambos casos se llegó a la máxima producción de radicales OH, posteriormente se presentó una ligera disminución proporcional para ambos casos hasta los 200 minutos debido a una posible disminución de radicales OH, seguidamente se presenta una diferencia notable a partir de los 250 minutos, lo cual se debió a que los radicales OH generados con la luz ultravioleta poseen mayor energía en comparación a los radicales OH generados por luz visible, por lo cual contribuyó con una mayor oxidación del AV7. Todo lo anterior, nos indica que hay una oxidación parcial del colorante AV7, con la posible formación de moléculas recalcitrantes con menor peso molecular como: el α -hidroxinaftaleno y Dihydroxybenzenamino acetona reportados como posibles intermediarios en la investigación realizada por D. Fabri *et al* (2015) [49] para la degradación de AV7.

Por último, es importante destacar que una vez finalizada la prueba se llevó a cabo la separación del catalizador usando una centrífuga, lo cual generó costos adicionales. En consecuencia, se soportó el compósito de ZnO/PPy en un anillo de cuarzo para prevenir una posterior separación.

4.4. Pruebas de durabilidad e inactividad de 3 adherentes comerciales soportando el compósito de ZnO/PPy en un cubre muestras.

Con la finalidad de soportar el compósito ZnO/PPy en los anillos de cuarzo empleados como empaques en el reactor anular continuo, se realizaron pruebas de durabilidad e inactividad de tres adherentes comerciales empleando el montaje experimental descrito en la Figura 9. A continuación se presentan los adherentes comerciales elegidos por sus propiedades de resistentes al agua e inertes en medio acuoso:

- Resistol 100 (R-100)
- Resistol 5000 (R-5000)

Silicón (S-F109)

Para determinar su inactividad se realizó una fotodegradación de colorante AV7, recubriendo el porta-muestras con cada uno de los adherentes mencionados a una concentración de 7 ppm de colorante, tiempo de irradiación de 1 hora y una temperatura de 27°C. Los resultados obtenidos se pueden observar en la Figura 32, mostrada a continuación.

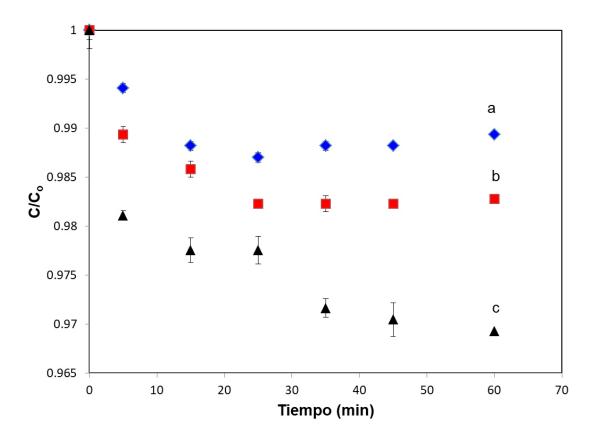


Figura 32. Prueba de inactividad de los adherentes, a) R-100, b) R-5000 y c) S-F109.

Como se observa en la Figura 32, los 3 adherentes presentan actividad. Sin embargo, el adherente S-F109 presentó mayor actividad a los 60 minutos, por lo cual se descartó para las pruebas fotocatalíticas, ya que este aportaría actividad ajena al catalizador. Consecuentemente, se decidió realizar otra prueba de inactividad con los adherentes menos reactivos R-100 y R-5000 pero

esta vez a mayor tiempo de irradiación y con la presencia de catalizador bajo las mismas condiciones empleadas en la experimentación anterior, concentración de colorante 7 ppm y una temperatura de 25 °C. Dichos resultados se pueden observar en la Figura 33.

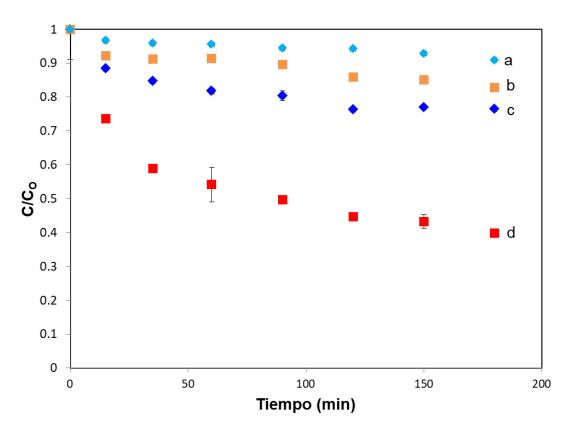


Figura 33. Pruebas de inactividad de los adherentes, a) R-100, b) R-5000, c) R-100 + ZnO/PPy y d) R-5000 + ZnO/PPy.

Como se observa en la Figura 33, la degradación del colorante debido a los adherentes es baja. Sin embargo, cuando se les depositó 50 mg de catalizador (3 veces menos cantidad, en comparación al compósito de ZnO/PPy disperso en el reactor batch) en ambos casos el adherente R-5000 presentó mayor conversión en comparación al adherente R-100. En consecuencia, debido a los buenos resultados obtenidos con el adherente R-5000; se utilizó en las pruebas de fotodegradación del AV7 en reactor batch con el compósito de ZnO/PPy soportado siguiendo la metodología de la sección 3.6.

4.5. Eliminación fotocatalítica de colorante AV7 en el reactor batch con el compósito de ZnO/PPy soportado

Se realizó la eliminación de colorante AV7 en el reactor batch siguiendo la metodología de la sección 3.6 a las temperaturas de 25, 35 y 40°C, posteriormente se graficó la degradación (donde la concentración inicial fue de 5 ppm para las tres temperaturas) vs el tiempo de degradación; obteniendo como resultado degradaciones hasta del 34% durante 3 horas de irradiación mostrado en la Figura 34.

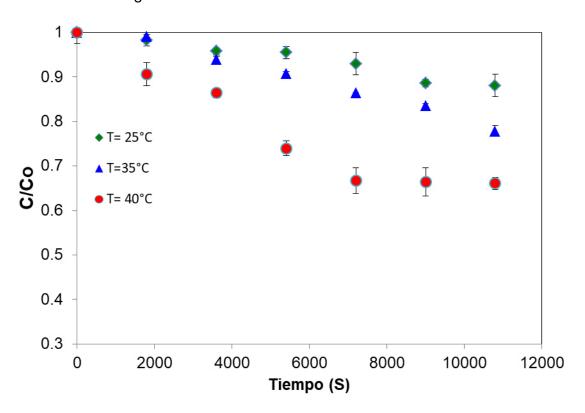


Figura 34. Degradación de colorante AV7 a temperaturas de 25,35 y 40°C durante 6 horas de irradiación.

En la Figura 34, se observa que a mayor temperatura mayor conversión al final de la prueba, sin embargo, para las temperaturas de 25 y 35 °C se observa una leve diferencia en la degradación a partir de los 6000 segundos, la cual se

mantiene hasta finalizar los 10800 segundos, obteniendo degradaciones de 12 al 23 % respectivamente. No obstante, a pesar de que para la degradación del colorante AV7 muestra una diferencia notable a partir de los 2000 segundos al final de los 10800 segundos se obtiene una degradación del 34%.

Como se observó en los resultados de degradación obtenidos a las diferentes temperaturas, el incremento de degradación va aumentando un 10% aproximadamente. Este tipo de comportamiento coincide con la investigación desarrollada por Leyva *et al.*1998 [86], donde desarrollaron experimentos con el fin de comparar la influencia de la temperatura en la degradación de fenol y 4-clorofenol, usando los diferentes catalizadores (TiO₂, BaTi₄O₉ y Hollandita). Al modificar la temperatura de 30°C a 40°C, se observaron incrementos de hasta 15% y 17% en el porcentaje de degradación del fenol y clorofenol respectivamente.

Por lo anterior, se esperaría que un aumento continuo de la temperatura en el sistema fotocatalítico de como resultado una mayor degradación, sin embargo, en el estudio realizado Rideh *et al.* 1997 [87] realizaron la degradación de clorofenol variando la temperatura de 15 a 65°C, observaron una disminución en la concentración final del 12%, concluyendo que, para duplicar la velocidad de reacción se requiere un incremento de 103°C.

4.6. Ajuste de los modelos cinéticos a partir de los datos experimentales obtenidos en el reactor batch con el compósito de ZnO/PPy soportado.

Con los resultados previamente obtenidos se probaron los modelos cinéticos mencionados en la sección 3.8. Donde k ($dm^3/s.gcat$) es la constante cinética; K (dm^3/mol) es la constante de adsorción; I^{α} es la constante de la intensidad de la lámpara y α (alfa) es el orden de la constante de la intensidad, el cual es igual a la unidad cuando los pares electrón-hueco son consumidos rápidamente por reacciones químicas evitando la recombinación, e igual a 0.5 cuando la

recombinación del par electrón-hueco es dominante; ρ (densidad) relación de ZnO/PPy en gramos por volumen de AV7 utilizado y C_{AV7} es la concentración de AV7 en el tiempo.

Los modelos M1, M2 y M3 fueron seleccionados debido a que estos presentaron un mejor ajuste en comparación a los modelos M4, M5 y M6 a las diferentes temperaturas. En la Tabla 9 se muestran los modelos M1, M2 y M3 para las diferentes temperaturas con su respectivo coeficiente de determinación (R²).

Tabla 9. Modelos de ajuste empleados para el reactor batch

	Coeficiente de
Modelo empleado	determinación
	R²
M1	
$\rho I^{\alpha} k K_{Av7} C_{Av7}$	0.9613 (T=25°C)
$-r_{AV7} = \frac{\rho I^{\alpha} k K_{Av7} C_{Av7}}{(1 + K_{Av7})}$	0.9566 (T=35°C)
	0.9343 (T=40°C)
M2	
	0.9138 (T=25°C)
$-r_{AV7} = \frac{\rho I^{\alpha} k K_{AV7} C_{AV7}}{(1 + K_{AV7} C_{AV7})}$	0.9556 (T=35°C)
(1 1 1 AV / SAV /)	0.8600 (T=40°C)
M3	
C_{AV7}	0.7586 (T=25°C)
$-r_{AV7} = \frac{C_{AV7}}{\left(\frac{1}{k} + \frac{1}{k_{co} a_{co}}\right)}$	0.8579 (T=35°C)
$(\overline{k} + \overline{k_m a_m})$	0.9890 (T=40°C)

Los modelos M1 y M2 se caracterizan por ser modelos basados en L-H, mientras que el modelo M3 consiste en un modelo de resistencia en serie.

Como se muestra en la Tabla 9, el modelo M1 presentó los mejores valores de R²: 0.96, 0.95, 0.9343 a las temperatura de 25, 35 y 40°C, respectivamente en comparación a los modelos M2 y M3. A continuación se presenta el modelo M1 en su forma integrada en términos de la concentración inicial y concentración en el tiempo de AV7 (ver ecuación 16):

$$\frac{C_{Av7}}{C_{Av70}} = e^{\frac{-\rho I^{\alpha}kK_{Av7}t}{\left(1+K_{Av7}\right)}}$$
 Ecuación 16.

En la Figura 35, se observa la curva de adaptación del modelo M1 (Líneas continuas); en la cual se evidencia que el modelo M1 propuesto representa bien los datos experimentales. Este modelo considera la adsorción reversible del AV7 y que la tasa de reacción en la superficie es la etapa controlante:

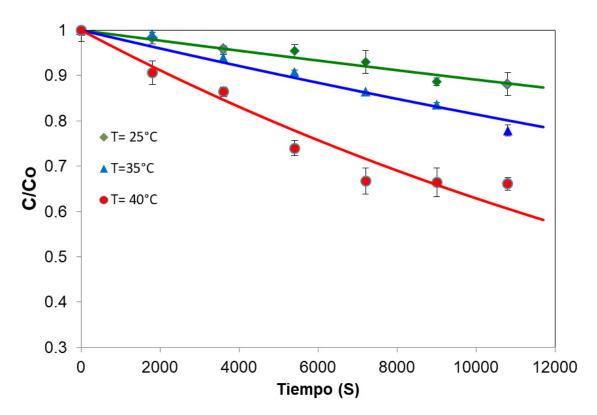


Figura 35. Degradación de colorante AV7 a temperaturas de 25,35 y 40°C durante 3 horas de irradiación con ajuste del modelo M1 en líneas continuas.

Como se observa en la Tabla 9 y figura 35, el modelo M1 presentó un mayor ajuste de los datos experimentales de acuerdo a los coeficientes de determinación (R²) obtenidos, además de brindar información suficiente para calcular las constantes y parámetros cinéticos para posteriormente interpretar la cinética de degradación del AV7 usando el compósito ZnO/PPy soportado. Los parámetros cinéticos obtenidos con el modelo M1 se muestran en la tabla 10:

Tabla 10. Parámetros cinéticos del modelo M1 empleados en el reactor batch.

REACTOR BATCH							
Catalizador	Temperatura	Modelo	Parámetros cinéticos				
Oatanzadoi Temperatura		IVIOGCIO	k (dm³/ s*gcat)	K _A (dm³/ mol)	Alfa		
	25°C		0.0378	0.0372	0.70		
ZnO/PPy	35°C	M1	0.1234	0.0200	0.70		
	40°C		0.5516	0.0101	0.69		

En la Tabla 10, se aprecia que la constante cinética crece directamente proporcional con la temperatura, en contraste, la constante de adsorción decrece inversamente proporcional con la temperatura. Adicionalmente, el valor de alfa que corresponde al orden de la constante de la intensidad, el cual es igual a la unidad cuando los pares electrón-hueco son consumidos rápidamente por reacciones químicas evitando la recombinación, e igual a 0.5 cuando la recombinación del par electrón-hueco es dominante, para el modelo M1 ajustado se obtuvo valores alrededor de 0.7, lo que indicó que se presenta la generación del par electrón-hueco que oxidan la molécula de AV7, mientras que otros se recombinan. Una vez obtenido los parámetros cinéticos de los modelos se procede a calcular la energía de activación mediante la ecuación de Arrhenius (ver ecuación 2) y las propiedades termodinámicas de adsorción mediante la ecuación de Van Hoff (ver ecuación 3). En la Tabla 11, se puede observar los valores de la energía de activación, entropía de adsorción estándar y entalpia de adsorción estándar para el modelo M1:

Tabla 11. Propiedades termodinámicas de adsorción y constante cinética.

Catalizador	Catalizador Reactor		Constante cinética	•	rmodinámicas de orción
			Ea [=] cal/mol	ΔH° [=] cal/mol	ΔS° [=] cal/mol°K
ZnO/PPy	Batch	M1	31,353.03	-15,402.82	-46.34

Con la finalidad de verificar la validez del ajuste proporcionado por el modelo M1(basado en L-H), se emplearon los criterios de Vannice et~al [88]. Primero, la adsorción es invariablemente exotérmica, por lo tanto, la entalpia de adsorción debe ser negativa. En segundo lugar, la entropía debe disminuir después de la adsorción, por lo tanto, $\Delta S_{ads}^0 = S_{ads}^0 - S_{ac}^0 < 0$. En consecuencia, debido a que la entropía estándar de la molécula del AV7 en fase acuosa no se encuentra reportada en la literatura, por lo tanto, se realizó una búsqueda intensiva de los valores de los grupos funcionales o conjugaciones de los mismos para dar un posible estimado de la entropía total de la molécula de AV7 en fase acuosa.

Teniendo en cuenta la Figura 3, se observa la molécula del AV7 contiene 2 grupos sulfónicos, 2 grupos de acetamidas, un grupo hidroxilo, un grupo azoico, dos anillos conjugados y un benceno. En ese sentido, analizando detenidamente la Tabla 12, y partiendo de que la entropía es una magnitud física extensiva se observa que para moléculas con peso molecular por encima de 100 g/mol tienen una entropía por encima de los 200 J/mol °k. Los grupos sulfonados tienen en promedio una entropía total de 160 J/mol °K, mientras que el grupo acetamido tiene una entropía de 115 J/mol °K [89], lo cual indicó que los átomos de azufre tienen mayor contribución en la entropía de la molécula; atribuido al peso molecular.

Tabla 12. Entropías totales estándar de algunos grupos funcionales del AV7

Compuesto	Estructura	Estado	S°(J/°Kmol)	Peso molecular (g/mol)	Referencia
Juglona	OH O	Liquido	82	174,15	[90]
óxido de azufre (III)	0 0 0 0 0 0 0	Liquido	113.8	80.06	[89]
Acetamida	H ₃ C NH ₂	Sólido	115	59,07	[89]
Dimetilsulfona	O S CH ₃ C CH ₃	Sólido	142	94,13	[89]
Dimetilsulfuro	H ₃ C/S\CH ₃	Liquido	194.6	62.14	[89]
Acetona	H₃C CH₃	Liquido	199.8	58.08	[89]
1,2,3,4 tetrahidronaftaleno		Liquido	217	132.2	[89]
m-cresol	OH CH ₃	Liquido	224	108.14	[89]
1-Isopropyl-4-methylbenzene	H ₂ C CH ₃	Liquido	249	134,21	[89]
1-Methylnaphthalene	CH ₃	Liquido	254.8	142,2	[89]
Ciclohexanotiol	SH	Liquido	255.6	116.2	[89]
tert butylbenzene	CH ₃ CH ₃	Liquido	321.2	134.22	[89]
Alkannin	OH O OH CH ₃	Liquido	314	288,29	[90]
ortho-therfenil		Liquido	337.1	230.31	[89]

Paralelamente, las molécula de orthotherfenil y alkannin con entropías de 337 y 3314 J/mol°K respectivamente[90], brindan una aproximación a la estructura de la molécula de AV7. En ese sentido, teniendo en cuenta la aportación de los grupos funcionales y el peso molecular del colorante AV7 se dio una aproximación de $S_{ac}^0 = 400$ J/mol °K para la entropía total en fase acuosa.

Tercero, una molécula o átomo no puede perder más entropía de la que se tiene después del proceso de adsorción; así, $|\Delta S^0_{ads}| < S^0_{ac}$. Como se observa en la Tabla 11, los parámetros reportados satisfacen todos los criterios de Vannice. Por otro lado, la energía de activación reportada en la tabla 11, es mayor a las 10000 cal/mol; indicando que la reacción química predomina sobre los fenómenos de transporte [69].

4.7. Evaluación del efecto de la transferencia de masa en la eliminación del colorante ácido violeta 7 en el reactor batch.

Para realizar la evaluación de la transferencia de masa se sigue la metodología de la sección 3.9. Inicialmente se calculó el módulo de Thiele usando la Ecuación 4 y velocidades de reacción obtenidas a través del Langmuir-Hinshelwood para el modelo M1, debido a que este presentó mayor ajuste en los datos experimentales del reactor batch con el compósito de ZnO/PPy soportado. Posteriormente, se realizaron los cálculos de las resistencias externas e internas. En ese sentido, los modulos de Thiele a 25, 35 y 40 °C fueron 5.03×10^{-3} , 6.51×10^{-3} y 4.48×10^{-3} , respectivamente para el fotocatalizador de ZnO/PPy, cuando la concentración de AV7 fue de 5 ppm. Como se muestra en la Figura 36 la reacción ocurrió en el régimen cinéticamente controlado.

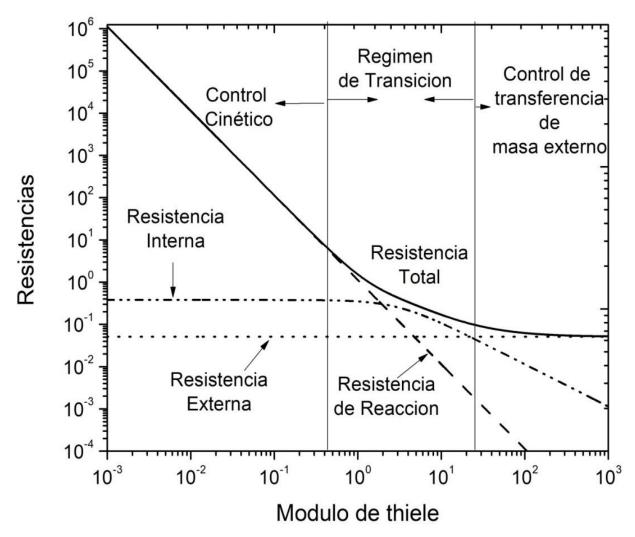


Figura 36. Gráfico de resistencias vs el módulo de Thiele.

Teniendo en cuenta lo antes mencionado, se corroboró que la reacción fotocalitica de eliminación de AV7 se encuentra en el régimen cinético, es decir, los fenómenos de transporte tienen poca influencia. Partiendo de ello, se procedió con la experimentación en el reactor anular continuo en donde los datos de velocidad de reacción obtenidos se deben a la reacción superficial.

4.8. Eliminación fotocalítica de colorante ácido violeta 7 en el reactor anular continuo.

Se evaluó la degradación fotocatalítica de colorante AV7 en fase acuosa, las pruebas se llevaron a cabo en un reactor fotocatalítico anular de flujo continuo (ver Figura 12).

Se realizaron experimentaciones a diferentes concentraciones iniciales, de 1ppm a 10 ppm hasta llegar al estado estable. La cantidad de catalizador utilizada fue de 50 mg y éste se encuentra a una distancia de 8.75 mm del foco de luz visible y 6.25 mm del tubo que la contiene. Las pruebas de degradación fotocatalítica se llevaron a cabo a 25, 35 y 40°C. En la Figura 37, se muestra las velocidades de reacción calculadas con la Ecuación 17, versus las concentraciones iniciales de entrada al reactor anular continuo de 1 a 10 ppm, donde podemos observar que a mayor temperatura mayor velocidad de reacción, mientras que a menor temperatura se observa una menor rapidez de reacción.

$$-r_{AV7} = \frac{(F_{AV70})C_{AV7s}}{W_{Cat}}$$
 Ecuación 17.

Dónde:

 $-r_{AV7}$ = Velocidad de reacción [mol/s.mg_{cat}]

 C_{AV7s} = Concentración de AV7 a la salida [mg/L]

 F_{AV7O} = Flujo molar de AV7 [mol de AV7/s]

 W_{cat} = Peso de caralizador [mg]

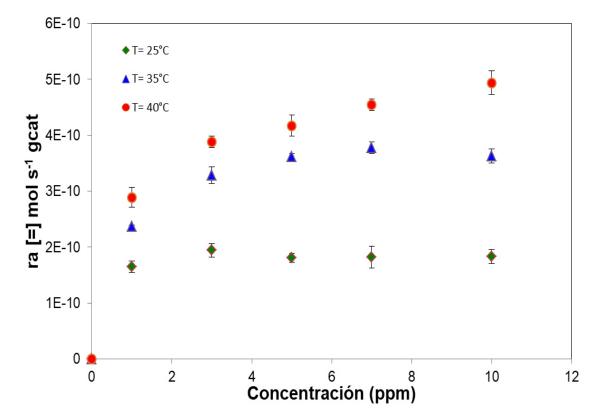


Figura 37. Actividad catalítica del compósito ZnO/PPy en la de eliminación de colorante AV7 en el reactor anular continuo a 25, 35 y 40°C.

4.9. Ajustes de modelos cinéticos para el reactor continuo

De manera análoga al reactor batch, se utilizaron los resultados obtenidos previamente para probar los modelos cinéticos mencionados en la metodología.

Los modelos M1, M2, M5 y M6 fueron seleccionados debido a que estos se presentaron los coeficientes de determinación más cercanos a la unidad en comparación a los modelos M3 y M4 a las diferentes temperaturas. En la Tabla 13 se muestran los modelos empleados para las diferentes temperaturas con su respectivo coeficiente de determinación (R²).

Tabla 13. Modelos empleados para los datos del reactor anular continúo con su respectivo coeficiente de determinación, a las temperaturas de 25,30 y 40°C.

Modelo empleado	Coeficiente de determinación R ²	
$-r_{AV7} = \frac{\rho I^{\alpha} k K_{Av7} C_{Av7}}{(1 + K_{Av7})}$	0.9801 (T=25°C) 0.8798 (T=35°C) 0.9451 (T=40°C)	
$-r_{AV7} = \frac{\rho I^{\alpha} k K_{Av7} C_{Av7}}{(1 + K_{Av7} C_{Av7})}$	0.9902 (T=25°C) 0.9956 (T=35°C) 0.9910 (T=40°C)	
M5 $-r_{AV7} = k \frac{C_{AV7}}{\left(\frac{1}{K_A} + C_{AV7}\right)}$	0.9801 (T=25°C) 0.8798 (T=35°C) 0.9451 (T=40°C)	
M6 $-r_{Av7} = IkC_{Av7}{}^{\alpha}$	0.9798 (T=25°C) 0.7701 (T=35°C) 0.7289 (T=40°C)	

Los modelos M1, M2, M5 y M6 se caracterizan por ser modelos basados en LH. En la Figura 38, se observa la curva de ajuste del modelo M2 (Líneas continuas) presentó un buen ajuste, además de tener los mejores coeficientes de determinación R²: 0.99, 0.99 y 0.99 a las temperaturas de 25, 35 y 40°C, respectivamente. Por lo anterior, el modelo M2 propuesto representó mejor los datos experimentales (puntos experimentales) en comparación a los otros modelos utilizados en el reactor continuo.

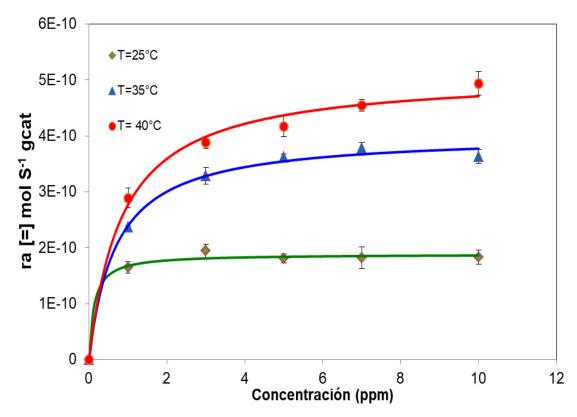


Figura 38. Actividad catalítica del compósito en la de eliminación de colorante AV7 en reactor anular continuo con ajuste del modelo M2.

Como se observa en la Tabla 13 y Figura 38, el modelo M2 presentó un mayor ajuste de los datos experimentales, además de brindar información suficiente para calcular las constantes y parámetros cinéticos y así interpretar la cinética del compósito ZnO/PPy mostrados en la Tabla 14:

Tabla 14. Parámetros cinéticos del modelo M1 empleado en el reactor continuo.

REACTOR CONTINUO								
Catalizador	Temperatura	Modelo	Parámetros cinéticos					
			k (dm³/ s*gcat)	K _A (dm ³ / mol)	Alfa			
	25°C		1.85E-08	8.0290	0.74			
ZnO/PPy	35°C	M2	3.95E-08	1.4670	0.74			
	40°C		5.00E-08	1.1878	0.74			

En la Tabla 15, se puede observar las propiedades termodinámicas de adsorción obtenidas mediante el ajuste del modelo M2.

Tabla 15. Propiedades termodinámicas de adsorción y constante cinética

Catalizador	Reactor	Modelo	Constante cinética	Propiedades termodinámicas de adsorción	
ZnO/PPy Continuo	M2	Ea [=] cal/mol	ΔH° [=] cal/mol	ΔS° [=] cal/mol°K	
			12,566.50	-24,774.50	-79.12

De manera análoga al reactor batch, se verificó la validez del ajuste proporcionado por el modelo M2 (basado en L-H), se emplearon los criterios de Vannice [88] los cuales se describen a continuación.

- Primero, la adsorción es invariablemente exotérmica, por lo tanto, la entalpia de adsorción debe ser negativa.
- En segundo lugar, la entropía debe disminuir después de la adsorción, por lo tanto, $\Delta S_{ads}^0 = S_{ads}^0 S_{ac}^0 < 0$ donde S_{ac}^0 es la entropía estándar del AV7 en fase acuosa con un valor aproximado de 400 J/mol°K.
- Tercero, una molécula o átomo no puede perder más entropía de la que se tiene después del proceso de adsorción; así, $|\Delta S_{ads}^0| < S_{ac}^0$. Como se observa en la Tabla 15, los parámetros reportados satisfacen todos los criterios de Vannice.

Por último, la energía de activación calculada fue de 12,566.50 cal/mol menor a 31,353.03 cal/mol obtenido en el reactor batch con el compósito soportado; es decir, se necesitó menos energía en reactor anular continuo para que se llevara a cabo la reacción fotocatalítica, lo cual se atribuyó a geometría del reactor y a la ubicación del compósito, ya que en el reactor continuo la lámpara led se encuentra ubicada sección concéntrica del reactor en donde se encuentra soportado el compósito de ZnO/PPy en un anillo de cuarzo (ver Figura 13),

además la constante cinética del modelo M2 nos indicó que la molécula VA7 adsorbida reacciona en un mecanismo químico con los radicales OH formados en la superficie del fotocatalizador de ZnO/PPy. Lo anterior, coincide con el análisis de transferencia realizado a partir del modelo de resistencias antes mencionado; en donde se encontró que la reacción fototocatalítica se llevó a cabo en el régimen cinético.

4.10. Determinación de formación de huecos en la superficie del compósito ZnO/PPy.

Como se ha demostrado hasta el momento, el compósito ZnO/PPy presenta buena actividad catalítica en la degradación del AV7. En consecuencia, con la finalidad de conocer el mecanismo de degradación y comprobar la generación de huecos (h^+ , encargados de oxidar el colorante hasta su mineralización) entre la banda de valencia (VB) del ZnO y del polipirrol (PPy). Se investigó la formación de huecos en la superficie del compósito ZnO/PPy mediante el control de la reacción química con el ión ioduro, conocido como secuestrador de huecos, siguiendo la metodología de la sección 3.11. Cuando la solución de KI (yoduro de potasio) se irradió en presencia del compósito ZnO/PPy se observó el pico de absorción característico de la formación del I_3^- (ver Figura 39), lo cual nos indica que los agujeros se generan en la VB del PPy y/o del ZnO. Por lo tanto, el resultado obtenido respalda firmemente la actividad fotocatalítica en luz visible del compósito del ZnO/PPy.

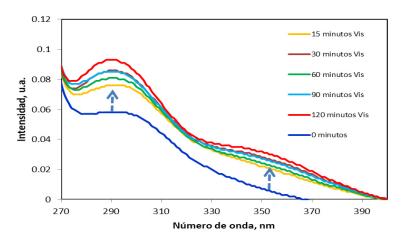


Figura 39. Formación de huecos en la superficie del compósito ZnO/PPy

4.11. Determinación de formación de radicales hidroxilo en la superficie del compósito ZnO/PPy

La presencia de radicales HO* en la superficie del fotocatalizadores se siguiendo la producción del 2-hidroxi-ácido espectroscopia de fluorescencia. El ácido tereftálico reacciona con los radicales HO* en solución básica para generar 2-hidroxi-ácido tereftálico, el cual emite una señal de fluorescencia a 426 nm [34]. En la Figura 40, se presentan los espectros de fluorescencia del 2-hidroxi-ácido tereftálico obtenidos a distintos tiempos de reacción con compósito ZnO/PPy y luz Visible. Se observó que a los 60 minutos de reacción se obtuvo el espectro de fluorescencia con mayor intensidad, lo cual está asociado con la mayor producción de 2-hidroxi-ácido tereftálico que a su vez está relacionado con cierta cantidad de radicales HO*. Después, conforme transcurre el tiempo de reacción la intensidad de los espectros comenzó a disminuir hasta alcanzar un mínimo a los 120 minutos de reacción. Esto se explica debido a que el 2-hidroxi-ácido tereftálico generado se empieza a degradar transformandose en otro tipo de especies que no emiten señal fluorescente a los 465 nm.

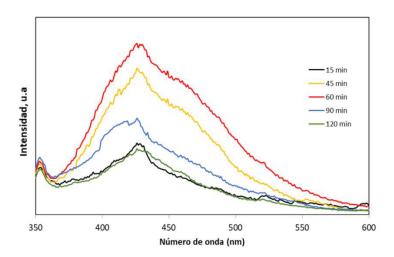


Figura 40. Formación de radicales hidroxilo en la superficie del compósito ZnO/PPy.

CAPÍTULO 5

CONCLUSIONES

5.1. Conclusiones

- Se logró la obtención de las nanopartículas de ZnO y del compósito de ZnO/PPy, los cuales presentaron una estructura hexagonal correspondiente a la fase wurzita en DRX.
- Mediante la técnica de FTIR se determinó que la banda de 890 cm⁻¹ es característica de la interacción ZnO y las bandas de 1546 y 1470 cm⁻¹ son características de los modos vibracionales de C=C y C-C respectivamente, correspondientes al polipirrol.
- Por medio del método de UV-Vis-NIR, se obtuvo un ancho de banda de 3.22 eV para el ZnO, el cual coincide con el ancho de banda reportado en la literatura (3.25 eV).
- A partir de los resultados de capacidad de adsorción del compósito de ZnO/PPy sobre el AV7 y titulaciones potenciométricas, se encontró que el compósito presentó una baja capacidad de adsorción de AV7, además de que el pH de trabajo inicial debe ser 7 para que evitar que los fenómenos de adsorción prevalezcan sobre los de reacción fotocatalítica.
- Mediante la evaluación de la transferencia de masa en el reactor anular continuo se encontró, que el fenómeno fotocatalítico se encuentra en la región cinética; lo cual nos indica que el fenómeno catalítico es superficial.

- Se verificó la validez de los parámetros cinéticos y termodinámicos de adsorción del reactor batch con el compósito soportado y reactor continuo mediante los criterios de Vannice. Además, las energías de activación para el reactor bath y continuo superaron las 10000 cal/mol indicando que el mecanismo de reacción gobierna sobre los fenómenos de transporte.
- A partir de los datos cinéticos de reacción y la caracterización se infiere que la reacción con el compósito ZnO/PPy a nivel superficial favorece la adsorción del AV7 para la generación de los radicales ·OH. Así como la movilidad de las moléculas de AV7 después de la adsorción para que ocurran las reacciones mediante la liberación de sitios activos.
- Los resultados de las pruebas de formación de radicales hidroxilo y la generación de huecos mediante radiación de luz visible, mostraron la evidencia de producción de radicales hidroxilo y huecos en el reactor bath con el compósito ZnO disperso, lo cual es atribuido a la sinergia del ZnO con el polipirrol.
- El fotocatalizador de ZnO/PPy presentó actividad catalítica en la reacción de eliminación de colorante ácido violeta 7 en solución acuosa utilizando un reactor anular continuo.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] L. Fernando, G. Giraldo, E. Alejandro, M. Franco, J. Julián, and S. Arango, "La fotocatálisis como alternativa para el tratamiento de aguas residuales," *Rev. Lasallista Investig.*, vol. 1, no. 1, pp. 83–92, 2003.
- [2] A. Dhanya and K. Aparna, "Synthesis and Evaluation of TiO2/Chitosan Based Hydrogel for the Adsorptional Photocatalytic Degradation of Azo and Anthraquinone Dye under UV Light Irradiation," *Procedia Technol.*, vol. 24, pp. 611–618, 2016.
- [3] A. B. dos Santos, F. J. Cervantes, and J. B. van Lier, "Review paper on current technologies for decolourisation of textile wastewaters: Perspectives for anaerobic biotechnology," *Bioresour. Technol.*, vol. 98, no. 12, pp. 2369–2385, 2007.
- [4] R. Li, X. Song, Y. Huang, Y. Fang, M. Jia, and W. Ma, "Visible-light photocatalytic degradation of azo dyes in water by Ag3PO4: An unusual dependency between adsorption and the degradation rate on pH value," *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 421, pp. 57–65, 2016.
- [5] V. M. Ovando-Medina *et al.*, "Composite of acicular rod-like ZnO nanoparticles and semiconducting polypyrrole photoactive under visible light irradiation for methylene blue dye photodegradation," *Colloid Polym. Sci.*, vol. 293, no. 12, pp. 3459–3469, 2015.
- [6] D. Yu, R. Cai, and Z. Liu, "Studies on the photodegradation of Rhodamine dyes on nanometer-sized zinc oxide," *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 60, no. 7, pp. 1617–1624, 2004.
- [7] B. M. Rajbongshi, A. Ramchiary, B. M. Jha, and S. K. Samdarshi, "Synthesis and characterization of plasmonic visible active Ag/ZnO photocatalyst," *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 25, no. 7, pp. 2969–2973, 2014.
- [8] T. Wu, T. Lin, J. Zhao, H. Hidaka, and N. Serpone, "TiO2-assisted photodegradation of dyes. 9. Photooxidation of a squarylium cyanine dye in aqueous dispersions under visible light irradiation," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 33, no. 9, pp. 1379–1387, 1999.

- [9] J. W. Liu, G. Chen, Z. H. Li, and Z. G. Zhang, "Electronic structure and visible light photocatalysis water splitting property of chromium-doped SrTiO3," *J. Solid State Chem.*, vol. 179, no. 12, pp. 3704–3708, 2006.
- [10] A. Márquez-Herrera, V. Ovando-Medina, B. Castillo-Reyes, M. Zapata-Torres, M. Meléndez-Lira, and J. González-Castañeda, "Facile Synthesis of SrCO3-Sr(OH)2/PPy Nanocomposite with Enhanced Photocatalytic Activity under Visible Light," *Materials (Basel).*, vol. 9, no. 1, p. 30, 2016.
- [11] D. Wang, Y. Wang, X. Li, Q. Luo, J. An, and J. Yue, "Sunlight photocatalytic activity of polypyrrole-TiO2 nanocomposites prepared by 'in situ' method," *Catal. Commun.*, vol. 9, no. 6, pp. 1162–1166, 2008.
- [12] F. Duan, Q. Zhang, D. Shi, and M. Chen, "Applied Surface Science Enhanced visible light photocatalytic activity of Bi 2 WO 6 via modification with polypyrrole," Appl. Surf. Sci., vol. 268, pp. 129–135, 2013.
- [13] M. C. Yeber, J. Rodríguez, J. Freer, J. Baeza, N. Durán, and H. D. Mansilla, "Advanced oxidation of a pulp mill bleaching wastewater.," *Chemosphere*, vol. 39, no. 10, pp. 1679–88, Oct. 1999.
- [14] † Giuseppe Marcì *et al.*, "Preparation Characterization and Photocatalytic Activity of Polycrystalline ZnO/TiO2 Systems. 2. Surface, Bulk Characterization, and 4-Nitrophenol Photodegradation in Liquid-Solid Regime," 2001.
- [15] W. Zhao, Y. Wang, Y. Yang, J. Tang, and Y. Yang, "Carbon spheres supported visible-light-driven CuO-BiVO4heterojunction: Preparation, characterization, and photocatalytic properties," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 115–116, pp. 90–99, 2012.
- [16] A. Maljaei, M. Arami, and N. M. Mahmoodi, "Decolorization and aromatic ring degradation of colored textile wastewater using indirect electrochemical oxidation method," *Desalination*, vol. 249, no. 3, pp. 1074–1078, 2009.
- [17] G. Salas Colotta, "Tratamiento Físico-Químico De Aguas Residuales De La Industria Textil," *Rev. Per. Quím. Ing. Quím.*, vol. 52, no. 2, pp. 73–80, 2003.
- [18] P. Blánquez *et al.*, "Mechanism of textile metal dye biotransformation by Trametes versicolor," *Water Res.*, vol. 38, no. 8, pp. 2166–2172, 2004.
- [19] G. McMullan *et al.*, "Microbial decolourisation and degradation of textile dyes.," *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, vol. 56, no. 1–2, pp. 81–7, Jul. 2001.
- [20] Moeller Gabriela and Sandoval Luciano, "Evaluación de Diferentes Procesos De Tratamiento Para La Remoción De Colorantes Sinteticos Utilizados En La

- Industria Textil," Secr. Medio Ambient. y Recur. Nat., no. 777, pp. 15–18, 2013.
- [21] UNIVERSIDAD DE GUADALAJARA, "Contaminación de agua por colorantes y propuesta de remediación | Centro Universitario de Ciencias Exactas e Ingenierías," *Departamento de Química*, 2013. [Online]. Available: http://www.cucei.udg.mx/es/noticia/contaminacion-de-agua-por-colorantes-y-propuesta-de-remediacion. [Accessed: 06-Mar-2018].
- [22] V. K. Gupta and Suhas, "Application of low-cost adsorbents for dye removal A review," *J. Environ. Manage.*, vol. 90, no. 8, pp. 2313–2342, 2009.
- [23] A. A. Dias, A. Sampaio, and R. M. Bezerra, "Environmental applications of fungal and plant systems: Decolourisation of textile wastewater and related dyestuffs," *Environ. Bioremediation Technol.*, pp. 445–463, 2007.
- [24] J. I. Kroschwitz and A. Seidel, *Kirk-Othmer encyclopedia of chemical technology*. Wiley-Interscience, 2004.
- [25] N. C. G. Tan, A. Borger, P. Slenders, A. Svitelskaya, G. Lettinga, and J. A. Field, "Degradation of azo dye Mordant Yellow 10 in a sequential anaerobic and bioaugmented aerobic bioreactor," *Water Sci. Technol.*, vol. 42, no. 5–6, pp. 337–344, 2000.
- [26] A. Cortazar Martínez, C. A. González Ramírez, C. Coronel Olivares, J. A. Escalante Lozada, J. Castro Rosas, and J. R. Villagómez Ibarra, "Biotecnología aplicada a la degradación de colorantes de la Industria Textil," *Univ. y Cienc.*, vol. 28, no. 2, pp. 187–199, 2012.
- [27] J. H. Weisburger, "Comments on the history and importance of aromatic and heterocyclic amines in public health," *Mutat. Res. Fundam. Mol. Mech. Mutagen.*, vol. 506–507, pp. 9–20, 2002.
- [28] J. H. Kwon *et al.*, "Mutagenic activity of river water from a river near textile industrial complex in Korea," *Environ. Monit. Assess.*, vol. 142, no. 1–3, pp. 289–296, 2008.
- [29] N. Mathur, R. Krishnatrey, S. Sharma, and K. P. Sharma, "Toxic effects of textile printing industry effluents on liver and testes of albino rats," *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, vol. 71, no. 3, pp. 453–457, 2003.
- [30] L. Dönbak, E. Rencüzogullari, M. Topaktas, and G. Sahin, "A biomonitoring study on the workers from textile dyeing plants.," *Genetika*, vol. 42, no. 6, pp. 757–62, Jun. 2006.
- [31] H. Ben Mansour et al., "Genotoxic and antibutyrylcholinesterasic activities of acid

- violet 7 and its biodegradation products," *Drug Chem. Toxicol.*, vol. 32, no. 3, pp. 230–237, 2009.
- [32] T. Robinson, G. McMullan, R. Marchant, and P. Nigam, "Remediation of dyes in textile effluent: A critical review on current treatment technologies with a proposed alternative," *Bioresour. Technol.*, vol. 77, no. 3, pp. 247–255, 2001.
- [33] N. Azbar, T. Yonar, and K. Kestioglu, "Comparison of various advanced oxidation processes and chemical treatment methods for COD and color removal from a polyester and acetate fiber dyeing effluent," *Chemosphere*, vol. 55, no. 1, pp. 35–43, 2004.
- [34] S. V. Mohan, K. K. Prasad, N. C. Rao, and P. N. Sarma, "Acid azo dye degradation by free and immobilized horseradish peroxidase (HRP) catalyzed process," *Chemosphere*, vol. 58, no. 8, pp. 1097–1105, 2005.
- [35] M. D. Aitken, "Waste treatment applications of enzymes: opportunities and obstacles," *Chem. Eng. J.*, vol. 52, no. 2, pp. 49–58, 1993.
- [36] P. Taylor, F. I. Hai, K. Yamamoto, and K. Fukushi, "Critical Reviews in Environmental Science and Technology Hybrid Treatment Systems for Dye Wastewater," no. December 2013, pp. 37–41.
- [37] F. I. Hai *et al.*, "Bioresource Technology Degradation of azo dye acid orange 7 in a membrane bioreactor by pellets and attached growth of Coriolus versicolour," *Bioresour. Technol.*, vol. 141, pp. 29–34, 2013.
- [38] N. P. Cheremisinoff, *Handbook of water and wastewater treatment technologies*. 2002.
- [39] X. Domènech, W. F. Jardim, and M. Litter, "Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea," *Procesos Av. oxidación para la Elimin. Contam.*, pp. 7–34, 2001.
- [40] A. Márquez-Herrera, V. M. Ovando-Medina, B. E. Castillo-Reyes, M. Meléndez-Lira, M. Zapata-Torres, and N. Saldaña, "A novel synthesis of SrCO3???SrTiO3 nanocomposites with high photocatalytic activity," *J. Nanoparticle Res.*, vol. 16, no. 12, 2014.
- [41] J. Guo, S. Ouyang, P. Li, Y. Zhang, T. Kako, and J. Ye, "Applied Catalysis B: Environmental A new heterojunction Ag 3 PO 4 / Cr-SrTiO 3 photocatalyst towards efficient elimination of gaseous organic pollutants under visible light irradiation," "Applied Catal. B, Environ., vol. 134–135, pp. 286–292, 2013.
- [42] H. Zhang, X. Wu, Y. Wang, X. Chen, and Z. Li, "Preparation of Fe 2 O 3 / SrTiO

- 3 composite powders and their photocatalytic properties," vol. 68, pp. 280–283, 2007.
- [43] M. Mousavi and A. Habibi-Yangjeh, "Novel magnetically separable g-C3N4/Fe3O4/Ag3VO4/Ag2CrO4 nanocomposites as efficient visible-light-driven photocatalysts for degradation of water pollutants," *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 27, no. 8, pp. 8532–8545, 2016.
- [44] V. M. Ovando-Medina, H. Martínez-Gutiérrez, M. A. Corona-Rivera, E. Cervantes-González, J. Flores-Mejía, and L. Farías-Cepeda, "Silver/silver bromide/polypyrrole nanoparticles obtained by microemulsion photopolymerization in the presence of a cationic surfactant," *Colloid Polym. Sci.*, vol. 291, no. 9, pp. 2131–2138, 2013.
- [45] J. Ma, S. Li, and Y. Jiang, "A time-dependent DFT study on band gaps and effective conjugation lengths of polyacetylene, polyphenylene, polypentafulvene, polycyclopentadiene, polypyrrole, polyfuran, polysilole, polyphosphole, and polythiophene," *Macromolecules*, vol. 35, no. 3, pp. 1109–1115, 2002.
- [46] J. J. López Cascales, A. J. Fernández, and T. F. Otero, "Characterization of the Reduced and Oxidized Polypyrrole/Water Interface: A Molecular Dynamics Simulation Study," *J. Phys. Chem. B*, vol. 107, no. 35, pp. 9339–9343, 2003.
- [47] B. E. Castillo-Reyes *et al.*, "TiO2/polypyrrole nanocomposites photoactive under visible light synthesized by heterophase polymerization in the presence of different surfactants," *Res. Chem. Intermed.*, vol. 41, no. 11, pp. 8211–8231, 2015.
- [48] B. Krishnakumar and M. Swaminathan, "Influence of operational parameters on photocatalytic degradation of a genotoxic azo dye Acid Violet 7 in aqueous ZnO suspensions," *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 81, no. 1, pp. 739–744, 2011.
- [49] D. Fabbri, P. Calza, and A. B. Prevot, "Photoinduced transformations of Acid Violet 7 and Acid Green 25 in the presence of TiO2 suspension," *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 213, no. 1, pp. 14–22, 2010.
- [50] J. Blanco, S. Malato, J. Peral, B. Sánchez, and A. I. Cardona, "Diseño de reactores para fotocatálisis: evaluación comparativa de las distintas opciones," *Colección Doc. CIEMAT*, pp. 305–328, 2004.
- [51] R. L. Pozzo, M. A. Baltanás, and A. E. Cassano, "Supported titanium oxide as photocatalyst in water decontamination: State of the art," *Catal. Today*, vol. 39,

- no. 3, pp. 219-231, 1997.
- [52] O. M. Alfano, R. L. Romero, and A. E. Cassano, "Radiation field modelling in photoreactors-I. homogeneous media," *Chem. Eng. Sci.*, vol. 41, no. 3, pp. 421– 444, 1986.
- [53] G. Li Puma and A. Brucato, "Dimensionless analysis of slurry photocatalytic reactors using two-flux and six-flux radiation absorption-scattering models," *Catal. Today*, vol. 122, no. 1–2, pp. 78–90, 2007.
- [54] J. Colina-Marquez, A. Lopez-Vasquez, D. Diaz, A. Rendon, and F. Machuca-Martinez, "Photocatalytic Treatment of A Dye Polluted Industrial Effluent With A Solar Pilot-Scale CPC Reactor," *J. Adv. Oxid. Technol.*, vol. 12, no. 1, pp. 93–99, 2009.
- [55] D. Xulú *et al.*, "Applied Catalysis B: Environmental Photocatalytic degradation of trichloroethylene in a continuous annular reactor using Cu-doped TiO 2 catalysts by sol gel synthesis," *"Applied Catal. B, Environ.*, vol. 179, pp. 249–261, 2015.
- [56] F. Sánchez-De La Torre, J. Rivera De La Rosa, B. I. Kharisov, and C. J. Lucio-Ortiz, "Preparation and characterization of cu and ni on alumina supports and their use in the synthesis of low-temperature metal-phthalocyanine using a parallel-plate reactor," *Materials (Basel).*, vol. 6, no. 10, pp. 4324–4344, 2013.
- [57] A. Amine, A. Bouzaza, and D. Wolbert, "Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry Photocatalytic oxidation of trimethylamine and isovaleraldehyde in an annular reactor: Influence of the mass transfer and the relative humidity," "Journal Photochem. Photobiol. A Chem., vol. 236, pp. 61–69, 2012.
- [58] A. Bouzaza, C. Vallet, and A. Laplanche, "Photocatalytic degradation of some VOCs in the gas phase using an annular flow reactor Determination of the contribution of mass transfer and chemical reaction steps in the photodegradation process," vol. 177, pp. 212–217, 2006.
- [59] W. Jo and S. Shin, "Photocatalytic decomposition of mobile-source related pollutants using a continuous-flow reactor," *J. Environ. Sci.*, vol. 22, no. 3, pp. 460–466, 2010.
- [60] B. L. Bursten, Brown LeMay Bursten ®. 2004.
- [61] Y. Yun, D. Park, J. M. Park, and B. Volesky, "Biosorption of Trivalent Chromium on the Brown Seaweed Biomass Biosorption of Trivalent Chromium on the Brown Seaweed Biomass," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 35, no. 21, pp. 4353–

- 4358, 2001.
- [62] F. Jentoft, "Diffuse Reflectance IR and UV-vis Spectroscopy Modern Methods in Heterogeneous Catalysis," *Mod. Methods Heterog. Catal.*, pp. 1–56, 2004.
- [63] A. Sirisuk, C. G. Hill, and M. a Anderson, "Photocatalytic degradation of ethylene over thin films of titania supported on glass rings," *Catal. Today*, vol. 54, no. 1, pp. 159–164, 1999.
- [64] S. Kutsuna and Y. Ebihara, "HETEROGENEOUS PHOTOCHEMICAL REACTIONS," vol. 27, no. 4, pp. 599–604, 1993.
- [65] J. . Smith, Ingeniería de la cinética química. .
- [66] W. Jacoby, D. Blake, R. Noble, and C. Koval, "Kinetics of the Oxidation of Trichloroethylene in Air via Heterogeneous Photocatalysis," *Journal of Catalysis*, vol. 157. pp. 87–96, 1995.
- [67] S. Yamazaki-Nishida, K. J. Nagano, L. A. Phillips, S. Cervera-March, and M. A. Anderson, "Photocatalytic degradation of trichloroethylene in the gas phase using titanium dioxide pellets," *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 70, no. 1, pp. 95–99, Jan. 1993.
- [68] L. A. Dibble1 and G. B. Raupp, "Fluidized-Bed Photocatalytic Oxidation of Trichloroethylene in Contaminated Air Streams," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 26, no. 3, pp. 492–495, 1992.
- [69] J. R. De La Rosa, C. J. Lucio-Ortiz, C. D. Pedroza-Solís, D. De Haro-Del Rio, and T. H. García, "La-, Mn-and Fe-Doped Zirconia Washcoats Deposited on Monolithic Reactors via Sol-Gel Method: Characterization and Evaluation of their Mass Transfer Phenomena and Kinetics in Trichloroethylene Combustion," *Int. J. Chem. React. Eng.*, vol. 15, no. 5, pp. 1–19, 2017.
- [70] S. R. Gundlapally and V. Balakotaiah, "Heat and mass transfer correlations and bifurcation analysis of catalytic monoliths with developing flows," *Chem. Eng. Sci.*, vol. 66, no. 9, pp. 1879–1892, 2011.
- [71] S. B. Rawal, S. Bera, D. Lee, D.-J. Jang, and W. I. Lee, "Design of visible-light photocatalysts by coupling of narrow bandgap semiconductors and TiO2: effect of their relative energy band positions on the photocatalytic efficiency," *Catal. Sci. Technol.*, vol. 3, no. 7, p. 1822, 2013.
- [72] E. Ramírez Lara *et al.*, "A comprehensive hazardous waste management program in a Chemistry School at a Mexican university," *J. Clean. Prod.*, vol. 142, pp. 1486–1491, 2017.

- [73] J. Chen, C. Shu, N. Wang, J. Feng, H. Ma, and W. Yan, "Adsorbent synthesis of polypyrrole/TiO2for effective fluoride removal from aqueous solution for drinking water purification: Adsorbent characterization and adsorption mechanism," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 495, pp. 44–52, 2017.
- [74] U. V Ozone *et al.*, "Electron and Hole Transport Layers: Their Use in Inverted Bulk Heterojunction Polymer Solar Cells," *Thin Solid Films*, vol. 151–152, no. 11, pp. 1–6, 2014.
- [75] M. T. Ramesan, V. Nidhisha, and P. Jayakrishnan, "Synthesis, characterization and conducting properties of novel poly (vinyl cinnamate)/zinc oxide nanocomposites via in situ polymerization," *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 63, no. February, pp. 253–260, 2017.
- [76] J. Chen, J. Feng, and W. Yan, *Influence of metal oxides on the adsorption characteristics of PPy/metal oxides for Methylene Blue*, vol. 475. Elsevier Inc., 2016.
- [77] S. Jain, N. Karmakar, A. Shah, D. C. Kothari, S. Mishra, and N. G. Shimpi, "Ammonia detection of 1-D ZnO/polypyrrole nanocomposite: Effect of CSA doping and their structural, chemical, thermal and gas sensing behavior," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 396, pp. 1317–1325, 2017.
- [78] M. Alvarez, "Rojo Congo y el tránsito gastrointestinal en larvas del pez cebra .," no. April, pp. 18–27, 2017.
- [79] M. Mora, "Remoción de colorantes de Disoluciones acuosas por adsorción mediante uso de adsorbentes producidos a partir de leña de mezquite (tesis de maestria)," *Univ. Auton. nuevo leon*, pp. 1–134, 2010.
- [80] G. Sun and X. Xu, "Sunflower Stalks as Adsorbents for Color Removal from Textile Wastewater," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 36, no. 3, pp. 808–812, 1997.
- [81] G. McKay, M. El Geundi, and M. M. Nassar, "Equilibrium studies during the removal of dyestuffs from aqueous solutions using Bagasse pith," *Water Res.*, vol. 21, no. 12, pp. 1513–1520, Dec. 1987.
- [82] M. J. Martin, A. Artola, M. D. Balaguer, and M. Rigola, "Activated carbons developed from surplus sewage sludge for the removal of dyes from dilute aqueous solutions," vol. 94, pp. 231–239, 2003.
- [83] C. Namasivayam, D. Prabha, and M. Kumutha, "Removal of direct red and acid brilliant blue by adsorption on to banana pith," *Bioresour. Technol.*, vol. 64, no. 1, pp. 77–79, 1998.

- [84] G. Sreelatha, S. Kushwaha, V. J. Rao, and P. Padmaja, "Kinetics and Equilibrium Studies of Adsorption of Anionic Dyes Using Acid-Treated Palm Shell," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 49, no. 17, pp. 8106–8113, 2010.
- [85] J. W. & S. Irwin H, Segel, "Biochemical calculations: how to solve mathematical problems in general biochemistry," *Bioelectrochemistry and Bioenergetics*, vol. 4, no. 1. John Wiley & Sons, inc., Canada, p. 112, 1977.
- [86] E. Leyva, E. Moctezuma, M. . Ruíz, and L. Torres-Martínez, "Photodegradation of phenol and 4-chlorophenol by BaO–Li2O–TiO2 catalysts," *Catal. Today*, vol. 40, no. 4, pp. 367–376, May 1998.
- [87] L. Rideh, A. Wehrer, D. Ronze, and A. Zoulalian, "Photocatalytic Degradation of 2-Chlorophenol in TiO ₂ Aqueous Suspension: Modeling of Reaction Rate," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 36, no. 11, pp. 4712–4718, Nov. 1997.
- [88] M. A. Vannice, S. H. Hyun, B. Kalpakci, and W. C. Liauh, "Entropies of adsorption in heterogeneous catalytic reactions," *J. Catal.*, vol. 56, no. 3, pp. 358–362, 1979.
- [89] D. R. Lide, "CRC Handbook of Chemistry and Physics, 84th Edition, 2003-2004," *Handb. Chem. Phys.*, vol. 53, p. 2616, 2003.
- [90] M. L. Gulrajani, D. Gupta, and S. R. Maulik, "Studies on dyeing with natural dyes: Part III dyeing of Ratanjot dye on nylon and polyester," *Indian J. Fibre Text. Res.*, vol. 24, no. 4, pp. 294–296, 1999.