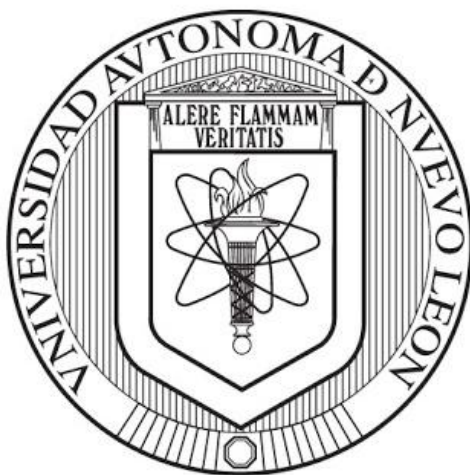


UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL



**DISEÑO, CONSTRUCCIÓN Y PUESTA EN MARCHA DE UN REACTOR
FOTOCATALÍTICO CPC A ESCALA SEMI-PILOTO, EMPLEANDO UN SISTEMA
DE FILTRACIÓN DE MEMBRANAS MONOLÍTICAS, PARA LA DEGRADACIÓN
DE CONTAMINANTES ORGÁNICOS**

Por

Arturo Sebastián Galindo Luna

**Como requisito parcial para obtener el grado de DOCTOR EN INGENIERÍA
CON ORIENTACIÓN EN INGENIERÍA AMBIENTAL**

OCTUBRE 2025



FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL

FECHA: 2025/06/19

DR. GERARDO FAJARDO SAN MIGUEL
SUBDIRECTOR DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
PRESENTE.-

Por medio de la presente, hago de su conocimiento que he finalizado la revisión del documento de TESIS, cuyo título es **“Diseño, construcción y puesta en marcha de un reactor fotocatalítico CPC a escala semi-piloto, empleando un sistema de filtración de membranas monolíticas, para la degradación de contaminantes orgánicos”**, que presenta el MC. ARTURO SEBASTIÁN GALINDO LUNA, como requisito parcial para obtener el grado de DOCTOR EN INGENIERÍA, del programa DOCTORADO EN INGENIERÍA CON ORIENTACIÓN EN INGENIERÍA AMBIENTAL.

Por lo anterior, me permito informar a Usted que el documento CUENTA con la calidad y nivel CIENTÍFICO, adecuados para su defensa, por lo que dictamino que este trabajo sea APROBADO.

Asimismo, anexo a este documento el formato de evaluación correspondiente, donde hago saber mis comentarios y observaciones al respecto.

Sin otro particular por el momento, me despido y quedo a sus órdenes para cualquier duda o aclaración que considere pertinente.

Atentamente,

Dr. Isafas Juárez Ramírez

Evaluador



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
Av. Pedro de Alba S/N Ciudad Universitaria, San Nicolás de los Garza, Nuevo León, México, C.P. 66455
81 8329 4000 ext. 4060 • www.fic.uanl.mx

Fecha: 2025/06/25

DR. GERARDO FAJARDO SAN MIGUEL
SUBDIRECTOR DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
PRESENTE.-

Estimado Dr. Fajardo San Miguel,

Por medio de la presente, hago de su conocimiento que he finalizado la revisión del documento de **TESIS**, cuyo título es "**Diseño, construcción y puesta en marcha de un reactor fotocatalítico CPC a escala semi-piloto, empleando un sistema de filtración de membranas monolíticas, para la degradación de contaminantes orgánicos**", que presenta el **MC. ARTURO SEBASTIÁN GALINDO LUNA**, como requisito parcial para obtener el grado de **DOCTOR EN INGENIERÍA**, del programa **DOCTORADO EN INGENIERÍA CON ORIENTACIÓN EN INGENIERÍA AMBIENTAL**.

Por lo anterior, me permito informar a Usted que el documento **CUENTA** con la calidad y nivel **CIENTÍFICO**, adecuados para su defensa, por lo que dictamino que este trabajo sea **APROBADO**.

Asimismo, anexo a este documento el formato de evaluación correspondiente, donde hago saber mis comentarios y observaciones al respecto.

Sin otro particular por el momento, me despido y quedo a sus órdenes para cualquier duda o aclaración que considere pertinente.

Atentamente,



Dr. Víctor Jesús Gallegos Sánchez
Evaluador



FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
Subdirección Académica de Ingeniería Química y Ambiental

2025/06/11

DR. GERARDO FAJARDO SAN MIGUEL
SUBDIRECTOR DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
PRESENTE. -

Estimado Dr. Fajardo San Miguel,

Por medio de la presente, hago de su conocimiento que he finalizado la revisión del documento de **TESIS**, cuyo título es **"Diseño, construcción y puesta en marcha de un reactor fotocatalítico CPC a escala semi-piloto, empleando un sistema de filtración de membranas monolíticas, para la degradación de contaminantes orgánicos"**, que presenta el **MC. ARTURO SEBASTIÁN GALINDO LUNA**, como requisito parcial para obtener el grado de **DOCTOR EN INGENIERÍA**, del programa **DOCTORADO EN INGENIERÍA CON ORIENTACIÓN EN INGENIERÍA AMBIENTAL**.

Por lo anterior, me permito informar a Usted que el documento **CUENTA** con la calidad y nivel **CIENTÍFICO**, adecuados para su defensa, por lo que dictamino que este trabajo sea **APROBADO**. Asimismo, anexo a este documento el formato de evaluación correspondiente, donde hago saber mis comentarios y observaciones al respecto.

Sin otro particular por el momento, me despido y quedo a sus órdenes para cualquier duda o aclaración que considere pertinente.

Atentamente,


Sergio David López Martínez

Evaluador



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
Av. Universidad s/n, Cd. Universitaria, C.P. 66455, San Nicolás de los Garza, N.L. Tel.: 8183 29 40 00 Ext. 6349, 6281
e-mail: monica.alcalard@uanl.edu.mx



FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL

FECHA: 2025/06/11

DR. GERARDO FAJARDO SAN MIGUEL
SUBDIRECTOR DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
PRESENTE.-

Estimado Dr. Fajardo San Miguel,

Por medio de la presente, hago de su conocimiento que he finalizado la revisión del documento de TESIS, cuyo título es **“Diseño, construcción y puesta en marcha de un reactor fotocatalítico CPC a escala semi-piloto, empleando un sistema de filtración de membranas monolíticas, para la degradación de contaminantes orgánicos”**, que presenta el MC. ARTURO SEBASTIÁN GALINDO LUNA, como requisito parcial para obtener el grado de DOCTOR EN INGENIERÍA, del programa DOCTORADO EN INGENIERÍA CON ORIENTACIÓN EN INGENIERÍA AMBIENTAL.

Por lo anterior, me permito informar a Usted que el documento CUENTA con la calidad y nivel CIENTÍFICO, adecuados para su defensa, por lo que dictaminó que este trabajo sea APROBADO.

Asimismo, anexo a este documento el formato de evaluación correspondiente, donde hago saber mis comentarios y observaciones al respecto.

Sin otro particular por el momento, me despido y quedo a sus órdenes para cualquier duda o aclaración que considere pertinente.

Atentamente,

Dr. Daniel Sánchez Martínez

Evaluador



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
Av. Pedro de Alba S/N Ciudad Universitaria, San Nicolás de los Garza, Nuevo León, México, C.P. 66455
81 8329 4000 ext. 4060 • www.fic.uanl.mx



FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL

FECHA: 2025/06/12

DR. GERARDO FAJARDO SAN MIGUEL
SUBDIRECTOR DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
PRESENTE.-

Estimado Dr. Fajardo San Miguel,

Por medio de la presente, hago de su conocimiento que he finalizado la revisión del documento de **TESIS**, cuyo título es **"Diseño, construcción y puesta en marcha de un reactor fotocatalítico CPC a escala semi-piloto, empleando un sistema de filtración de membranas monolíticas, para la degradación de contaminantes orgánicos"**, que presenta el **MC. ARTURO SEBASTIÁN GALINDO LUNA**, como requisito parcial para obtener el grado de **DOCTOR EN INGENIERÍA**, del programa **DOCTORADO EN INGENIERÍA CON ORIENTACIÓN EN INGENIERÍA AMBIENTAL**.

Por lo anterior, me permito informar a Usted que el documento **CUENTA** con la calidad y nivel **CIENTÍFICO**, adecuados para su defensa, por lo que dictamino que este trabajo sea **APROBADO**.

Asimismo, anexo a este documento el formato de evaluación correspondiente, donde hago saber mis comentarios y observaciones al respecto.

Sin otro particular por el momento, me despido y quedo a sus órdenes para cualquier duda o aclaración que considere pertinente.

Atentamente,

Carlos Castillo Zacarías
Dr. Carlos Jesús Castillo Zacarías

Evaluator

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
Av. Pedro de Alba S/N Ciudad Universitaria, San Nicolás de los Garza, Nuevo León, México, C.P. 66455
81 8329 4000 ext. 4060 www.fic.uanl.mx



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL
SUBDIRECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN

Comprobante de corrección de escritos

ESTUDIANTE ☒ PROFESOR ☐

NOMBRE: ARTURO SEBASTIÁN GALINDO LUNA

TIPO DE DOCUMENTO: ARTÍCULO ☐ TESIS ☒ PI ☐ OTRO ☐

TÍTULO DEL DOCUMENTO A REVISAR:

DISEÑO, CONSTRUCCIÓN Y PUESTA EN MARCHA DE UN
REACTOR FOTOCATALÍTICO CPC A ESCALA SEMI-PILOTO,
EMPLEANDO UN SISTEMA DE FILTRACIÓN DE MEMBRANAS
MONOLÍTICAS, PARA LA DEGRADACIÓN DE CONTAMINANTES ORGÁNICOS.

RECOMENDACIONES ADICIONALES:

REALIZAR LAS CORRECCIONES QUE APAREZCAN
EN LA TESIS IMPRESA.

*Este documento certifica la corrección DEFINITIVA del trabajo arriba
identificado, en los aspectos: ortográfico, metodológico y estilístico.

Nombre y firma de quien corrigió:

Arq. Ramón Longoria Ramírez
Asesor Profesional de Apoyo

Dr. Gerardo Fajardo San Miguel
Subdirector de Estudios de Posgrado e Investigación
Ciudad Universitaria, 1 de diciembre de 2023



SUBDIRECCIÓN DE ESTUDIOS
DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN



Av. Universidad S/N Cd. Universitaria
San Nicolás de los Garza, Nuevo León, México, C.P.P. 66455
Tels. (81) 14424400 ext. 4448 | 83294000 ext. 7216, 7234
correo electrónico: spl.fic@uanl.mx

Código: FOR-SPI-14; Revisión: 01; Página 1 de 1

**DISEÑO, CONSTRUCCIÓN Y PUESTA EN MARCHA DE UN REACTOR
FOTOCATALÍTICO CPC A ESCALA SEMI-PILOTO, EMPLEANDO UN SISTEMA
DE FILTRACIÓN DE MEMBRANAS MONOLÍTICAS, PARA LA DEGRADACIÓN
DE CONTAMINANTES ORGÁNICOS**

Aprobación de la tesis:

Dr. Isaías Juárez Ramírez
Presidente

Dr. Víctor Jesús Gallegos Sánchez
Secretario

Dr. Sergio David López Martínez
Vocal

Dr. Daniel Sánchez Martínez
Vocal

Dr. Carlos Jesús Castillo Zacarías
Vocal

AGRADECIMIENTOS

A mi familia, gracias por ser mi apoyo incondicional, mi motivación y mi mayor ejemplo de perseverancia y amor.

DEDICATORIA

Esta tesis está dedicada a la memoria de Dra. Elvira Farazúa Morín. Cada página, cada idea y cada logro aquí plasmado llevan su huella. No hay gracias que alcancen para todo lo que recibí, porque lo que usted sembró en mí nunca dejará de dar frutos.

TABLA DE CONTENIDO

CAPÍTULO 1	28
INTRODUCCIÓN Y ANTECEDENTES	28
1.1 Contaminación del agua	28
1.2 Fotocatálisis	29
1.3 Reactores fotocatalíticos	31
1.4 Análisis bibliográfico.....	31
1.5 Inmovilización del fotocatalizador.....	33
1.6 Antecedentes	34
1.7 Justificación	36
1.8 Hipótesis	37
1.9 Objetivos	38
1.9.1 Objetivo general.....	38
1.9.2 Objetivos específicos	38
CAPÍTULO 2	40
PARTE EXPERIMENTAL	40
2.1 Filtros monolíticos de sílice	41
2.1.1 Diseño de experimentos (DOE)	42
2.1.2 Síntesis de óxidos metálicos sobre el filtro monolítico	43
2.2 Caracterización	46
2.2.1 Difracción de rayos X (DRX)	46
2.2.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM) y microanálisis de dispersión de energía de rayos-X (EDS).....	47
2.2.3 Espectroscopía de fotoelectrones de rayos-X (XPS)	48
2.2.4 Fisisorción de nitrógeno (BET)	48
2.2.5 Espectroscopia de reflectancia difusa (UV-Vis)	49
2.3 Evaluación fotocatalítica	50
2.3.1 Contaminantes.....	50
2.3.2 Reactor de laboratorio tipo batch	51
2.3.3 Pruebas de reciclabilidad	53
2.3.4 Especies oxidantes	54
2.3.5 Reactor fotocatalítico: captador parabólico compuesto (CPC)	55

2.4 Métodos y equipos de análisis	58
2.4.1 Espectroscopia de reflectancia difusa (UV-Vis)	58
2.4.2 Análisis de carbón orgánico total (TOC)	59
2.4.3 Espectroscopia de Infrarrojo (FTIR).....	60
2.4.4 Cromatografía líquida de alta eficacia (HPLC).....	61
2.4.5 Determinación de tiempo de vida media y constante de velocidad.....	62
CAPÍTULO 3	63
RESULTADOS Y DISCUSIONES	63
3.1 Diseño del reactor fotocatalítico de captadores parabólicos compuestos (CPC).....	64
3.1.1 Fotorreactor	64
3.1.2 Diseño de los colectores CPC	67
3.1.3 Base del reactor fotocatalítico CPC	73
3.1.4 Tubería de conexión del reactor fotocatalítico CPC.....	82
3.1.5 Ángulo de inclinación del reactor fotocatalítico CPC.....	85
3.1.6 Irradiación	86
3.1.7 Flujo volumétrico.....	89
3.1.8 Volumen de trabajo.....	91
3.1.8 Disposición del catalizador	94
3.2 Filtro monolítico (DOE: FM1 – FM8)	94
3.2.1 Difracción de rayos-X (DRX).....	95
3.2.2 Microanálisis de dispersión de energía de rayos-X (EDS).....	98
3.2.3 Espectroscopía de fotoelectrones de rayos-X (XPS).....	99
3.2.4 Espectroscopia de Infrarrojo (FTIR).....	102
3.2.5 Microscopía electrónica de barrido (SEM)	103
3.2.6 Fisisorción de nitrógeno (BET)	109
3.2.7 Degradación fotocatalítica de azul de metileno (reactor tipo batch)	110
3.2.8 Análisis del diseño de experimentos (DOE).....	127
3.3 Filtros monolíticos depositados con óxidos metálicos (ZnO y α -Fe ₂ O ₃).....	129
3.3.1 Difracción de rayos-X (DRX).....	129
3.3.2 Espectroscopía de fotoelectrones de rayos-X (XPS)	131
3.3.3 Microscopía electrónica de barrido (SEM)	134

3.3.4 Fisisorción de nitrógeno (BET)	147
3.3.5 Espectroscopía de reflectancia difusa UV-Vis (E_g)	148
3.3.6 Degradación fotocatalítica del azul de metileno (MB) en reactor tipo batch	150
3.3.7 Degradación fotocatalítica de acetaminofén (ACT).....	163
3.3.8 Degradación fotocatalítica de dexametasona (DXT).....	168
3.4 Degradación fotocatalítica del colorante MB utilizando el reactor CPC	174
3.4.1 Degradación fotocatalítica del colorante MB utilizando el reactor CPC mediante luz solar simulada	174
3.4.2 Degradación fotocatalítica del colorante MB utilizando el reactor CPC mediante luz solar natural	178
CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	192
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	194
PRODUCCIÓN CIENTÍFICA	207

LISTA DE FIGURAS

Figura		Página
Figura 1	Número de publicaciones sobre el tratamiento de fotocátalisis con luz solar simulada y fotocátalisis con luz solar natural	30
Figura 2	Diagrama general de experimentación	40
Figura 3	Dimensiones de los soportes cerámicos comerciales de base sílice	41
Figura 4	Esquema de síntesis de partículas de ZnO depositadas sobre el filtro monolítico de sílice por el método de hidrotermal	44
Figura 5	Esquema de síntesis de partículas de Fe ₂ O ₃ depositadas sobre el filtro monolítico de sílice por el método de hidrotermal	45
Figura 6	Corte longitudinal del filtro monolítico y puntos de análisis en SEM	47
Figura 7	Esquema del procedimiento para evaluar la actividad fotocatalítica en la degradación de contaminantes orgánicos	52
Figura 8	a) Espectro de lámpara de xenón de 35W, b) Reactor fotocatalítico tipo batch agitado con una propela	53
Figura 9	Involuta ordinaria del reactor CPC con un ángulo de aceptación de 90°	55
Figura 10	Lámpara LED de 100 W del reactor fotocatalítico CPC	56
Figura 11	(a) Reactor fotocatalítico con captadores parabólico compuestos (CPC); (b) Filtro monolíticos de sílice dentro del reactor.	58
Figura 12	Esquema de extracción liquido-liquido	61
Figura 13	Transmitancia de diferentes materiales de vidrio para reactores fotocatalíticos	65
Figura 14	Fotorreactor de borosilicato con un espesor de 1.4 mm, diámetro de 32 mm y 66 cm de largo	67
Figura 15	Reflectancia espectral de diferentes metales electrodepositados al vacío	68
Figura 16	Radiación directa, difusa y reflejada sobre un plano horizontal	70

Figura 17	a) Trazo de tangentes que forman la involuta ordinaria, b) Involuta ordinaria del colector CPC con un fotorreactor tubular y un ángulo de aceptación de 90 grados	71
Figura 18	Diseño de la involuta ordinaria del colector CPC	72
Figura 19	Colector CPC con 4 módulos en forma de involuta ordinaria fabricados con una lámina de aluminio acabado espejo calibre no.20	73
Figura 20	Base perimetral del reactor fotocatalítico CPC por partes	74
Figura 21	Descanso inferior (1,4) y (2,3) de la base inferior del reactor fotocatalítico CPC	75
Figura 22	Descanso inferior (1,2) de la base inferior del reactor fotocatalítico CPC	75
Figura 23	Descanso inferior (3,4) de la base inferior del reactor fotocatalítico CPC	76
Figura 24	Soportes de la base inferior del reactor fotocatalítico CPC	76
Figura 25	Soportes superiores de la base inferior del reactor fotocatalítico CPC	77
Figura 26	Base inferior del reactor fotocatalítico CPC	77
Figura 27	Cama de inclinación variable del reactor fotocatalítico CPC	78
Figura 28	Dispositivos de ajuste de elevación del reactor fotocatalítico CPC	79
Figura 29	Colectores del reactor fotocatalítico CPC	79
Figura 30	Módulo de radiación del reactor fotocatalítico CPC	80
Figura 31	Placas de soporte de la parte inferior del reactor fotocatalítico CPC	81
Figura 32	Sistema de desplazamiento del reactor fotocatalítico CPC	81
Figura 33	Vista frontal y lateral del reactor fotocatalítico CPC mostrando la conexión de tubería y los bloques formados	83
Figura 34	Conexión desmontable entre la tubería de PVC y fotorreactores de vidrio borosilicato utilizando chupones flexibles de PVC.	84
Figura 35	Diseño de sistema de inclinación variable donde (a) muestra la barra anclada sobre la base del reactor, (b) indica la colocación de las bisagras que le otorgan movimiento al PTR.	85
Figura 36	Anclaje del sistema de inclinación con ángulos de inclinación variable, donde (a) ángulo cero, (b) ángulo a 45°.	86

Figura 37	Módulo adaptable conformado por: (a) piezas desmontables de PTR; (b) lámpara que simula la radiación solar	87
Figura 38	Lámpara LED para la irradiación simulada del reactor fotocatalítico CPC	89
Figura 39	Longitud (cm) de tubería PVC para las conexiones del reactor fotocatalítico CPC	93
Figura 40	Esquema de interacción de fotones con el reactor fotocatalítico CPC	94
Figura 41	Patrón de difracción de rayos-X del filtro monolítico puro y los filtros monolíticos del DOE (FM1-FM8)	96
Figura 42	Patrón de difracción de rayos-X de los filtros monolíticos de sílice sometidos a 180°C (FM2, FM4, FM6 y FM8).	98
Figura 43	Espectro XPS del filtro monolítico de sílice “raw filter” y filtro FM4	100
Figura 44	Deconvolución de los picos O 1s y Si 2p del “raw filter” y el filtro monolítico exfoliado FM4	101
Figura 45	Análisis IR del “raw filter” y el filtro FM4	103
Figura 46	Esquema de análisis SEM del filtro monolítico en dos puntos superficiales (interno y externo).	103
Figura 47	Imágenes SEM del filtro monolítico “raw filter” en diferentes puntos de la superficie; a) externa, b) interna y c) análisis puntual EDS	104
Figura 48	Imágenes SEM de los filtros monolíticos del DOE (FM1, FM3, FM5, FM7) sometidos a un tratamiento hidrotérmico de 120°C a diferentes tiempo de reacción y pH	105
Figura 49	Imágenes SEM de los filtros monolíticos del DOE (FM2, FM4, FM6, FM8) sometidos a un tratamiento hidrotérmico de 180°C a diferentes tiempos de reacción y pH.	106
Figura 50	Esquema que muestra los cambios superficiales del filtro monolítico de sílice exfoliado por el método de hidrotermal bajo las condiciones del DOE.	108
Figura 51	Área superficial de los filtros monolíticos de sílice del DOE tratados por el método de hidrotermal para la exfoliación superficial.	110
Figura 52	Evaluación de adsorción y desorción en oscuridad de los filtros monolíticos del DOE	112

Figura 53	Ciclos de reciclabilidad en la evaluación de adsorción de los filtros monolíticos del DOE	113
Figura 54	a) Degradación fotocatalítica de MB usando los filtros monolíticos del DOE; b) Cinética de reacción de los filtros monolíticos del DOE	115
Figura 55	Ciclos de reciclabilidad en la evaluación fotocatalítica de los filtros monolitos del DOE	117
Figura 56	Eficiencia fotocatalítica del filtro FM4 durante 5 ciclos de reciclabilidad en la degradación del colorante MB	119
Figura 57	(a) Espectro UV-Vis producto de la reacción fotocatalítica en la degradación del colorante MB usando el filtro FM4; (b) Análisis TOC a los 360 min de reacción en los tres ciclos de reciclabilidad del filtro FM4	120
Figura 58	(a) Eficiencia fotocatalítica durante tres ciclos de reacción usando los filtros monolíticos FM4 (sin lavados), AFM4 (filtros en procesos de adsorción), FM4-L (filtros lavados); (b) Imágenes SEM del filtro FM4 (sin lavados) después de cada ciclo de reacción.	122
Figura 59	Esquema representativo de los cambios superficiales del filtro de sílice y los tipos de silanoles que permiten la adhesión del colorante MB	123
Figura 60	Degradación fotocatalítica de MB usando el filtro de sílice puro, filtro exfoliado FM4 y SiO ₂ en polvo.	124
Figura 61	Espectro IR del colorante MB, y el producto de reacción a 300 min del filtro monolítico FM4	125
Figura 62	Posible vía mecanismo del rompimiento de la molécula orgánica de MB usando el filtro FM4	126
Figura 63	a) Efectos estimados por degradación, b) Diagrama de Pareto de degradación	127
Figura 64	Patrón de difracción de rayos-X de: a) Raw filter, b) filtro exfoliado (FM4), c) ZnO@SiO ₂ , d) Fe ₂ O ₃ @SiO ₂ , y e) ZnO-Fe ₂ O ₃ @SiO ₂	130
Figura 65	Espectro XPS de los filtros; a) Filtro exfoliado (FM4); b) ZnO@SiO ₂ , c) Fe ₂ O ₃ @SiO ₂ y d) ZnO-Fe ₂ O ₃ @SiO ₂	132
Figura 66	Deconvolución de los espectros XPS; (a) Si 2p, (b) O 1s, (c) Zn 2p y, (d) Fe 2p del filtro ZnO-Fe ₂ O ₃ @SiO ₂ .	133
Figura 67	Imágenes SEM de la parte interna del filtro monolítico ZnO@SiO ₂	135

Figura 68	Imágenes SEM de la parte externa del filtro monolítico ZnO@SiO ₂	136
Figura 69	Imágenes SEM de la parte interna del filtro monolítico Fe ₂ O ₃ @SiO ₂	137
Figura 70	Imágenes SEM de la parte externa del filtro monolítico Fe ₂ O ₃ @SiO ₂	138
Figura 71	Imágenes SEM de la parte interna del filtro monolítico ZnO-Fe ₂ O ₃ @SiO ₂	139
Figura 72	Espectro EDS y micrografía SEM con mapeo elemental de la superficie interna del filtro ZnO-Fe ₂ O ₃ @SiO ₂	140
Figura 73	Imágenes SEM de la parte externa del filtro monolítico ZnO-Fe ₂ O ₃ @SiO ₂	141
Figura 74	Espectro EDS y micrografía SEM con mapeo elemental de la superficie externa del filtro ZnO-Fe ₂ O ₃ @SiO ₂	142
Figura 75	Imágenes SEM de los filtros monolíticos de sílice; SiO ₂ exfoliated, ZnO@SiO ₂ , Fe ₂ O ₃ @SiO ₂ , ZnO-Fe ₂ O ₃ @SiO ₂	145
Figura 76	Diagrama de cambios superficiales y depósito de óxidos metálicos sobre la superficie del filtro monolítico de sílice	146
Figura 77	Fotografías de los diferentes filtros monolíticos sintetizados por el método de hidrotermal	147
Figura 78	Espectro de absorción ultravioleta-visible de los filtros monolíticos	149
Figura 79	Degradación fotocatalítica de MB utilizando el filtro monolítico de sílice puro, el filtro exfoliado FM4, y los filtros con partículas de Fe ₂ O ₃ y ZnO	151
Figura 80	Espectro UV-Vis del colorante MB utilizando el filtro monolítico ZnO-Fe ₂ O ₃ @SiO ₂	152
Figura 81	Espectro UV-Vis del colorante MB utilizando el filtro monolítico ZnO-Fe ₂ O ₃ @SiO ₂	153
Figura 82	Eficiencia fotocatalítica el filtro ZnO-Fe ₂ O ₃ @SiO ₂ durante 3 ciclos de reciclabilidad en la degradación del colorante MB	154
Figura 83	Análisis TOC de los filtros monolíticos durante tres ciclos de reacción en la degradación del colorante MB	156
Figura 84	Análisis “scavengers” en la degradación fotocatalítica del colorante MB utilizando el filtro ZnO-Fe ₂ O ₃ @SiO ₂	158
Figura 85	Espectro IR del producto de reacción de los diferentes filtros monolíticos	159

Figura 86	Diagrama de bandas propuesto presente en el filtro ZnO-Fe ₂ O ₃ @SiO ₂	161
Figura 87	Posible mecanismo del rompimiento de la molécula orgánica de MB usando el filtro monolítico ZnO-Fe ₂ O ₃ @SiO ₂	162
Figura 88	Espectros de UV-Vis del fármaco ACT utilizando los filtros monolíticos: a) puro, b) FM4, c) ZnO@SiO ₂ , d) ZnO-Fe ₂ O ₃ @SiO ₂	165
Figura 89	Degradación fotocatalítica del fármaco ACT utilizando los diferentes filtro monolíticos de base sílice	166
Figura 90	Ciclos de reciclabilidad en la degradación de ACT usando el filtro ZnO-Fe ₂ O ₃ @SiO ₂	167
Figura 91	Espectro de reacción por UV-Vis del fármaco DXT utilizando el filtro ZnO-Fe ₂ O ₃ @SiO ₂ .	169
Figura 92	Degradación fotocatalítica del fármaco DXT utilizando los diferentes filtros monolíticos de base sílice	170
Figura 93	Ciclos de reciclabilidad en la degradación de DXT usando el filtro ZnO-Fe ₂ O ₃ @SiO ₂	171
Figura 94	Fotólisis y degradación fotocatalítica de MB utilizando el filtro monolítico puro, el filtro exfoliado (FM4) y el filtro ZnO-Fe ₂ O ₃ @SiO ₂	176
Figura 95	Montaje de los filtros monolíticos dentro del fotorreactor utilizando un hilo de polipropileno	177
Figura 96	Degradación fotocatalítica del colorante MB utilizando TiO ₂ P25 en polvo y los filtros monolíticos de sílice	178
Figura 97	Fotólisis y degradación fotocatalítica de MB utilizando el filtro monolítico puro, el filtro exfoliado (FM4) y el filtro ZnO-Fe ₂ O ₃ @SiO ₂	180
Figura 98	Degradación fotocatalítica del colorante MB comparando la intensidad de radiación solar durante la fotólisis	182
Figura 99	Degradación fotocatalítica y radiación solar emitida durante el primer ciclo de reacción del filtro monolítico puro	183
Figura 100	Análisis de reciclabilidad de los filtro puros de sílice en la degradación de MB a 5 ppm utilizando el reactor fotocatalítico CPC	184
Figura 101	Degradación fotocatalítica y radiación solar emitida durante el primer ciclo de reacción de los filtros monolíticos exfoliados (FM4)	185

Figura 102	Análisis de reciclabilidad de los filtro exfoliados (FM4) en la degradación de MB a 5 ppm utilizando el reactor fotocatalítico CPC	186
Figura 103	Degradación fotocatalítica y radiación solar emitida durante el primer ciclo de reacción de los filtros monolíticos ZnO-Fe ₂ O ₃ @SiO ₂	187
Figura 104	Análisis de reciclabilidad de los filtros ZnO-Fe ₂ O ₃ @SiO ₂ en la degradación de MB a 5 ppm utilizando el reactor fotocatalítico CPC	188
Figura 105	Porcentaje de degradación fotocatalítica en un sistema tipo batch y CPC usando los diferentes filtros monolíticos	189

LISTA DE TABLAS

Tabla		Página
Tabla 1	Factores y niveles del diseño de experimentos	42
Tabla 2	Matriz compuesta de 8 experimentos del diseño de experimentos factorial 2 ³ .	43
Tabla 3	Contaminantes empleados en las pruebas de degradación fotocatalítica	50
Tabla 4	Reactivos para determinar las especies oxidantes	55
Tabla 5	Parámetro experimentales del reactor fotocatalítico CPC	57
Tabla 6	Barrido espectral y pico de máxima absorbancia de los contaminantes evaluados	59
Tabla 7	Características del reactor fotocatalítico CPC	93
Tabla 8	Análisis EDS de los diferentes filtros monolíticos utilizados en el DOE	99
Tabla 9	Porcentaje de adsorción del colorante MB, tiempo de vida media, cinética de reacción y velocidad de reacción utilizando los filtros monolíticos del DOE	112
Tabla 10	Porcentaje de adsorción del colorante MB en los tres ciclos de reciclabilidad usado los filtros del DOE	114
Tabla 11	Porcentaje de degradación del colorante MB, tiempo de vida media, cinética de reacción y velocidad de reacción utilizando los filtros monolíticos del DOE	116
Tabla 12	Porcentaje de degradación del colorante MB en los tres ciclos de reciclabilidad usado los filtros del DOE	118
Tabla 13	Análisis de varianza y regresión múltiple para la degradación fotocatalítica del colorante MB utilizando los filtros monolíticos de sílice	128
Tabla 14	Área superficial, volumen y diámetro de poro de los filtros monolíticos	148
Tabla 15	Porcentaje de degradación, cinética de reacción y tiempo de vida media después de tres ciclos de reacción.	155
Tabla 16	Eficiencia reportada de catalizadores similares a los reportados en el actual trabajo de investigación en la degradación de MB	157

Tabla 17	Radicales oxidativos reportados como posibles especies responsables del proceso de fotodegradación de la molécula MB	160
Tabla 18	Eficiencia reportada de catalizadores similares a los reportados en el actual trabajo de investigación en la degradación de ACT	168
Tabla 19	Eficiencia reportada de catalizadores similares a los reportados en el actual trabajo de investigación en la degradación de DXT	172
Tabla 20	Características del reactor fotocatalítico CPC	174
Tabla 21	Concentración del catalizador y contaminante de las pruebas de operatividad del reactor CPC	175
Tabla 22	Porcentaje de degradación, cinética de reacción y velocidad de degradación del colorante MB utilizando los diferentes filtros monolíticos de sílice en el reactor fotocatalítico CPC	181

GLOSARIO

λ	Longitud de onda
wt. %	Por ciento en peso
Å	Ángstrom
α	Alpha
°C	Grados Celsius
μm	Micrómetro
$\varnothing$	Diámetro
ACT	Acetaminofén
$\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$	Carburo de óxido de aluminio
BET	Fisisorción de nitrógeno
CAS	Chemical Abstracts Service
CB	Banda de conducción
CCP	Concentradores Parabólicos
CE	Contaminante emergente
cm	Centímetros
CPC	Captador parabólico compuesto
CSTR	Reactores de mezcla completa
DQO	Demanda química de oxígeno
DOE	Diseño de experimentos
DRX	Difracción de rayos-X
DXT	Dexametasona
EDS	Microanálisis de dispersión de energía de rayos-X
Eg	Ancho de banda prohibida
eV	Electronvoltio
F	Valor de Fisher
Fe_2O_3	Óxido de hierro (III)
FC	Factor de concentración
FMx	Filtro monolítico (x=número de identificación)
FTIR	Espectroscopía de infrarrojo
h^+	Huecos
H_2O_2	Peróxidos de hidrógeno
Hrs	Horas
Hp	Caballos de fuerza
HPLC	Cromatografía líquida de alta eficacia
JCPDS	Joint Committee on Powder Diffraction Standards
kV	kilovoltios
L	Litros
LED	Diodo emisor de luz
LPM	Litros por minuto

LVRPA	Tasa volumétrica de absorción de fotones
M	Moles
MB	Azul de metileno
mg	Miligramos
min	Minutos
ml	Mililitros
mm	Milímetros
Na ₂ O	Óxido de sodio
NaOH	Hidróxido de sodio
nm	Nanómetros
OH·	Radicales OH
O ₂ ⁻	Radicales superóxido
O _c	Oxígeno quimisorbido
O _L	Oxígeno de red
O _v	Vacancias de oxígeno
POA's	Procesos de oxidación avanzada
pH	Potencial de hidrógeno
ppb	Partes por billón
ppm	Partes por millón
PTC's	Colector solar cilíndrico parabólico
PTR	Perfil tubular rectangular
PVC	Policloruro de Vinilo
rpm	Revoluciones por minuto
Q	Silanol
SEM	Microscopía electrónica de barrido
SiO ₂	Dióxido de silicio
t _{1/2}	Tiempo de vida media
TiO ₂	Dióxido de titanio
TOC	Carbono orgánico total
UV-Vis	Espectroscopía de reflectancia difusa
VB	Banda de valencia
W	Watts
XPS	Espectroscopía de fotoelectrones de rayos-X
ZnO	Óxido de zinc

RESUMEN

La creciente demanda de recursos hídricos, exacerbada por el desarrollo población e industrial, ha intensificado la crisis global del agua. Esta problemática se ve agravada por la falta de infraestructuras y tecnologías eficaces para la gestión de recursos hídricos, particularmente frente a la presencia de contaminantes emergentes (CE). La fotocátalisis heterogénea surge como una tecnología prometedora para la degradación de contaminantes orgánicos, mediante la generación de especies oxidativas que mineralizan eficientemente los CE. Su implementación para el aprovechamiento de luz solar natural mediante reactores de captadores parabólico compuestos (CPC) representa una opción idónea debido a su eficiente captación de radiación mediante el uso de fotocatalizadores soportados en monolitos cerámicos.

De manera que, en este trabajo de investigación se utilizaron una serie de filtros monolíticos de SiO_2 como soporte cerámico para el depósito de óxidos metálicos de ZnO y $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, mediante el proceso de hidrotermal. Se identificaron las propiedades fisicoquímicas y estructurales de cada uno de los filtros monolíticos obtenidos mediante diferentes técnicas de caracterización, tales como: DRX, SEM, EDS, BET, UV-Vis, XPS, y se evaluó la eficiencia de cada uno de los filtros en la degradación del colorante azul de metileno (MB a 10 ppm), y los fármacos acetaminofén (ACT a 5 ppm) y dexametasona (DTX 5 a ppm).

Los resultados en la degradación fotocatalítica del colorante MB utilizando el filtro monolítico $\text{ZnO-Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$ obtuvo una eficiencia del 95%. Los semiconductores depositados mejoraron la cinética de reacción al lograr mineralizar el 66% del colorante en el primer ciclo y reduciendo un 10% su eficiencia para el tercer ciclo de reacción consecutiva. La impregnación de partículas de ZnO y $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ en la superficie del filtro mejoró la estabilidad de la reacción, conservando las propiedades de adsorción y mejorando la capacidad de mineralización debido a una mayor generación de especies oxidativas en la superficie, siendo los radicales

hidroxilo (OH) y peróxido (H₂O₂) las especies oxidativas con mayor injerencia en el proceso fotocatalítico. Por otro lado, el filtro monolítico ZnO-Fe₂O₃@SiO₂ mostró una eficiencia del 55% en la degradación del fármaco ACT y 44% en la degradación del fármaco DXT, mostrando que el filtro ZnO-Fe₂O₃@SiO₂ exhibe mayor afinidad por contaminantes de tipo catiónico.

Además, en este trabajo de investigación se realizó el diseño, construcción y puesta en marcha del reactor fotocatalítico CPC con un factor de concentración de una involuta ordinaria (FC=1). Las pruebas en la degradación del colorante MB utilizando el reactor CPC mostraron una gran eficiencia en la absorción de fotones la cual influyó notablemente en los procesos de degradación, logrando el 55% de degradación del colorante MB durante el proceso de fotólisis. Por otro lado, los resultados obtenidos en el reactor fotocatalítico CPC utilizando los filtros ZnO-Fe₂O₃@SiO₂ mostraron una eficiencia del 99% en la degradación del fármaco en un periodo de reacción menor que el sistema tipo batch.

Los resultados del sistema CPC muestran una gran capacidad de absorción de fotones a través de la superficie reflectante en forma de involuta ordinaria con FC=1, y la capacidad del fotocatalizador ZnO-Fe₂O₃@SiO₂ demuestra tener una alta capacidad de adsorción en el espectro UV-Vis, lo que resulta benéfico en un sistema CPC, para captar la mayor cantidad de fotones emitidos por la luz solar natural, mostrando así que los filtros monolíticos a base de sílice usado en un reactor fotocatalítico CPC son una alternativa innovadora y de alto desempeño en la degradación fotocatalítica de contaminantes emergentes.

ABSTRACT

The growing demand for water resources, exacerbated by population and industrial development, has intensified the global water crisis. This problem is aggravated by the lack of effective infrastructure and technologies for water resource management, particularly in the face of emerging contaminants (CE). Heterogeneous photocatalysis emerges as a promising technology for the degradation of organic pollutants through the generation of oxidative species that efficiently mineralize CE. Its implementation for harnessing natural sunlight using Compound Parabolic Collector (CPC) reactors represents an ideal option due to their efficient radiation capture and the use of photocatalysts supported on ceramic monoliths.

Consequently, this research employed a series of SiO_2 monolithic filters as a ceramic support for the deposition of ZnO and $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ metal oxides by a hydrothermal process. The physicochemical and structural properties of each obtained monolithic filter were identified using various characterization techniques, such as: XRD, SEM, EDS, BET, UV-Vis, XPS. The efficiency of each filter was evaluated in the degradation of methylene blue dye (MB at 10 ppm) and the pharmaceuticals acetaminophen (ACT at 5 ppm) and dexamethasone (DTX at 5 ppm).

The photocatalytic degradation of the MB dye using the $\text{ZnO-Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$ monolithic filter achieved 95% efficiency. The deposited semiconductors enhanced the reaction kinetics by mineralizing 66% of the dye in the first cycle, with a 10% reduction in efficiency by the third consecutive reaction cycle. The impregnation of ZnO and $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ particles on the filter surface improved reaction stability, preserved adsorption properties, and enhanced mineralization capacity due to increased generation of oxidative species on the surface. Hydroxyl ($\bullet\text{OH}$) and peroxide (H_2O_2) radicals were the oxidative species with the greatest involvement in the photocatalytic process. Furthermore, the $\text{ZnO-Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$ monolithic filter showed

55% efficiency in degrading ACT and 44% in degrading DXT, indicating that the ZnO-Fe₂O₃@SiO₂ filter exhibits a greater affinity for cationic contaminants.

Additionally, this work involved the design, construction, and commissioning of a CPC photocatalytic reactor with an ordinary involute concentration factor (FC=1). Degradation tests of the MB dye using the CPC reactor demonstrated high photon absorption efficiency, which significantly influenced the degradation processes, achieving 55% degradation of the MB dye during the photolysis process. Conversely, results obtained with the CPC photocatalytic reactor using the ZnO-Fe₂O₃@SiO₂ filters showed 99% efficiency in degrading the pharmaceutical compound within a shorter reaction time compared to the batch system.

The results from the CPC system demonstrate a high photon absorption capacity through its ordinary involute reflective surface with a concentration factor of FC=1. Furthermore, the ZnO-Fe₂O₃@SiO₂ photocatalyst exhibits high adsorption capacity within the UV-Vis spectrum, which is highly beneficial in a CPC system for capturing the maximum number of photons emitted by natural sunlight. This confirms that silica-based monolithic filters used in a CPC photocatalytic reactor represent an innovative and high-performance alternative for the photocatalytic degradation of emerging contaminants.

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN Y ANTECEDENTES

1.1 Contaminación del agua

Por décadas la contaminación del agua se ha convertido en un grave problema ambiental, debido al desarrollo poblacional e industrial, lo cual ha generado una demanda de recursos hídricos que sobrepasa la disponibilidad actual (Zhu et al., 2018). Actualmente, la crisis ambiental se ha convertido en una de las amenazas más graves para los seres vivos, debido a la demanda global de agua potable. Se advierte que para el año 2050, la demanda global de agua potable crecerá más del 40% (Debate, 2017). Dentro de las diversas causas que origina la crisis del agua se puede mencionar la falta de infraestructura y/o tecnologías adecuadas para la gestión de recursos hídricos (Olleros, 2013). Otra de las causas que, en las últimas décadas ha despertado mayor preocupación es la detección de contaminantes a nivel de trazas que no han sido regulados ni incluidos entre los parámetros de monitorización de calidad de aguas, denominados “contaminantes emergentes” (Becerril, 2009). La presencia de contaminantes emergentes en las aguas residuales genera una preocupación para la salud pública por los efectos que pueden ocasionar como disruptores endócrinos, antiandrogénicos, antitiroideos, capaces de crear resistividad microbiológica o producir alteraciones metabólicas en las personas, mientras que en los organismos acuáticos podrían presentar un efecto acumulativo y cambio de sexo (Miriam Janet Gil, Adriana María Soto, Jorge Iván Usma, 2012) (Becerril, 2009) (Thomas et al., 2005). Muchos de estos contaminantes son especies muy estables y resistentes a la biodegradación y, al mismo tiempo, extremadamente solubles en agua (Thomas et al., 2005). Dentro de estos se encuentran los productos químicos industriales y los productos farmacéuticos (Miriam Janet Gil, Adriana María Soto, Jorge Iván Usma, 2012).

Actualmente existen diversos sistemas avanzados para el tratamiento de aguas residuales, tales como: procesos de ósmosis inversa, carbón activado, ozonización, y procesos electroquímicos que, en combinación con otros procesos convencionales (fisicoquímicos, biológicos), han mostrado obtener una eficiencia aceptable para eliminar los contaminantes emergentes en el agua (García-Gómez C., 2011) (Jaramillo & Taborda, 2006). Sin embargo, son métodos lentos, complejos y costosos, lo que impide su implementación en grandes volúmenes de agua. Esto ha motivado el desarrollo de sistemas y tecnologías verdes que puedan eliminar de manera eficiente aquellos contaminantes a nivel de trazas presentes en el agua (Bao & Chen, 2017). Siendo los procesos de oxidación avanzada (POA's), como la fotocatálisis heterogénea, una opción viable, atractiva, simple y rentable para la degradación de contaminantes orgánicos por su capacidad de producir cambios drásticos en la estructura del contaminante debido a la generación de especies oxidativas que puede lograr la mineralización de la molécula (Papamija & Sarria, 2010) (Jing et al., 2010) (Nguyen et al., 2015).

1.2 Fotocatálisis

El proceso de fotocatálisis se basa en la transferencia de carga a través de la interfaz entre el semiconductor y la solución acuosa contaminada (Jaramillo & Taborda, 2006). Con frecuencia se utiliza el semiconductor TiO_2 como fotocatalizador común, debido a su bajo costo, buena estabilidad, producción en masa y compatibilidad ambiental (Y. H. Yu et al., 2015). Sin embargo, la aplicación práctica del TiO_2 está estrictamente limitada debido a la fácil recombinación del par hueco-electrón, la falta de sitios activos en la superficie y fotoactividad insatisfactoria en luz visible, debido a su amplio ancho de banda que lo hace sensible a la luz ultravioleta (Y. H. Yu et al., 2015) (Huang et al., 2017) (Ren et al., 2018) (Gao et al., 2019). El intervalo de trabajo de los fotocatalizadores comúnmente utilizados, como el TiO_2 , se limita sólo a la irradiación con luz UV, que es apenas del 5% de todo el

espectro de la luz solar incidente en la tierra, en comparación con el 45% de luz visible (Ying Zhang et al., 2015a) (Fu et al., 2012).

En este sentido, las publicaciones acerca de los procesos fotocatalíticos irradiados bajo luz solar natural han aumentado en los últimos años. En la figura 1, se muestra la evolución de las publicaciones de degradación fotocatalítica y degradación fotocatalítica bajo luz solar natural.

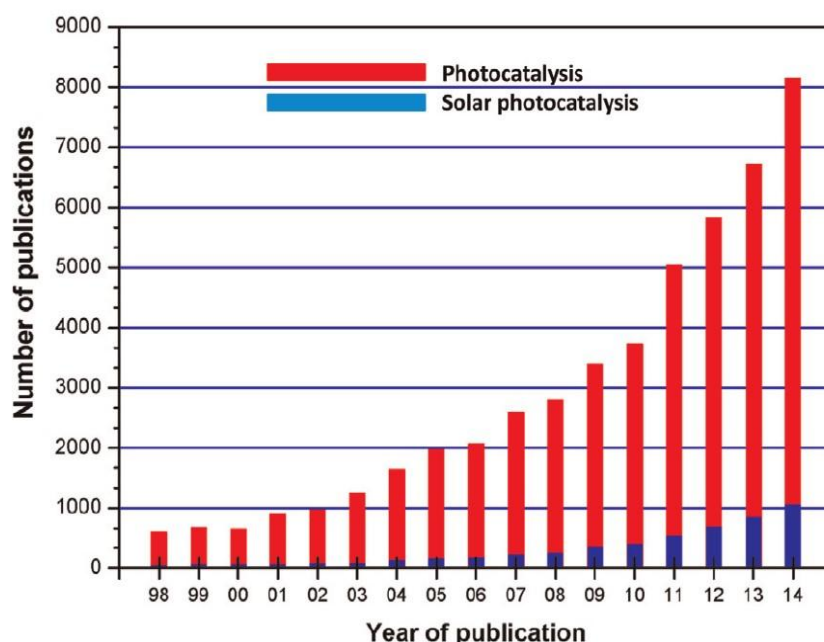


Figura 1. Número de publicaciones sobre el tratamiento de fotocatalisis con luz solar simulada y fotocatalisis con luz solar natural (Malato et al., 2016).

La aplicación de sistemas fotocatalíticos bajo irradiación de luz solar natural conlleva el uso de modelos confiables donde se puedan controlar los factores operacionales que describen la cinética de reacción e influyen en la variable de respuesta. Los sistemas de degradación fotocatalítica que utilizan radiación solar natural se pueden clasificar, de acuerdo con la radiación incidida, en dos principales grupos: aquellos con concentración solar y los que no tienen concentración solar (Blanco Gálvez, 2005) (Ortiz Portillo & Rodríguez Canacas, 2009). Algunas de las

ventajas que presentan los reactores sin concentración solar son una mejor captación de la radiación difusa y directa, además que requieren una menor superficie para su instalación por su simplicidad, por lo cual son sistemas de bajo costo y mantenimiento (Blanco Gálvez, 2005) (Ortiz Portillo & Rodríguez Canacas, 2009).

1.3 Reactores fotocatalíticos

De entre los diversos tipos de reactores fotocatalíticos comúnmente utilizados para el tratamiento de agua, se encuentran los reactores con recirculación; los llamados reactores de mezcla completa (CSTR), los reactores de placa plana o cascada, los sistemas con colector solar cilíndrico parabólico (PTC's), y los captadores parabólicos compuestos (CPC). Los reactores con captadores parabólicos compuestos (CPC), son sistemas atractivos debido a sus aplicaciones fotoquímicas solares por su fácil manipulación de flujo, absorción de radiación reflejada en los colectores y el fácil aumento de escala en los módulos (Otálvaro-Marín et al., 2017). Las ventajas que presentan los sistemas CPC frente a otros reactores fotocatalíticos son: el aprovechamiento de la radiación solar difusa y directa, el elevado rendimiento y la eficiencia fotónica, el bajo costo, el calentamiento mínimo del agua y que, no existe evaporación de posibles compuestos volátiles, permitiendo tener un flujo turbulento y buena transferencia de materia. Además, poseen una superficie reflectante parabólica que consigue concentrar la radiación que llega dentro del ángulo de aceptación del captador y permite una mayor absorción de fotones.

1.4 Análisis bibliográfico

Diversos autores han reportado que, teniendo un ángulo de aceptación de 90°, el reactor fotocatalítico CPC es capaz de captar una mayor cantidad de radiación, la cual será distribuida hacia la parte posterior del receptor tubular, de

manera que casi la totalidad de la circunferencia del fotorreactor queda iluminada (Rocha, 2016) (J. A. Colina-Márquez & Marrugo-Negrete, 2012) (Morales et al., 2018) (Tránsito, 2011) (Blanco Gálvez, 2005) (Polo-López et al., 2011) (García-Gil et al., 2019) (Otálvaro-Marín et al., 2017). Sin embargo, la capacidad de propagación de fotones dentro del sistema está directamente relacionado con la adsorción y dispersión del catalizador.

Se han publicado algunos trabajos que describen la aplicación de un reactor CPC, en su mayoría utilizando fotocatalizadores en forma de polvo. Mendonça Duarte y col. reportaron la degradación de una mezcla de ácido lignosulfónico y de un efluente proveniente de una industria de tableros de virutas, utilizando el fotocatalizador TiO_2 P25 en un reactor CPC. Obteniendo un rendimiento en la disminución de la DQO en un 90% (Thomas et al., 2005).

Carbajo Olleros reportó en su tesis doctoral, la aplicación de TiO_2 comercial y sintético en forma de polvo para la degradación de distintos pesticidas y fármacos, utilizando un reactor CPC bajo luz solar natural, consiguiendo hasta un 80% de mineralización de una mezcla de pesticidas a 20 ppm en 250 min, y un 90% de degradación de una mezcla de fármacos en 30 min a 500 ppb (Olleros, 2013).

Del mismo modo, María Margarita-Guerra y col., y Colina Marque y col., utilizaron TiO_2 P25 como fotocatalizador en un reactor CPC para la degradación fotocatalítica de fármaco albendazol a 40 ppm y el ácido 2,4-diclorofenoxiacético a 50 ppm, logrando eficiencias de degradación de hasta el 40 y 54%, respectivamente (María Margarita-Guerra, Rodinson Arrieta-Pérez, 2019) (J. Colina-Márquez et al., 2009).

Como se puede ver, comúnmente se usan fotocatalizadores suspendidos en forma de polvo por su practicidad (Liang et al., 2015) . Sin embargo, sufren de un área superficial baja e inherente, alta recombinación de cargas (Lekshmi Mohan et al., 2019), una capacidad limitada de adsorción, dificultades de reciclabilidad y contaminación secundaria (S. Sharma & Basu, 2020). Para mitigar tales inconvenientes, se han utilizado diferentes técnicas de deposición de

semiconductores. Entre las más utilizadas están las películas inmovilizadas en diferentes sustratos (FTO, ITO, láminas de metal y polímeros), revestimiento de lámparas o superficies dentro de un reactor (Films et al., 2014), y diferentes tipos de esponjas y monolitos (S. Sharma & Basu, 2020) (Silas et al., 2018) (Wang et al., 2018).

Morales-Mejía y col. diseñaron un reactor CPC, recubriendo los tubos del reactor con TiO_2 por un método de sol-gel. En total se recubrieron 20 tubos pyrex, los cuales se sometieron a una radiación bajo un simulador solar durante 3 horas, para la degradación fotocatalítica de resorcinol (Films et al., 2014). Si bien, reportaron el 75% de la degradación del contaminante utilizando un sustrato de vidrio, los procesos de depósito resultan largos, complicados y costosos.

Del mismo modo, I. Salgado-Tránsito y col. reportaron el recubrimiento de los tubos del reactor CPC con partículas de TiO_2 por el método del sol-gel, para la degradación fotocatalítica del plaguicida carbaril a 50 ppm. Obteniendo una eficiencia máxima de degradación del 41% (Salgado-Tránsito et al., 2015).

Por otro lado, Enrico Mendes Saggioro y col. utilizaron sustratos de vidrio recubiertos con partículas de TiO_2 para la fabricación de películas delgadas, las cuales se colocaron dentro de los tubos del reactor CPC para la degradación fotocatalítica del colorante índigo carmín a 30 ppm, logrando una eficiencia del 21% en la remoción del colorante (Saggioro et al., 2015). Si bien, la eficiencia es limitada respecto a la utilización de polvos, se enfatiza la eficiencia de reciclabilidad de la película y la nula presencia de lodos en el sistema fotocatalítico.

1.5 Inmovilización del fotocatalizador

La inmovilización del fotocatalizador sobre sustratos generalmente conlleva a una disminución en la actividad fotocatalítica, reduciendo su eficiencia una décima parte, debido a la baja dispersión de partículas y la absorción de luz (Lekshmi Mohan et al., 2019). Aunado a esto, el costo y el tiempo de fabricación limitan su

aplicación a escala macro, de tal manera que, la deposición del catalizador en un reactor fotocatalítico CPC a escala semi-piloto es un área de oportunidad para mejorar la eficiencia fotocatalítica del sistema.

Recientemente el uso de monolitos ha despertado gran interés debido a que proporciona una matriz estable para evitar la aglomeración y corrosión de las nanopartículas incrustadas, mejorando la capacidad de absorción (Lekshmi Mohan et al., 2019), ofreciendo una porosidad multimodal (S. Sharma & Basu, 2020), de fácil síntesis que da solución a los procesos de reciclabilidad (Silas et al., 2018).

De manera que, el uso de soportes cerámicos en forma de filtros monolíticos se presenta como opción viable que favorece el flujo turbulento dentro de un reactor fotocatalítico por su relación área/volumen, evitar la generación de elevadas pérdidas de carga y la existencia de volúmenes muertos, lo cual resulta ventajoso para aprovechar las características de un sistema fotocatalítico CPC.

Actualmente, han sido pocos los reportes acerca del uso de filtros monolíticos para la degradación de contaminantes orgánicos. De tal manera que, en este trabajo de investigación se tiene como objeto de estudio modelar y optimizar mediante un diseño de experimentos, las diversas variables que involucran la modificación de las propiedades estructurales y físico-químicas del filtro monolítico para optimizar la degradación fotocatalítica de contaminantes orgánicos en un reactor tipo CPC.

1.6 Antecedentes

La elección del material del filtro monolítico y el proceso de deposición son factores claves para la adhesión y la uniformidad de las nanopartículas en la superficie. El sílice es un material utilizado como materia prima en diferentes industrias, debido a sus diversas propiedades fisicoquímicas, tales como: una alta capacidad de absorción, ser un material excipiente, poseer propiedades piroeléctricas y piezoeléctricas, y ser el segundo material más abundante en el planeta (Munasir et al., 2015) (D. Kim et al., 2015). Recientemente, se ha reportado

que el SiO₂ como template limita la aglomeración en el crecimiento de nanopartículas, favorece una buena dispersión y mejora la absorción fotónica y el transporte de cargas (Fuentes et al., 2016).

Sukon Phanichphant y col. sintetizaron CeO₂/SiO₂ demostrando que, las partículas de sílice favorecieron en la reducción de emisión de fotoluminiscencia, asociada con la recombinación de cargas (Phanichphant et al., 2016). Además, diversos autores han reportado que el uso de SiO₂ como parte intermedia de dos fotocatalizadores mejora la adsorción y la estabilidad del compuesto (Teixeira et al., 2017) (Phanichphant et al., 2016).

Surbhi Sharma y col. sintetizaron monolitos de WO₃/SiO₂ de manera in-situ por un método de sol-gel asistido por impregnación, para la degradación fotocatalítica del colorante azul de metileno a 5 ppm. Los monolitos sintetizados mostraron una eficiencia del 91%, la cual fue adjudicada a la elevada área superficial y tamaño de poro. Aunado a esto, tuvo una alta reproducibilidad disminuyendo únicamente el 11% de la eficiencia después de 5 ciclos (S. Sharma & Basu, 2020).

Por otra parte, Wanjun Wang y col. reportaron la síntesis vía hidrotermal de una esponja monolítica de P red/Ag, para la degradación del colorante rodamina 6G, mostrando una variación morfológica, a medida que se incrementaba el tiempo de reacción dentro del reactor de hidrotermal, pasado de partículas de forma esféricas a partículas en forma de agujas depositadas sobre la superficie. Además, la esponja monolítica mostró 3.1 veces mayor actividad fotocatalítica que los polvos de P red/Ag (Wang et al., 2018).

De igual forma, Kiman Silas y col. utilizaron el método de hidrotermal para depositar nanopartículas de Co₃O₄ sobre un monolito de carbón para la remoción de SO₂/NO_x. Reportando que el método de síntesis mejora la adherencia y uniformidad de las nanopartículas depositadas, así como el área superficial y el volumen de poro del monolito, adjudicando una mayor área superficial a un mejor desempeño fotocatalítico (Silas et al., 2018).

Con base en lo antes mencionado, se considera el uso de SiO_2 como soporte cerámico para el depósito de los óxidos metálicos ZnO , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, los cuales poseen un ancho de banda de 3.1 y 2.0 eV, respectivamente (Alvi et al., 2017) (Ying Zhang et al., 2015b) (Sun et al., 2016). Dichos catalizadores son fáciles de sintetizar por métodos de química suave, además de ser abundantes y económicos. Lo que sugiere que son apropiados para la deposición sobre un filtro monolítico para promover la separación de cargas fotogeneradas, mejorar la estabilidad de los compuestos, ampliar el intervalo de respuesta espectral, y mejorar la eficiencia fotocatalítica.

1.7 Justificación

Aunado a lo anterior, el uso de filtros monolíticos de ZnO , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ de base sílice se muestra como una alternativa prometedora de amplia respuesta espectral y absorción fotónica para la degradación de diferentes contaminantes orgánicos que resuelva el problema de contaminación secundaria y mejore la reciclabilidad del proceso fotocatalítico. De manera que, el uso de filtros monolíticos de $\text{ZnO-Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$ se presenta como una solución innovadora por su fácil síntesis, practicidad y reciclabilidad, para su aplicación en un reactor fotocatalítico tipo CPC a escala semi-piloto. Lo cual tendrá un aporte científico y tecnológico en el escalamiento de procesos que sean capaces de utilizar la luz solar como fuente de energía.

Para el escalamiento de procesos, se propone la construcción de un reactor fotocatalítico con captadores parabólicos compuestos (CPC) a escala semi-piloto, reportado como un sistema de bajo costo y mantenimiento, capaz de captar la radiación difusa y directa de la energía solar utilizando una superficie mínima para su instalación (Blanco Gálvez, 2005) (Ortiz Portillo & Rodríguez Canacas, 2009).

Actualmente se ha reportado el uso de reactores fotocatalíticos CPC como sistemas fijos instalados sobre un área expuesta a la luz solar que, bajo ciertas

condiciones de irradiación, permita el estudio de procesos fotocatalíticos para el escalamiento de procesos. Para ello, diversos autores han considerado diferentes parámetros operacionales que intervienen en la ingeniería del sistema, tales como; el ángulo de inclinación, el volumen del reactor, la velocidad del flujo y la deposición del fotocatalizador.

De manera que, en este trabajo de investigación, el diseño y la construcción del reactor fotocatalítico CPC contempla los parámetros reportados anteriormente, y se propone un sistema móvil que permita el transporte del reactor a diferentes puntos de conveniencia y no requiera una superficie fija para su instalación. Además, cuenta con un sistema modular para la ampliación del volumen de trabajo y la opción de utilización de luz simulada. Por otro lado, incluye un sistema de inclinación variable que permite el estudio de la captación de la radiación en diversos ángulos de incidencia. Por último, no ha sido reportado el uso de filtros monolíticos en un sistema CPC para la degradación de contaminantes orgánico. Por tal motivo, se tiene como objeto de estudio, modelar y optimizar mediante un diseño de experimentos, las diversas variables que involucran la modificación de las propiedades estructurales y fisicoquímicas del filtro monolítico, para optimizar la degradación fotocatalítica de contaminantes orgánicos en un reactor tipo CPC y erradicar la generación de lodos y la contaminación secundaria.

1.8 Hipótesis

La aplicación de filtros monolíticos en un reactor CPC incrementará el área de contacto y el tiempo de residencia del contaminante con el semiconductor, el cual será capaz de absorber una mayor cantidad de fotones, debido a la involuta ordinaria $FC = 1$, obteniendo una mayor degradación fotocatalítica.

1.9 Objetivos

1.9.1 Objetivo general

Diseñar, construir y poner en marcha un sistema fotocatalítico de captadores parabólicos compuestos (CPC), a escala semi-piloto, utilizando un sistema de filtración de membrana monolítica, y evaluar su funcionalidad en la degradación de distintos contaminantes orgánicos.

1.9.2 Objetivos específicos

- Definir los factores hidrotérmicos que tienen mayor injerencia en la exfoliación superficial del filtro monolítico, a través de un diseño de experimentos factorial 2^k .
- Depositar sobre el filtro monolítico partículas de ZnO y α -Fe₂O₃ mediante el método de hidrotermal.
- Identificar las propiedades fisicoquímicas y estructurales de los filtros monolíticos mediante diferentes técnicas de caracterización, tales como: DRX, SEM, EDS, BET, XPS
- Seleccionar el filtro monolítico que demuestra la mayor eficiencia fotocatalítica en la degradación del colorante azul de metileno (10 ppm), utilizando una lámpara de xenón de 35 W en un reactor tipo batch.
- Demostrar la reciclabilidad de los filtros monolíticos en la degradación fotocatalítica continua del colorante azul de metileno a 10 ppm.
- Evaluar la eficiencia fotocatalítica de los filtros monolíticos con mayor desempeño en colorantes para la degradación del fármaco paracetamol (5 ppm) utilizando una lámpara de xenón de 35 W en un reactor tipo batch.
- Identificar las especies activas que actúan en la degradación fotocatalítica del colorante azul de metileno y el fármaco paracetamol.
- Demostrar la mineralización de las pruebas fotocatalíticas y dar seguimiento a la reacción mediante las técnicas FTIR, TOC y HPLC.

- Realizar la construcción y puesta en marcha del reactor fotocatalítico con captadores parabólicos compuestos (CPC).
- Optimizar los parámetros operacionales del reactor fotocatalítico CPC, a través de un diseño de experimentos factorial 2^k .
- Determinar la cinética de la reacción de los diferentes semiconductores utilizados en el reactor CPC para la degradación del colorante azul de metileno.
- Analizar la eficiencia de los filtros monolíticos dentro del reactor CPC expuestos bajo diferente irradiación, mediante un diseño de experimentos factorial.
- Evaluar el desempeño fotocatalítico del reactor CPC en el tratamiento de residuos orgánicos de laboratorio.

CAPÍTULO 2

PARTE EXPERIMENTAL

En el presente capítulo se describe de manera detallada el diseño de experimentos para la exfoliación superficial de los filtros monolíticos de sílice, el método de síntesis de los semiconductores óxido de zinc (ZnO) y óxido de hierro (α -Fe₂O₃), mediante el método de hidrotermal y las técnicas de caracterización físico-químicas aplicadas para cada material obtenido. Así mismo, se detallan los métodos de evaluación fotocatalítica en escala de laboratorio y semi-piloto, así como, el diseño y construcción del reactor en el nivel semi-piloto. Por último, se incluyen los métodos analíticos empleados para dar el seguimiento a la reacción de la actividad fotocatalítica en la degradación de los contaminantes orgánicos.

En la figura 2, se muestra el esquema general del trabajo de investigación para el diseño, construcción y puesta en marcha del reactor fotocatalítico CPC, empleando un sistema de filtros monolíticos.

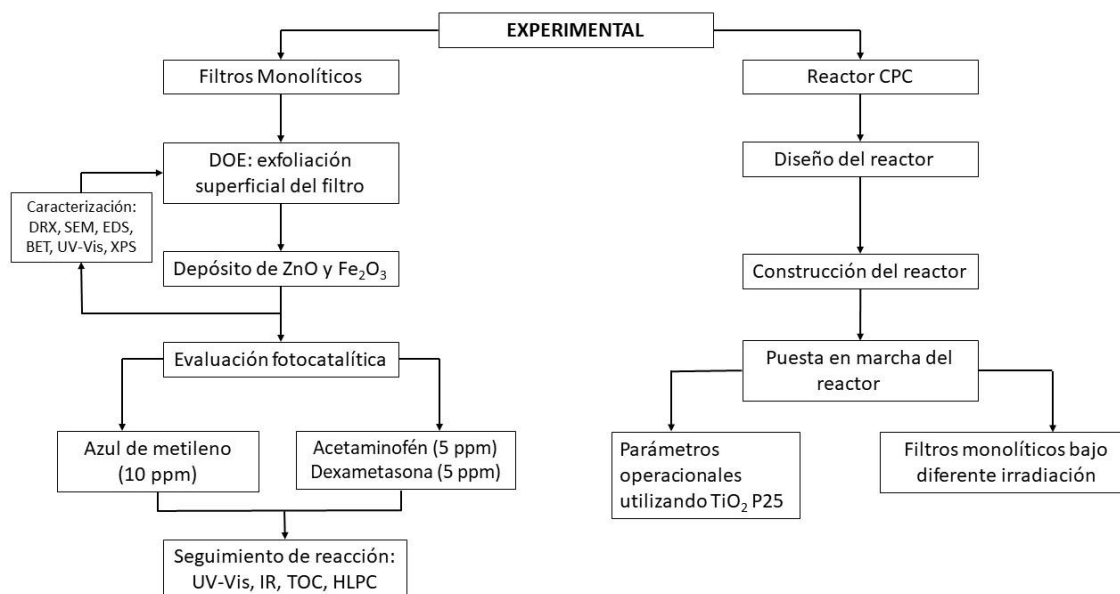


Figura 2. Diagrama general de experimentación

2.1 Filtros monolíticos de sílice

Para este trabajo de investigación se utilizaron soportes cerámicos comerciales de sílice de la marca BIOMAX. En todos los experimentos se usó agua desionizada e hidróxido de amonio (99%, DEQ, CAS: 1336-21-6) para ajustar el pH. Todos los reactivos utilizados fueron de grado analítico, sin purificación adicional.

En la figura 3, se muestran las dimensiones de los filtros de sílice. La geometría del filtro permite la circulación del agua a través del anillo interno, manteniendo un flujo turbulento y un tiempo de residencia adecuado para tener un mayor contacto entre el fotocatalizador y el contaminante.

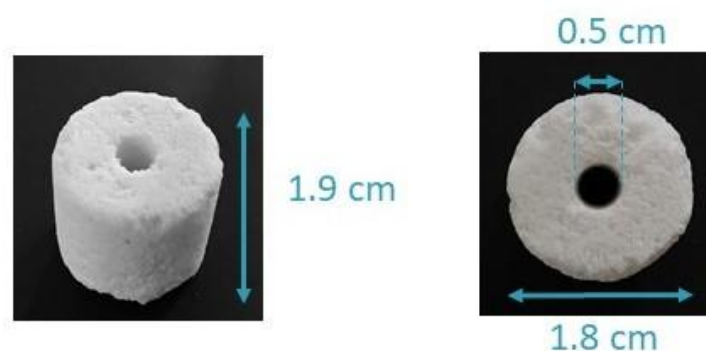


Figura 3. Dimensiones de los soportes cerámicos comerciales de base sílice.

Con el fin de emplear el soporte cerámico como “template” para el depósito del semiconductor, el soporte se sometió a un tratamiento químico mediante un método hidrotérmico. Se realizó un diseño de experimentos (DOE) factorial 2^k para evaluar los factores más representativos que influyen en la modificación de las propiedades estructurales y fisicoquímicas del filtro, y optimizar el depósito de semiconductores sobre la superficie del filtro.

2.1.1 Diseño de experimentos (DOE)

Se utilizó un enfoque de diseño de experimentos factorial 2^k de dos niveles. El diseño describe los experimentos más adecuados para conocer simultáneamente qué efecto tiene k factores sobre la variable de respuesta y describe la interacción entre factores (Varela et al., 2011). Con base en un análisis bibliográfico, se eligieron los factores que podrían influir en la modificación de la morfología del filtro de sílice, tales como; la temperatura, el tiempo de reacción, y el pH de la solución (Xu et al., 2004) (Sadat-Shojai et al., 2011) (L. Yan et al., 2008). La variable de respuesta se analizó utilizando el software Statgraphics Centurion 16.0®. En la tabla 1, se muestran los factores y niveles elegidos para el diseño de experimentos.

Tabla 1. Factores y niveles del diseño de experimentos

Nombre	Unidades	Bajo (-1)	Alto (1)
A: Temperatura	Centígrados	120	180
B: Tiempo	Horas	8	14
C: Potencial de hidrógeno	pH	7	14

La visualización gráfica de los datos se utilizó para encontrar una relación entre las variables de entrada y las respuestas del sistema. En el presente trabajo de investigación, el efecto de cada factor se probó con un intervalo de confianza del 95%.

La preparación de cada filtro monolítico se realizó de manera independiente, siguiendo el siguiente procedimiento: en primer lugar, el filtro se sumergió en 50 ml de agua desionizada durante 60 min, para asegurar la máxima absorción de agua. Para los experimentos a pH básicos se usó una relación de 2:1 agua desionizada e hidróxido de amonio (NH_4OH) (CAS: 1336-21-6), y se dejó en agitación constante durante 120 min. Posteriormente, la solución y el filtro se ingresaron a un autoclave de acero inoxidable con un revestimiento de teflón de 100 ml de capacidad, y se sometió a un tratamiento hidrotérmico en diferentes condiciones, las cuales se

detallan en la tabla 2. Terminado el tiempo de reacción, el reactor se enfrió a temperatura ambiente durante 8 hrs. Por último, el producto final se secó en un horno de calentamiento a 80°C durante 12 hrs.

Tabla 2. Matriz compuesta de 8 experimentos del diseño de experimentos factorial 2^3 .

Filtro	Factores codificados			Factores naturales		
	A	B	C	A	B	C
	°C	hrs	pH	°C	hrs	pH
FM1	-1	-1	-1	120	8	7
FM2	1	-1	-1	180	8	7
FM3	-1	1	-1	120	14	7
FM4	1	1	-1	180	14	7
FM5	-1	-1	1	120	8	14
FM6	1	-1	1	180	8	14
FM7	-1	1	1	120	14	14
FM8	1	1	1	180	14	14

2.1.2 Síntesis de óxidos metálicos sobre el filtro monolítico

2.1.2.1 Síntesis del filtro monolítico ZnO@SiO₂

La síntesis del óxido de zinc por el método de hidrotermal se tomaron como base los procedimientos descritos por HaiYan Hu y col. (Xu et al., 2004) y U. Pal y col. (Pal & Santiago, 2005). En primer lugar, se realizó el cálculo estequiométrico de los precursores correspondientes. Posteriormente, el filtro de sílice se sujetó mediante un dispositivo de anclaje al anillo central y se sumergió en agua desionizada durante 60 min, para asegurar la máxima absorción de agua. Posteriormente se disolvió acetato de zinc 0.489 M (CAS: 557-34-6) hasta su completa disolución, dando como resultado un líquido de color incoloro. Inmediatamente se agregó hidróxido de amonio (NH₄OH) (CAS: 1336-21-6) para obtener una solución básica (pH 10), y se dejó en agitación magnética durante 120 min. Luego se agregó a la solución un 30% de polivinilpirrolidona (PVP) (CAS: 9003-

39-8), en relación con el peso de la mezcla y se mantuvo en agitación constante durante 60 min, hasta formar una solución de tonalidad blanca y espesa. La solución resultante se transfirió a un autoclave de acero inoxidable y se calentó a 180°C durante 14 hrs. Terminado el tiempo de reacción, el reactor se enfrió a temperatura ambiente durante 8 hrs. El filtro monolítico recuperado se lavó con agua y etanol hasta que su pH se redujo a un estado neutro y finalmente se secó a 80°C durante 8 h. El procedimiento antes descrito se encuentra ilustrado en la figura 4.

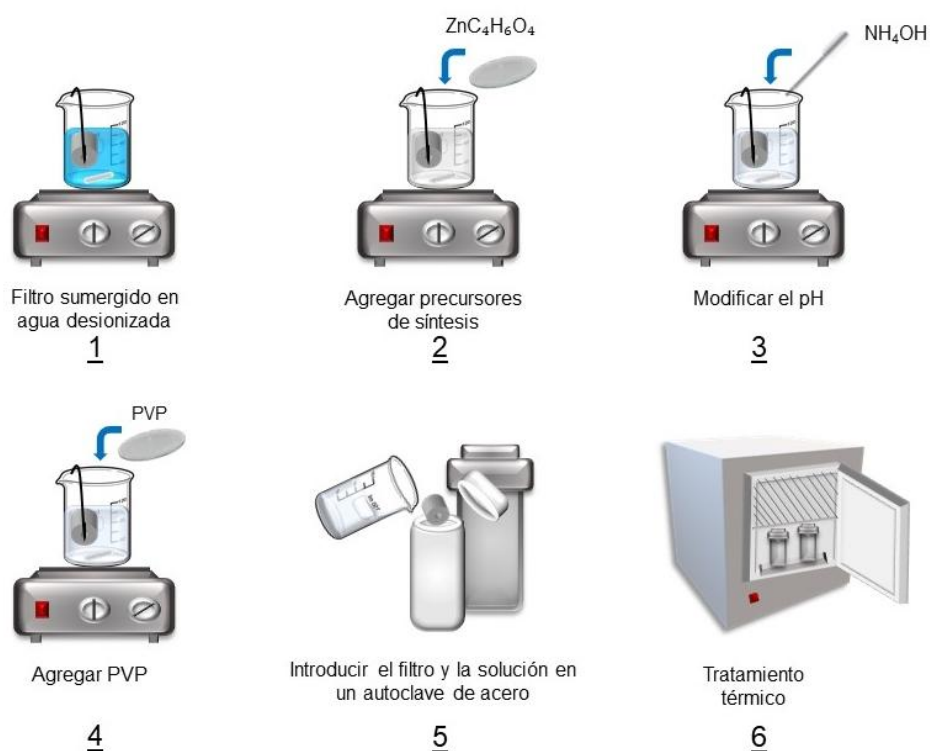


Figura 4. Esquema de síntesis de partículas de ZnO depositadas sobre el filtro monolítico de sílice por el método de hidrotermal.

2.1.2.2 Síntesis del filtro monolítico $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$

El depósito de las partículas de óxido de hierro se llevó a cabo bajo los siguientes pasos; en primer lugar, se realizó el cálculo estequiométrico de los

precursores correspondientes. Posteriormente, el filtro de sílice se sujetó mediante un dispositivo de anclaje al anillo central y se sumergió en agua desionizada durante 60 min para asegurar la máxima absorción de agua. A continuación, se adicionó nitrato de hierro 0.696 M (CAS: 7782-61-8) y se mantuvo en agitación magnética hasta la disolución total del sólido, dando como resultado un líquido cristalino de color marrón. En seguida, se adicionó, gota a gota, hidróxido de potasio (KOH) con una concentración 5M, hasta alcanzar una solución básica (pH 12). Para favorecer la homogenización de las partículas. La solución fue transferida al ultrasonido durante 20 min, observándose una solución homogénea de tonalidad marrón oscuro. La solución resultante se transfirió a un autoclave de acero inoxidable y se calentó a 120°C durante 8 hrs. El sólido recuperado se lavó con agua y etanol hasta que su pH se redujo a un estado neutro y, finalmente, se secó a 80°C durante 12 h. El procedimiento antes descrito se encuentra ilustrado en la figura 5.

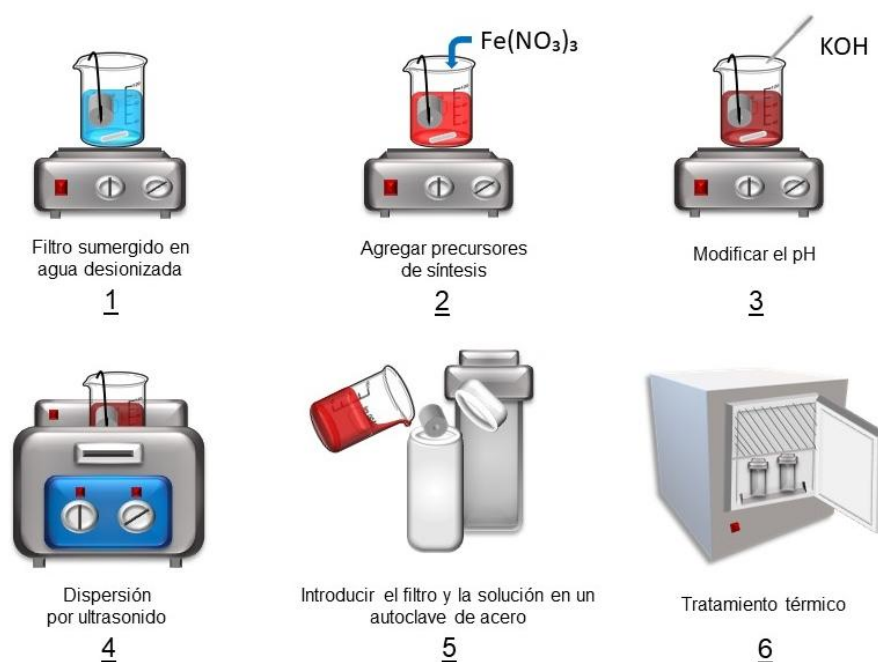


Figura 5. Esquema de síntesis de partículas de Fe_2O_3 depositadas sobre el filtro monolítico de sílice por el método de hidrotermal.

2.1.2.3 Síntesis del filtro monolítico ZnO-Fe₂O₃@SiO₂

La síntesis del filtro monolítico de ZnO-Fe₂O₃@SiO₂ se realizó siguiendo un método de hidrotermal en dos pasos. En primer lugar, se realizó el depósito de las partículas de óxido de zinc sobre el filtro monolítico de sílice, tal y como se señala en el apartado 2.1.2.1. Posterior a dicho proceso, se procedió a realizar el depósito de las partículas de óxido de hierro, utilizando el filtro monolítico previamente sintetizado de ZnO@SiO₂, tal y como se detalla en la sección 2.1.2.2. El filtro monolítico obtenido se caracteriza por su tonalidad rojiza con ligeras partes blanquecinas, lo que infiere el depósito de ambos óxidos metálicos.

2.2 Caracterización

2.2.1 Difracción de rayos X (DRX)

Se utilizó la técnica de difracción de rayos-X para la caracterización estructural de los materiales sintetizados e identificar de manera cualitativa y cuantitativa la fase cristalina de las muestras obtenidas. De igual forma, la técnica permite conocer la orientación de los átomos dentro de la estructura cristalina que conforma el material, así como las impurezas de la muestra obtenida.

La difracción se produce cuando el haz de rayos-X incide sobre un cristal; es decir, una agrupación de átomos, las ondas reflejadas procedentes de los distintos planos interfieren entre sí. De este modo, la ley de Bragg establece que las ondas reflejadas estén en concordancia de fase y, por lo tanto, den lugar a una difracción con la misma longitud de onda y frecuencia por medio de la ecuación 1:

$$n\lambda = 2d * \sin \theta \quad \text{Ec.1}$$

donde n es un número entero que representa el orden de difracción, λ la longitud de onda de la fuente de rayos-X, d es la distancia interplanar y θ es el ángulo entre los rayos incidentes y los planos de dispersión.

Para identificar las fases cristalinas presentes de los filtros monolíticos se utilizó un difractómetro PANalytical Empyrean equipado con un detector Vantec de alta velocidad y filtros de níquel, con una radiación de $\text{CuK}\alpha$, con una longitud de onda de $\lambda = 1.5418\text{\AA}$. El análisis se realizó utilizando un porta muestras de acrílico sobre el cual se fijó un fragmento el filtro monolítico realizando corridas en ángulos de 2θ de 10° a 70° , con una velocidad de escaneo de 0.02 grados por minuto. Una vez concluidos los análisis, los resultados fueron comparados con las tarjetas de la base de datos del Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS).

2.2.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM) y microanálisis de dispersión de energía de rayos-X (EDS)

Para estudiar los cambios morfológicos del filtro monolítico de sílice y las partículas de los óxidos metálicos se realizó utilizando un microscopio electrónico de barrido JEOL JSM 6490LV operado a 20 kV . A cada filtro se le realizó un corte longitudinal, para analizar los cambios superficiales en las superficies, tanto externa como interna del filtro, tal y como se muestra en la figura 6.

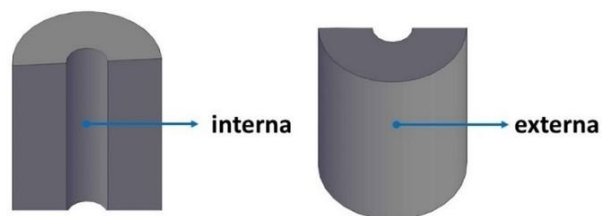


Figura 6. Corte longitudinal del filtro monolítico y puntos de análisis en SEM.

Los filtros se colocaron en un porta-muestras con una cinta de cobre y posteriormente se recubrieron con una aleación de oro-paladio (Au-Pd) para reducir su carga superficial durante el análisis, utilizando un equipo de deposición física al vacío Denton Vacuum Desk IV durante 5 minutos a 32 torr . Posteriormente, las muestras se ingresaron a una cámara de alto vacío del microscopio, las cuales son irradiadas por un haz de electrones que realiza un barrido a lo largo de la muestra.

El haz entra en contacto con la superficie de la muestra y parte de los electrones son reflejados. Las señales son colectadas por detectores que permiten identificar la forma y las dimensiones aproximadas de las partículas, resultando en una imagen topográfica de la superficie irradiada.

De igual forma, el microscopio está equipado con un filamento de tungsteno y una sonda de microanálisis de energía de rayos-X (EDS), que permite obtener la composición química de los materiales.

2.2.3 Espectroscopía de fotoelectrones de rayos-X (XPS)

La técnica de espectroscopía de fotoelectrones de rayos-X permite los análisis cuantitativo y cualitativo de los elementos presentes en la superficie de la muestra. La espectroscopía fotoelectrónica de rayos-X se basa en el efecto fotoeléctrico. Cuando una superficie es irradiada con un haz de rayos-X y la energía del fotón excede la energía del enlace excitado provoca la expulsión de electrones con cierta energía cinética procedente de los niveles internos de los átomos.

Se realizó el análisis superficial de los filtros monolíticos para identificar los elementos presentes en la superficie, los cambios producidos por la exfoliación hidrotérmica y el depósito de óxidos metálicos. Para estos análisis se utilizó un equipo Thermofisher XPS Escalab 250Xi equipado con una radiación monocromática Al K α (1486.68 eV). Para llevar a cabo el análisis, se realizó un corte longitudinal y se seleccionó un fragmento para analizar la superficie externa del filtro.

2.2.4 Fisisorción de nitrógeno (BET)

Para determinar el área superficial y la estructura porosa del filtro monolítico se llevó a cabo un análisis mediante la técnica Brunauer – Emmett – Teller (BET) empleando un equipo Japan Belsor mini II. La técnica se basa en la fisisorción de

nitrógeno (N₂) en la superficie de un sólido, de modo que cada punto en el isoterma corresponde al punto de equilibrio entre el volumen y la presión relativa del gas adsorbido. Los filtros monolíticos fueron cortados con un diámetro de 3 mm e introducidos en las celdas para su posterior desgasificación durante 1 hora a 300 °C. Posteriormente, se obtuvieron los isotermas de adsorción y desorción de N₂ a la temperatura del nitrógeno líquido (-196 °C).

2.2.5 Espectroscopia de reflectancia difusa (UV-Vis)

Para determinar el valor de ancho de banda prohibida de los filtros monolíticos se utilizó un espectrofotómetro Cary 5000 UV-Vis-NIR equipado con una esfera de integración para reflectancia difusa. Esta técnica permite observar las propiedades ópticas de los materiales. Los espectros de UV-Vis miden la reflectancia difusa, y mediante la función de Kubelka-Munk, se construyeron los gráficos de Tauc. Posteriormente, se trazó una recta tangente al cambio de pendiente y, la intersección de esta recta con el eje “x” corresponde al valor de ancho de banda prohibida (E_g). Para calcular el valor de E_g se utiliza la siguiente fórmula:

$$E_g = \frac{hc}{\lambda} = \frac{1240}{\lambda} \quad \text{Ec. 2}$$

Donde E_g es energía de banda prohibida (eV), *h* es la constante de Planck (6.63 x 10⁻³⁴ J-s), *c* es la velocidad de la luz (3 x 10⁸ m/s) y *λ* es la longitud de onda que absorbe el material (nm)

Las mediciones se realizaron pulverizando parte de la superficie externa del filtro monolítico y depositando el polvo en una celda con ventana de cuarzo. Para realizar la corrección de la línea base se utilizó una muestra de sulfato de bario y la ventana espectral para la medición se realizó entre los 200 y 800 nm.

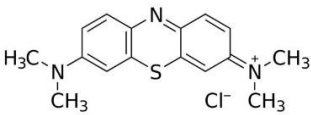
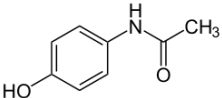
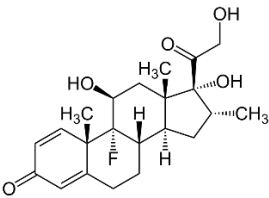
2.3 Evaluación fotocatalítica

La evaluación fotocatalítica de los filtros monolíticos se realizó utilizando dos diferentes reactores fotocatalíticos. El primer reactor, a escala laboratorio, tipo batch, y el segundo reactor a escala semi-piloto tipo CPC. En el siguiente apartado se describen los reactivos y los reactores fotocatalíticos utilizados en este trabajo de investigación.

2.3.1 Contaminantes

Las moléculas orgánicas utilizadas en este trabajo de investigación para determinar la actividad fotocatalítica de los filtros monolíticos se detallan en la tabla 3, donde se indica el tipo de molécula, la pureza, la estructura química y la marca.

Tabla 3. Contaminantes empleados en las pruebas de degradación fotocatalítica

Reactivo	Tipo	Estructura química	Proveedor
Azul de metileno (C ₁₆ H ₁₈ ClN ₃ S · 3H ₂ O)	catiónico		Sigma Aldrich (CAS: 7220-79-3)
Acetaminofén (C ₈ H ₉ NO ₂)	aniónico		Sigma Aldrich (CAS: 103-90-2) 98%
Dexametasona (C ₂₂ H ₂₉ FO ₅)	aniónico		Sigma Aldrich (CAS: 50-02-2) 98%

2.3.2 Reactor de laboratorio tipo batch

Los experimentos a nivel laboratorio se llevaron a cabo en un reactor de vidrio Pyrex de 150 ml. El reactor consta de dos recipientes cilíndricos. El recipiente exterior tiene una entrada y una salida para la recirculación de agua, para mantener una temperatura de $25\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 3\text{ }^{\circ}\text{C}$. El reactor está equipado con un agitador de hélice con una velocidad de agitación constante de 150 rpm. La irradiación se realiza mediante una lámpara de xenón de 35W (400-700 nm), 3200 lúmenes y 6000K colocada por encima del reactor a 5 cm de la solución. La evaluación fotocatalítica se realizó empleando 100 ml del contaminante (MB: 10 mg/L, ACT: 5 mg/L, DXT: 5 mg/L) por cada filtro monolítico utilizado. La solución se agitó en la oscuridad durante 60 minutos, antes de encender la luz para asegurar el equilibrio de adsorción-desorción. Se recogieron alícuotas de 4 ml de solución en un intervalo de tiempo regular que se utilizó para monitorear el cambio en la concentración del contaminante.

El proceso de degradación fotocatalítica se describe a continuación:

1. Se preparó una disolución del contaminante orgánico (1L) a una concentración de 100 mg/L.
2. Posteriormente, se utilizó la solución previamente preparada para elaborar una disolución del contaminante a la concentración que se utiliza durante la reacción fotocatalítica; es decir: azul de metileno a 10 mg/L, acetaminofén a 5 mg/L y dexametasona a 5 mg/L.
3. Se pesa un filtro monolítico y se coloca en el fondo del reactor tipo batch.
4. Se añaden 100 ml de la disolución del contaminante orgánico dentro del reactor tipo batch con el filtro monolítico.
5. Se colocan las aspas de la propela dentro de la solución y se somete a una agitación de 150 rpm.
6. La solución se dejó una hora en oscuridad para iniciar la hora de adsorción-desorción.

7. Posteriormente, se enciende la lámpara a 5 cm de la solución. Al mismo tiempo, se enciende la bomba centrífuga para recircular el agua y mantener la temperatura del reactor en $25\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 3\text{ }^{\circ}\text{C}$.
8. Se tomaron alícuotas de 4 ml cada 30 min durante las primeras 2 horas de reacción. Posteriormente el muestreo se hizo cada hora, en las últimas 3 horas de reacción.
9. Las muestras en solución se analizaron por espectroscopia de UV-VIS, a la longitud de onda de máxima absorción de los contaminantes orgánicos.
10. Por último, se recuperó el filtro monolítico y se sometió a un secado a $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 12 hrs, sin ningún tratamiento adicional de lavado.

El procedimiento de evaluación fotocatalítica se muestra en la figura 7:

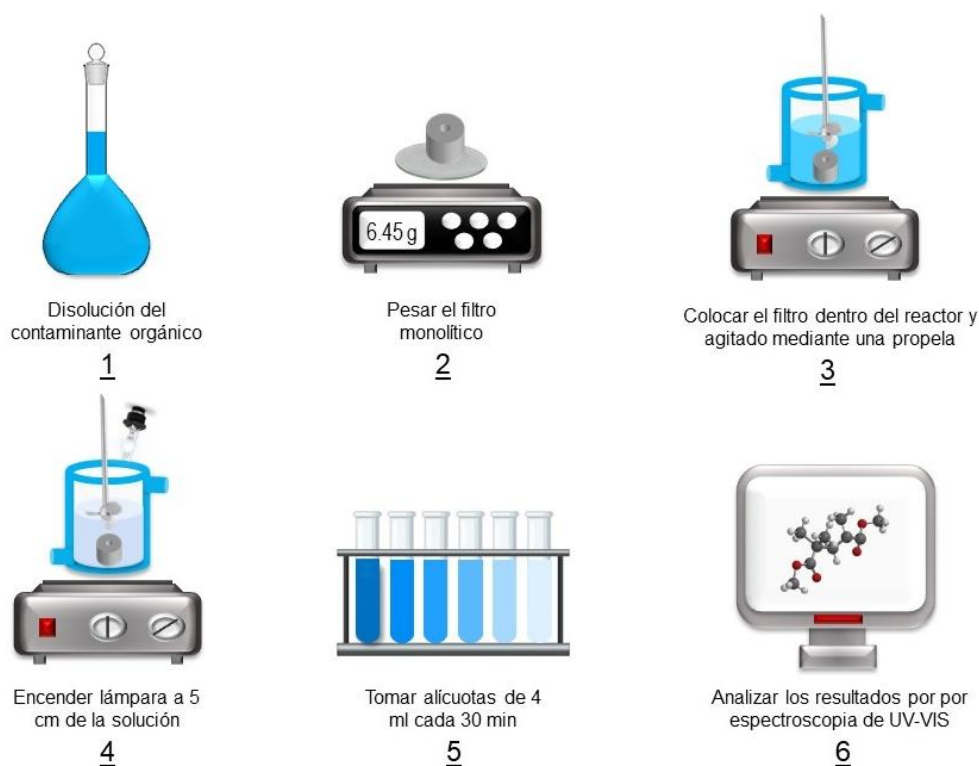


Figura 7. Esquema del procedimiento para evaluar la actividad fotocatalítica en la degradación de los contaminantes orgánicos

La tasa de degradación del contaminante se calculó mediante la ecuación 3:

$$d(\%) = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \times 100 \quad \text{Ec. 3}$$

Donde d es la tasa de degradación, A_t es la absorción después de la irradiación y A_0 es la absorción antes de la irradiación.

En la figura 8, se muestra el espectro de la lámpara de xenón y el reactor fotocatalítico tipo batch utilizado.

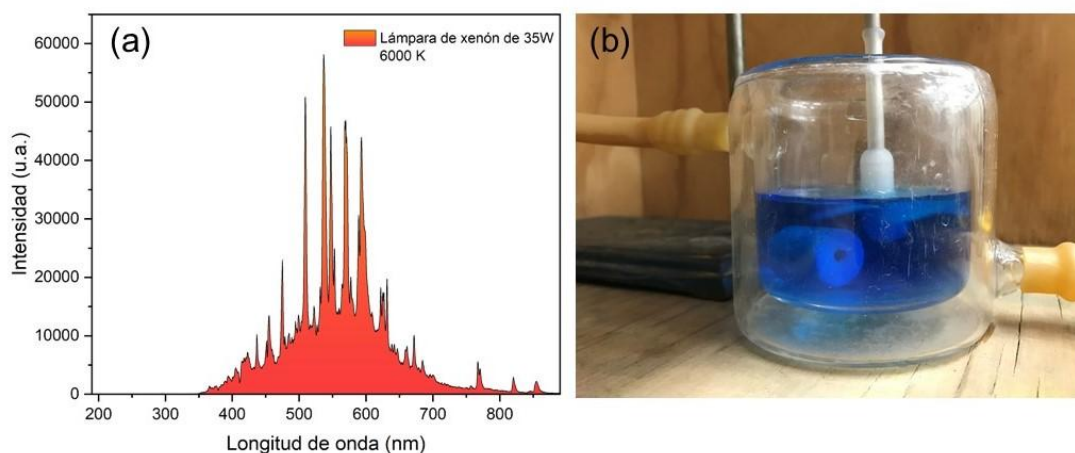


Figura 8. a) Espectro de lámpara de xenón de 35W, b) Reactor fotocatalítico tipo batch agitado con una propela

El proceso de reciclabilidad de los filtros monolíticos se investigó repitiendo los experimentos de fotodegradación durante tres ciclos. Posterior a la evaluación fotocatalítica, los filtros monolíticos únicamente se secaron a 80°C durante 12 hrs.

2.3.3 Pruebas de reciclabilidad

Para determinar el tiempo de vida promedio de los filtros monolíticos se llevaron a cabo pruebas de reciclabilidad. El filtro monolítico se evaluó en tres ciclos consecutivos en la degradación de la molécula orgánica. Al término de cada ciclo, se recuperó el filtro monolítico y se sometió a un secado a 80 °C durante 12 hrs, sin ningún tratamiento adicional de lavado. En cada ciclo se somete bajo las mismas

condiciones de reacción para evaluar la saturación de poros y la capacidad de degradación del material.

2.3.4 Especies oxidantes

Con la finalidad de conocer las especies oxidantes involucradas en el proceso de degradación de la molécula orgánica durante la reacción, se adicionaron diferentes reactivos para atrapar las especies generadas durante el proceso, tales como: h^+ , $OH^\cdot$, H_2O_2 y O_2 . Para determinar las especies oxidantes se siguió el procedimiento descrito anteriormente para la evaluación fotocatalítica, adicionando los reactivos correspondientes para cada especie. La cantidad de reactivo que se utilizó para cada especie se calculó siguiendo el siguiente procedimiento.

1. Calcular los miligramos de la molécula orgánica utilizados en la reacción fotocatalítica.

$$mg = ppm * L \quad \text{Ec. 4}$$

2. Convertir a gramos y calcular el número de moles

$$g = \frac{mg}{1000} ; \text{moles} = \frac{g}{PM} \quad \text{Ec. 5}$$

3. Calcular la molaridad

$$M = \frac{\text{moles de soluto}}{\text{Litro de solución}} \quad \text{Ec. 6}$$

4. Determina los gramos de cada reactivo

$$g = M * \text{litro de solución} * \text{masa molecular} \quad \text{Ec. 7}$$

Para determinar la catalasa que se utiliza, se establece que por litro de solución se necesitan 0.6 gramos de reactivo. La cantidad de cada reactivo que se adicionó se muestra en la tabla 4.

Tabla 4. Reactivos para determinar las especies oxidantes

Reactivo	Especie	Concentración para MB
YI	h^+	0.0006 g
Isopropanol	$OH\cdot$	0.003 ml
Catalasa	H_2O_2	0.06 g
Benzoquinona	O_2	0.0004 g

2.3.5 Reactor fotocatalítico: captador parabólico compuesto (CPC)

Los experimentos se llevaron a cabo en el municipio de San Nicolás de los Garza, Nuevo León, México, en las instalaciones de la Universidad Autónoma de Nuevo León, en el Instituto de Ingeniería Civil (latitud $25^{\circ}46'$ norte, longitud $100^{\circ}17'$ oeste). Las pruebas fotocatalíticas que se llevaron a cabo utilizando un reactor fotocatalítico de Captadores Parabólico Compuestos (CPC) con un volumen de trabajo de 10 L.

La geometría de la superficie reflectante del reactor fotocatalítico CPC utilizado se muestra en la figura 9, los cuales poseen un ángulo de aceptación de 90° , lo que confiere un factor de concentración de 1 sol ($FC=1$), lo que hace posible la captación de la radiación difusa y directa, y logrando redistribuir la radiación en todo el perímetro del fotorreactor.

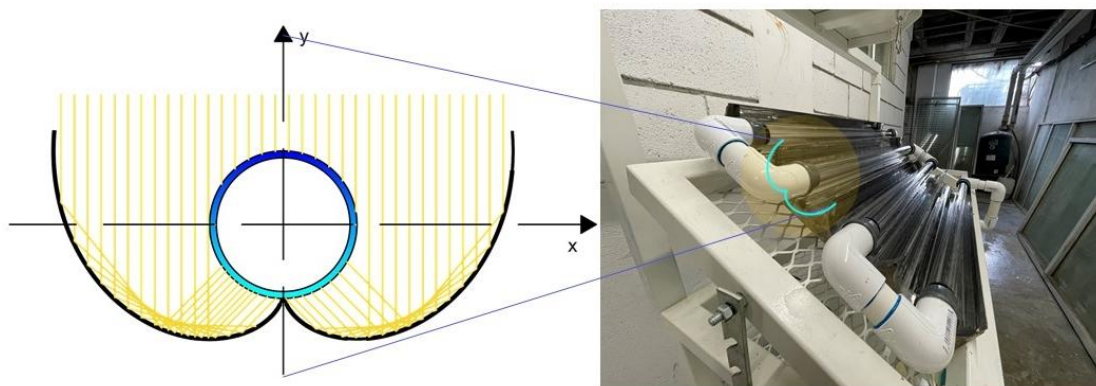


Figura 9. Involuta ordinaria del reactor CPC con un ángulo de aceptación de 90°

Se trabajó utilizando como molécula modelo el colorante azul de metileno, empleando una lámpara LED de 100 W, 10 000 lúmenes y 6500 K para simular la radiación solar. El área total irradiada es de 2500 cm² y un volumen irradiado de 1.8 L (figura 10). La solución contaminada fue recirculada mediante una bomba periférica (Múnich modelo BA-1208HD) que proporciona una potencia de ½ HP y un flujo máximo de 40 L/min. De manera que, en el reactor fotocatalítico CPC se tiene una velocidad de flujo de 99.5 cm/s y un tiempo de residencia de 8.06 s. Manteniendo un flujo turbulento en el interior de los tubos ($Re > 10000$). Durante cada corrida experimental se tomaron alícuotas en viales de 20 ml en un intervalo de tiempo regular.

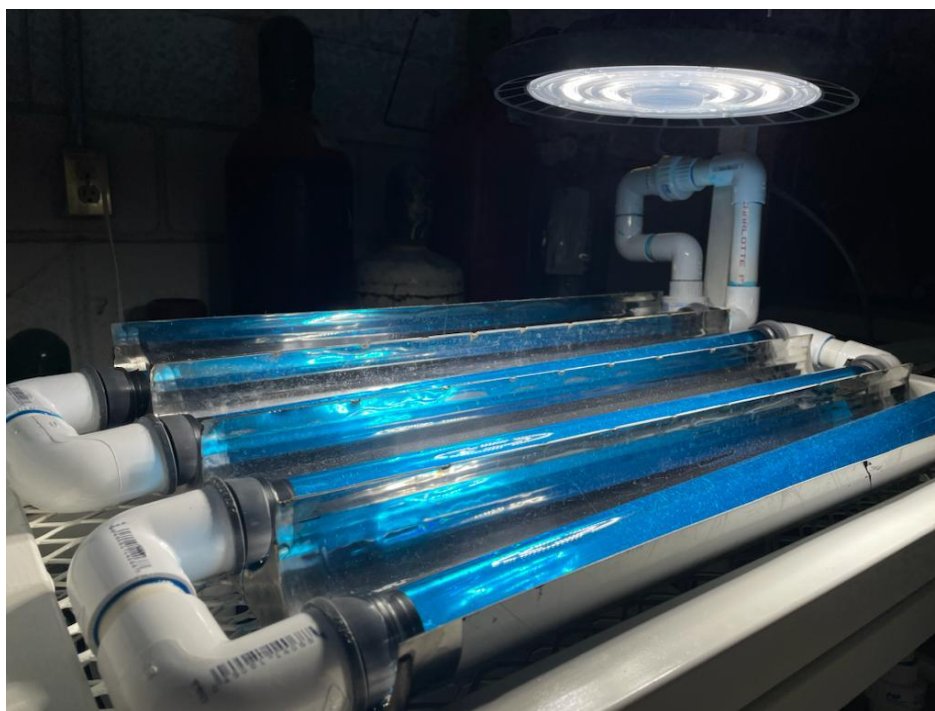


Figura 10. Lámpara LED de 100 W del reactor fotocatalítico CPC.

En la tabla 5 se resumen los parámetros operacionales del reactor fotocatalítico CPC utilizados para la evaluación fotocatalítica en la degradación de contaminantes orgánicos.

En la figura 11 se muestra el reactor fotocatalítico CPC. El número de filtros utilizados durante la reacción en el reactor CPC se determinó utilizando una relación 1:1 similar al reactor tipo batch, 1 filtro por cada 100 ml de solución. La tasa de degradación del contaminante se calculó mediante la ecuación 3, previamente descrita.

Tabla 5. Parámetros experimentales del reactor fotocatalítico CPC

Reactor fotocatalítico CPC	
Número de fotorreactores	4
Área total irradiada (cm ²)	2500
Volumen irradiado (L)	1.8
Volumen de trabajo (L)	10
Flujo volumétrico (LPM)	40
Velocidad del flujo (cm/s)	99.5
Inclinación del reactor	0
Contaminante	MB a 5 ppm
Tiempo de reacción (min)	270 min
Número de filtros	100

El proceso de reciclabilidad de los filtros monolíticos se investigó repitiendo los experimentos de fotodegradación durante tres ciclos. Los filtros se mantuvieron dentro del reactor CPC hasta completar los tres ciclos consecutivos de reacción, sin necesidad de un proceso de secado o lavado adicional.



Figura 11. (a) Reactor fotocatalítico con captadores parabólico compuestos (CPC); (b) Filtros monolíticos de sílice dentro del reactor

2.4 Métodos y equipos de análisis

2.4.1 Espectroscopia de reflectancia difusa (UV-Vis)

El análisis cinético de la fotodegradación y la cuantificación de la concentración en la solución de los contaminantes se realizó mediante espectroscopía UV-Vis, el cual es un proceso basado en la absorción de la radiación

ultravioleta-visible por una molécula. Los electrones que se excitan al absorber la radiación en ciertas frecuencias son los electrones de las moléculas, de manera que, los picos de absorción se pueden correlacionar con los distintos tipos de enlaces presentes del compuesto.

Para determinar la fotodegradación de los contaminantes orgánicos se utilizó un espectrofotómetro UV-Vis Ultravioleta-visible Perkin Elmer modelo Lambda 35. El barrido espectral para el análisis de los contaminantes se detalla en la tabla 6.

Tabla 6. Barrido espectral y pico de máxima absorbancia de los contaminantes evaluados

Contaminante	Concentración (mg/L)	Barrido espectral (nm)	Pico de máxima absorbancia (nm)
MB: Azul de metileno	10	200 - 800	663
ACT: Acetaminofén	5	200 - 400	242
DXT: Dexametasona	5	200 - 400	241

2.4.2 Análisis de carbón orgánico total (TOC)

Para monitorear la mineralización de los contaminantes orgánicos evaluados se utilizó un analizador TOC marca de Shimadzu modelo 5000 para determinar la concentración de carbón orgánico total (TOC) en disolución. Esta técnica permite analizar la cantidad de carbono presente en una muestra líquida y está en función de las especies orgánicas que se encuentren en la solución. Se monitoreó el grado de mineralización de los contaminantes mencionados en la sección 2.3.1 bajo las siguientes condiciones: flujo de entrada de aire de 150 mL/min, presión interna de 200 kPa y un volumen de muestra de 8 mL. Las soluciones analizadas se realizaron utilizando el producto de reacción de cada prueba fotocatalítica. Después de realizar la medición se calculó la cantidad de carbono en la solución con las siguientes ecuaciones:

$$C_m = \frac{A_T * 12 * 100}{Mm_m} \quad \text{Ec. 8}$$

$$C_{total} = \frac{C_m * k}{100} \quad \text{Ec. 9}$$

Donde C_m es la cantidad de carbono de la molécula orgánica, A_T es el número de átomos de carbono de la molécula orgánica, Mm_m es la masa molecular de la molécula orgánica y k es la concentración en porcentaje de la solución preparada.

2.4.3 Espectroscopia de Infrarrojo (FTIR)

La espectroscopía de infrarrojo es una técnica útil para identificar los grupos funcionales presentes en una muestra. Se basa en la excitación de los modos de vibración de las moléculas para la absorción de la radiación infrarroja. Las vibraciones reflejan las características de los grupos de átomos y permite identificar los grupos orgánicos presentes.

Esta técnica se utilizó para determinar los grupos funcionales del producto de reacción en la degradación fotocatalítica de la molécula orgánica de colorante azul de metileno. Teniendo en cuenta que, posterior a una prueba de degradación, el producto de reacción puede conservar trazas de la molécula orgánica, es posible identificar grupos orgánicos de la molécula que permanecen en la solución y correlacionar los resultados obtenidos para determinar el mecanismo de degradación.

El procedimiento se realizó a través de extracciones líquido – líquido al producto de reacción en solución, utilizando acetato de etilo ($\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3$) [CAS: 141-78-6] y sulfato de sodio (Na_2SO_4) [CAS: 77-57-82-6] para la obtención del polvo, tal y como se muestra en la figura 12. El producto resultante se caracterizó utilizando un espectrómetro Thermo Scientific Nicolet 600 en un intervalo de frecuencias de 400 a 4000 cm^{-1} y operando en porcentaje de transmitancia (%T).

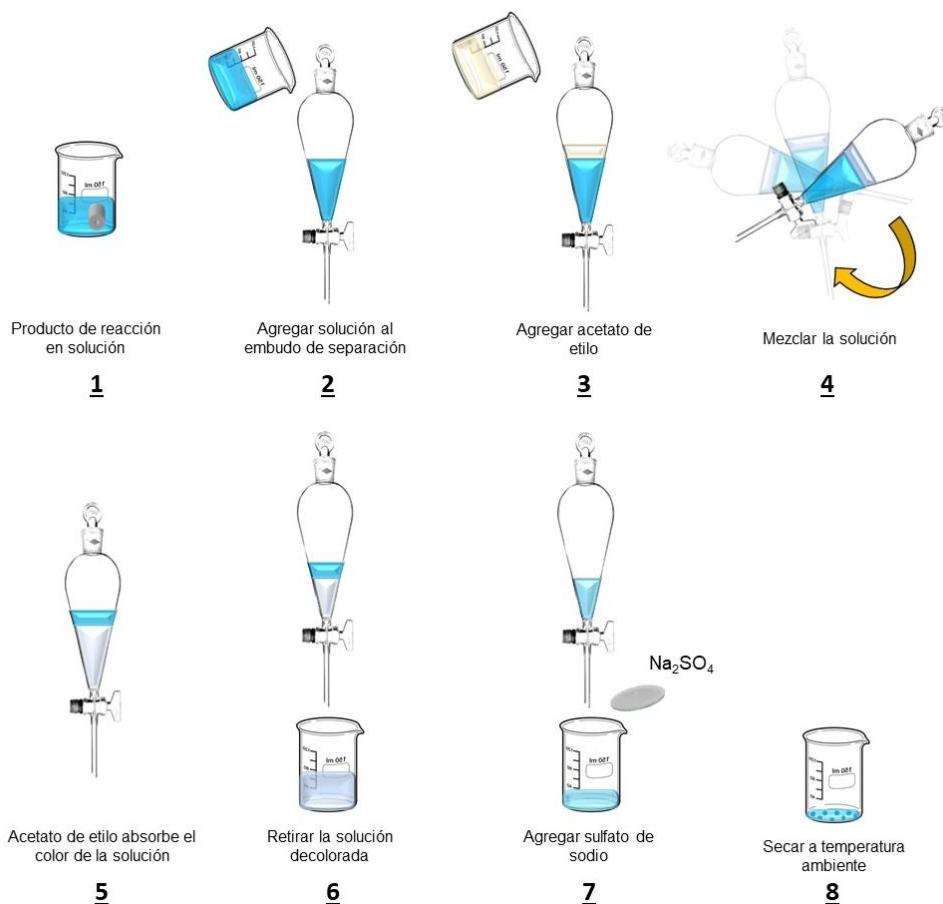


Figura 12. Esquema de extracción líquido-líquido

2.4.4 Cromatografía líquida de alta eficacia (HPLC)

La degradación de los fármacos acetaminofén y dexametasona se siguió por cromatografía de líquidos de alta resolución (HPLC), utilizando un equipo Shimadzu modelo LC-2030C con una columna C18 5 μm (50 X 3.0 mm) conectado a una pre-columna phenomenex C18 y un detector PDA ($\lambda = 264 \text{ nm}$). La técnica consiste en fluir los analitos con la fase móvil hasta la columna, donde son retenidos selectivamente, lo que permite su separación e identificación. La fase móvil para determinar la concentración del acetaminofén fue de metanol-agua (70:30), con un tiempo de retención de 5 min, y un flujo de 0.5 μm , excitados en una longitud de

onda de 246 nm. Mientras que la fase móvil para determinar la concentración de la dexametasona fue de acetonitrilo-agua (50:50), con un tiempo de retención de 3 min, una inyección de flujo de 10 µm y excitados a una longitud de onda de 254 nm.

2.4.5 Determinación de tiempo de vida media y constante de velocidad

Para determinar la eficiencia fotocatalítica de los filtros monolíticos en la degradación de los contaminantes orgánicos se determina el tiempo de vida media, la constante de velocidad y la cinética de reacción utilizando los datos de C/C_0 vs tiempo obtenidos con la técnica UV-Vis (sección 2.4.1), y aplicando el modelo Langmuir-Hinshelwood para una reacción de primer orden.

$$-\frac{dC}{dt} = k'C \quad \text{Ec.10}$$

Donde k' es la constante de descomposición aparente y C es la concentración. Al integrar la ecuación anterior se tiene lo siguiente:

$$\ln C = \ln C_0 - k't \quad \text{Ec. 11}$$

Donde C_0 es la concentración inicial en un tiempo inicial o t_0 , y C es la concentración a n tiempo.

A partir de las ecuaciones 10 y 11, se construye una gráfica con los resultados de $\ln C/C_0$. El valor de la pendiente será k' ; por tanto, se determina así el valor de la velocidad de degradación aparente de cada una de las muestras y, finalmente, para calcular el tiempo de vida media de cada reacción, se sustituye el valor de k' obtenido previamente en la siguiente ecuación:

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{\ln(2)}{k'} \quad \text{Ec. 12}$$

CAPÍTULO 3

RESULTADOS Y DISCUSIONES

En el presente capítulo se detalla el proceso del diseño y construcción del reactor fotocatalítico con captadores parabólico compuestos (CPC). Además, se muestran los resultados obtenidos para determinar los parámetros operacionales del reactor CPC utilizando el TiO_2 P25 en forma de polvo como fotocatalizador, empleando una lámpara LED de luz solar simulada de 100 W. De igual forma, se muestran los resultados de degradación fotocatalítica del colorante azul de metileno a 5 mg/L, utilizando un sistema de filtros monolíticos de base sílice en el reactor fotocatalítico CPC e irradiados con luz solar natural. Por otro lado, se incluyen los resultados obtenidos en el estudio de la exfoliación superficial de los filtros de sílice por el método de hidrotermal, y la posterior síntesis y caracterización de óxidos metálicos ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ y ZnO) de manera in-situ sobre la superficie del filtro monolítico. Para corroborar y determinar las propiedades de los filtros monolíticos preparados, se utilizaron diversas técnicas de caracterización, tales como: difracción de rayos-X (DRX), microscopía electrónica de barrido (SEM), espectroscopía de fotoelectrones de rayos-X (XPS), análisis de fisisorción de nitrógeno (BET) y espectroscopía de ultravioleta-visible (UV-Vis). Posteriormente, todos los filtros preparados fueron evaluados en la degradación fotocatalítica del colorante azul de metileno (MB) a 10 mg/L, y los fármacos acetaminofén (ACT) a 5 mg/L y dexametasona (DXT) a 5 mg/L. Las pruebas se llevaron a cabo utilizando un reactor tipo batch bajo condiciones de agitación mediante una propela. Finalmente, se dio seguimiento a las pruebas de degradación fotocatalítica mediante las técnicas de espectroscopía de reflectancia difusa (UV-Vis), análisis de carbón orgánico total (TOC), espectroscopía de Infrarrojo (FTIR) y cromatografía líquida de alta eficacia (HPLC) para determinar la velocidad de reacción, tiempo de vida media, cinética de reacción y reciclabilidad de los filtros monolíticos.

3.1 Diseño del reactor fotocatalítico de captadores parabólicos compuestos (CPC)

El diseño del reactor fotocatalítico CPC incluye el dibujo, cálculo y fabricación de las piezas que conforman el reactor, así como, la puesta en marcha del reactor fotocatalítico utilizando filtros monolíticos como catalizadores, situados en el interior de los fotorreactores tubulares. El reactor fotocatalítico CPC fue diseñado para asegurar la interacción entre las moléculas del contaminante y el catalizador, tomando en cuenta los aspectos cinéticos de reacción y de reciclabilidad. Por otro lado, el diseño contempla la practicidad y operatividad del reactor permitiendo la modificación de parámetros operacionales, disposición del catalizador y el tipo de irradiación al cual estará sujeto.

Para el desarrollo del proyecto de investigación se realizó un amplio análisis bibliográfico para la elección de materiales y geometrías previamente reportadas, que se tomaron como base para fabricar un nuevo reactor fotocatalítico CPC con características únicas y funcionales.

3.1.1 Fotorreactor

El fotorreactor es la tubería que se encuentra expuesta a la luz solar y por la cual pasa la solución contaminada. Por tal motivo, deberá tener la capacidad de absorber la mayor cantidad de fotones sin deformarse. En este sentido, el diámetro y la elección del material resultan factores decisivos para incrementar la transmitancia en el espectro UV-Vis y una resistencia a la degradación para incrementar la eficiencia en la absorción de fotones.

3.1.1.1 Transmitancia del fotorreactor en el UV-Vis

La elección de un material con alta transmitancia se realizó tomando en cuenta los posibles materiales que cuentan con características inertes a productos químicos, resistencia y buenos difusores de luz UV, bajo contenido de hierro, ya que

éste absorbe radiación ultravioleta, y factores económicos para su viabilidad en su aplicación.

El vidrio es un material con alta transmitancia, con bajo contenido de hierro y económico, que resulta factible para su aplicación en procesos fotocatalíticos. En la figura 13, se muestra la transmitancia de los diferentes vidrios que pueden utilizarse en procesos fotocatalíticos. Siendo el vidrio Pyrex la opción ideal por su alta transmitancia a bajas longitudes de onda respecto a otros materiales y es más económico que el cuarzo.

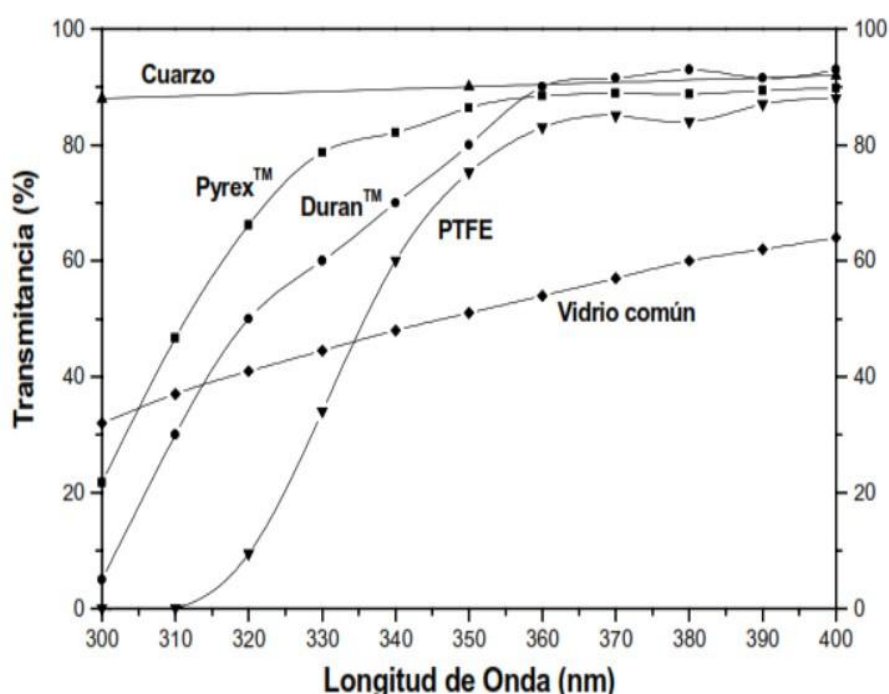


Figura 13. Transmitancia de diferentes materiales de vidrio para reactores fotocatalíticos (Blanco-Gálvez, 2005)

3.1.1.2 Diámetro del fotorreactor

La elección del diámetro del fotorreactor debe garantizar una adecuada distribución y penetración de la iluminación, para que los fotones absorbidos tengan contacto con el catalizador que se encuentra dentro de la solución, dependiendo de la disposición del catalizador, ya sea en forma de polvo, película, pastilla, monolito,

etc., éste influirá en la tasa de absorción de fotones, lo que puede reducir la iluminación debido a la turbiedad que puede ocasionar el catalizador. Se ha reportado que la concentración de 1 g L^{-1} de TiO_2 reduce la iluminación a cero después de 10 mm de trayectoria óptica, por lo que el diámetro tendría que ser superior si se utiliza un catalizador en forma de polvo (Blanco-Gálvez, 2005) (Borges et al., 2015) (Sordo et al., 2010). Diversos autores reportan que los valores óptimos para fotorreactores tubulares se encuentra entre 25 y 50 mm, debido que, diámetros menores conllevan a elevadas pérdidas de carga, y diámetros superiores a 50 mm producirían un exceso de volumen sin iluminar (Ramos et al., 2020) (El-Mekkawi et al., 2016). Para este trabajo de investigación, se tomaron en cuenta los reportes previos, la disposición del catalizador y la practicidad de las conexiones hidráulicas, por lo que se optó por un fotorreactor de 32 mm de diámetro nominal, que corresponde a conexiones hidráulicas comerciales de $1 \frac{1}{4}$ de pulgada.

Con base en la bibliografía, la elección del material del fotorreactor para la construcción del reactor fotocatalítico CPC fue de tubería de vidrio borosilicato con un diámetro de 32 mm y un espesor de 1.4 mm, el cual permitirá que el fotón absorbido penetre en ambas paredes del fotorreactor. Con lo anterior se logrará una buena transmitancia, que beneficiará la eficiencia en la absorción de fotones en procesos fotocatalíticos. En la figura 14, se muestran los fotorreactores fabricados para el reactor fotocatalítico CPC.

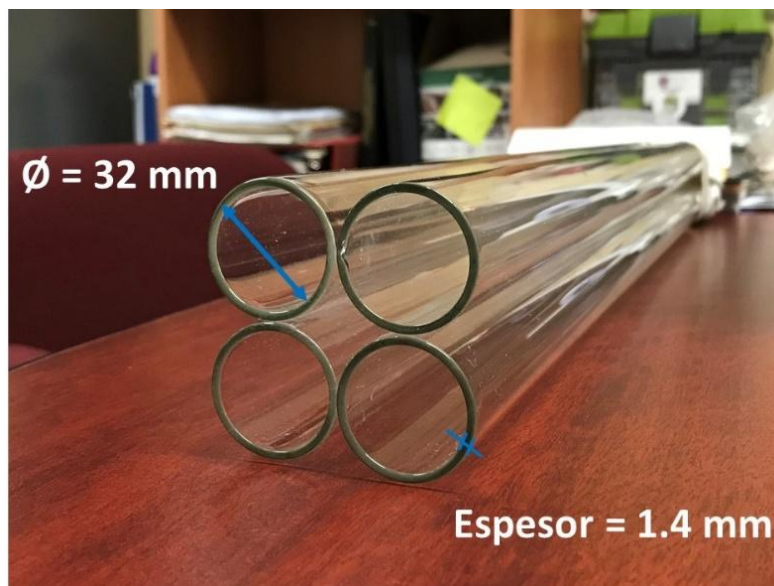


Figura 14. Fotorreactor de borosilicato con un espesor de 1.4 mm, diámetro de 32 mm y 66 cm de largo.

3.1.2 Diseño de los colectores CPC

Los sistemas CPC son captadores estáticos con una superficie reflectante (colectores) en forma de involuta ordinaria alrededor de un fotorreactor tubular, que es la encargada de coleccionar la radiación solar al sistema. Los colectores deben ser capaces de dirigir y reflejar la luz hacia el fotorreactor con el fin de aprovechar la mayor cantidad de fotones que llegan al sistema. Por tal motivo, la elección del material y el diseño de la involuta del colector resultan crucial para obtener una mayor reflexión de la radiación solar y, por lo tanto, una mayor eficiencia fotocatalítica.

3.1.2.1 Reflectancia espectral

La elección del material del colector debe tener una alta durabilidad, resistencia y debe ser un material maleable, para obtener la forma de involuta ordinaria, característica de un sistema CPC para una mayor reflexión de fotones (Rocha, 2016) (Salgado-Tránsito et al., 2015) (Cao et al., 2018). En la figura 15 se

muestra un espectro de reflectancia espectral de diferentes materiales al vacío, de acuerdo con la figura se puede mencionar que, materiales como el oro, cobre, platino y rodio, tienen bajas capacidades de reflectancia a longitudes de onda entre 200 y 500 nm y muy altas capacidades de reflectancia a partir de los 600 nm. Otros materiales como la plata tienen una capacidad de reflectancia cercana al 100% a partir de los 300 nm, sin embargo, a longitudes de onda inferiores que 300 nm la reflectancia es mínima. Por otro lado, el aluminio resulta ser un material con altas capacidades de reflectancia de 200 a 1000 nm., y aunado a su bajo costo, maleabilidad y capacidad de reflectancia, este material resulta ideal para utilizarse como colector del reactor fotocatalítico CPC.

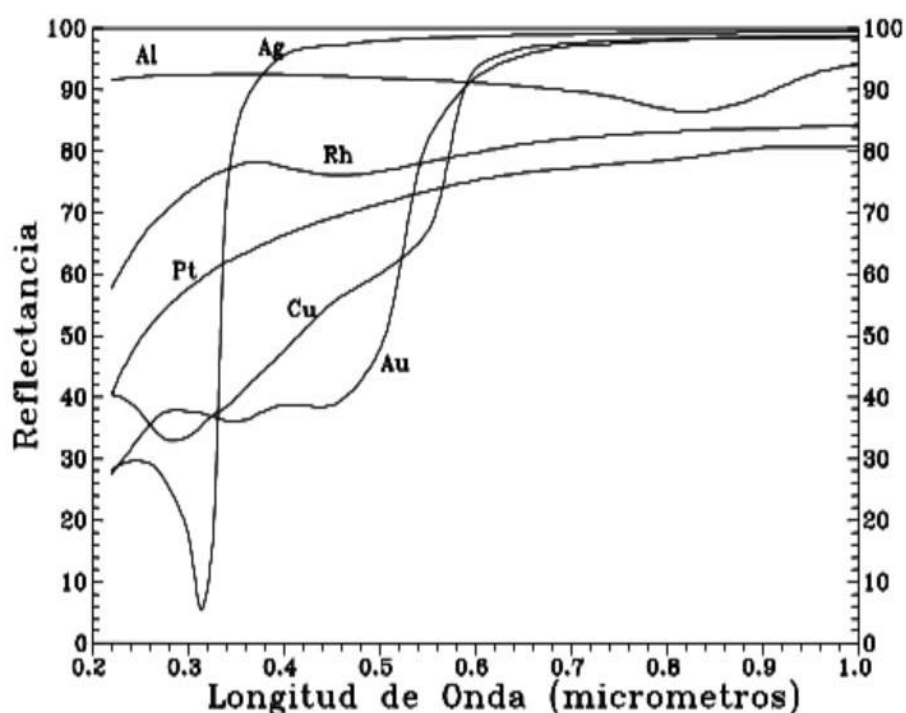


Figura 15. Reflectancia espectral de diferentes metales electrodepositados al vacío (Blanco Gálvez, 2005).

3.1.2.2 Cálculo de involuta ordinaria

La geometría de los colectores CPC suele ser diseñados con un factor de concentración igual a 1 (Martínez-García et al., 2020) (J. A. Colina-Márquez & Marrugo-Negrete, 2012) (Morales et al., 2018) (García-Gil et al., 2019) (J. A. Colina-Márquez & Marrugo-Negrete, 2012). Siendo el factor de concentración el cociente del área de apertura entre el área del receptor. El área de apertura es el área por donde incide la radiación solar hacia el fotorreactor tubular, el área del receptor es el área del fotorreactor que recibe la radiación solar. Para el diseño de los colectores CPC, se determinó el factor de concentración de la radiación que llega a la superficie del colector mediante la siguiente ecuación (Morales et al., 2018):

$$FC = \frac{1}{\sin \theta_a} \quad \text{Ec. 13}$$

Donde FC es el factor de concentración que se utiliza para describir la cantidad concentrada de energía de la luz obtenida por el colector y θ_a es el ángulo de aceptación para el reactor fotocatalítico CPC.

El ángulo de aceptación permite al colector captar tanto luz directa como luz difusa. Siendo la luz directa aquella que incide sobre la superficie sin sufrir desvíos a lo largo de la su trayectoria (sol-tierra), y la luz difusa es aquella que incide sobre la superficie desde todas las direcciones hemisféricas luego de ser reflejada por el entorno (figura 16) (Gurin & Chaer, 2014). Para aplicaciones fotoquímicas, el ángulo de aceptación utilizando varía entre 60 y 90°. Al disminuir el ángulo de aceptación incrementa el factor de concentración dando como resultado un incremento en la captación de radiación difusa y viceversa.

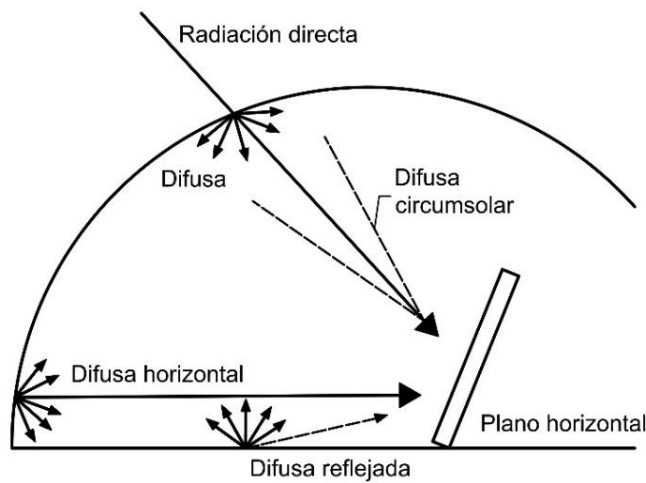


Figura 16. Radiación directa, difusa y reflejada sobre un plano horizontal (Gurin & Chaer, 2014)

Se ha demostrado que los colectores CPC muestran un mayor desempeño en sistemas diseñados con una involuta ordinaria (los puntos B y C son coincidentes, figura 17b) con un ángulo de aceptación de 90° y un $FC = 1$ (factor de concentración), debido que combinan características de sistemas concentradores parabólicos (CCP) y sistemas planos, permitiendo conservar las ventajas de un sistema CCP y un sistema estático. Por otro lado, la geometría del colector en forma de involuta ordinaria con un $FC = 1$, y un ángulo de aceptación de 90° , permite tener una mayor tasa volumétrica de absorción de fotones (LVRPA), un parámetro que está relacionado con la velocidad y cinética de la reacción fotoquímica (Muñoz-Batista et al., 2019) (María Margarita-Guerra, Rodinson Arrieta-Pérez, 2019) (Ramos et al., 2020).

Para el trazo de la involuta, se dibujó un radio del círculo base a un ángulo θ respecto al eje x, obtenido así el punto 1, luego se dibujó una recta tangente al círculo base a partir del punto 1 y de longitud igual al arco $\overline{O1}$, en donde O es el punto de intersección del círculo base con el eje x. Con lo anterior, se obtiene un punto (x, y) que pertenece al lugar geométrico de la involuta del círculo base. Se repitió el

procedimiento anterior hasta cubrir el diámetro del círculo base, y se unieron los puntos (x, y) obtenidos. La figura 17a muestra el trazo de la involuta ordinaria.

La ecuación explícita para un colector CPC con un fotorreactor tubular se puede obtener de la figura 17b, donde un punto reflector genérico S se describe bajo los parámetros del ángulo de aceptación θ_a , comprendidos entre OA y OR (O es el centro del fotorreactor) y ρ es la distancia dada por el segmento RS (tangente al fotorreactor en el punto R) (Blanco Gálvez, 2005).

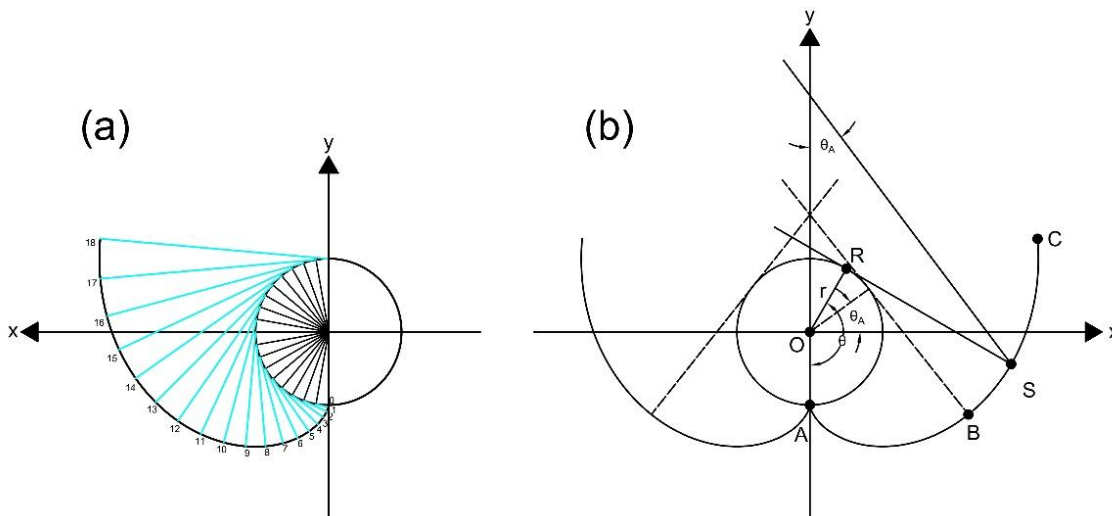


Figura 17. a) Trazo de tangentes que forman la involuta ordinaria, b) Involuta ordinaria del colector CPC con un fotorreactor tubular y un ángulo de aceptación de 90 grados.

La solución matemática para la involuta ordinaria está dada por dos tramos separados; el tramo de la involuta AB , y un tramo exterior de la parte parabólica BC , que se obtienen a partir de las ecuaciones 14 y 15. Tomando como ángulo de aceptación $\theta_a = 90^\circ$, con un factor de concentración igual a 1, los puntos B y C son coincidentes.

$$\rho = r\theta \quad \text{para AB} \quad \text{Ec. 14}$$

$$\rho = r \frac{\theta + \theta_a + \pi - \cos(\theta - \theta_a)}{1 + \sin(\theta - \theta_a)} \quad \text{para } \theta_a + \frac{\pi}{2} \leq |\theta| \leq \frac{3\pi}{2} - \theta_a \quad \text{para BC} \quad \text{Ec. 15}$$

Teniendo el diámetro del fotorreactor de 3.2 cm con un radio (r) = 1.6 cm, visto en la sección 3.1.1.2, se traza la involuta ordinaria. En la figura 18, se muestran las dimensiones del colector CPC, siendo el tramo DF la altura del colector desde la base de la involuta hasta la tangente del fotorreactor, con una distancia de 4.5 cm, la distancia horizontal del punto OD es de 5 cm, con una apertura total del colector de 10 cm a cada extremo de la involuta, y el punto AB de 0.9 cm que es la distancia del fotorreactor a la base de la involuta del colector.

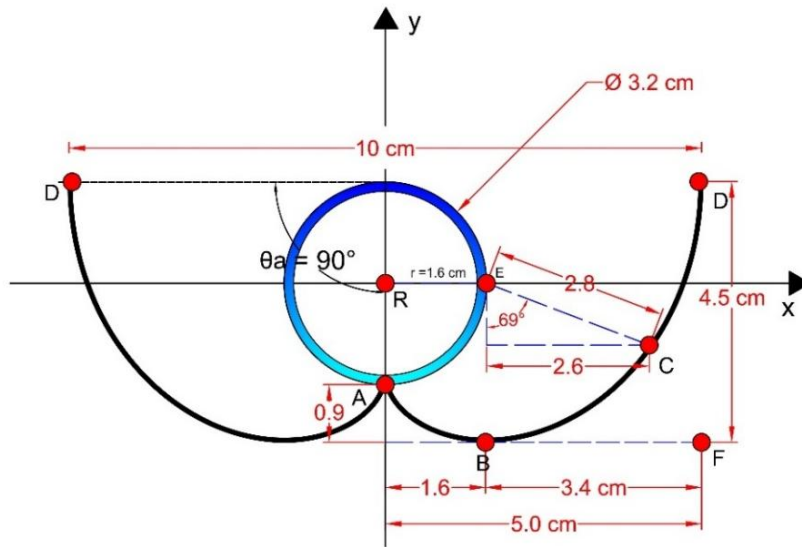


Figura 18. Diseño de la involuta ordinaria del colector CPC.

El colector (superficie reflectante) del reactor fotocatalítico CPC fue diseñado con cuatro módulos, con una longitud de 66 cm cada uno, y un área total irradiada de 2,500 cm². Se emplearon láminas de aluminio acabado espejo, para beneficiar la reflectancia del colector y un de calibre (grosor) del no.20, las cuales se sometieron a un proceso de deformación mediante una roladora doble, para obtener la forma de involuta ordinaria, con un ángulo de aceptación de 90° y un $FC=1$. Cabe

señalar que el calibre de las láminas se eligió tomando en cuenta el mayor grosor posible que una roladora puede deformar, con los requerimientos de la involuta calculada. En la figura 19 se muestra el módulo de la superficie reflectante utilizada para el reactor fotocatalítico CPC.

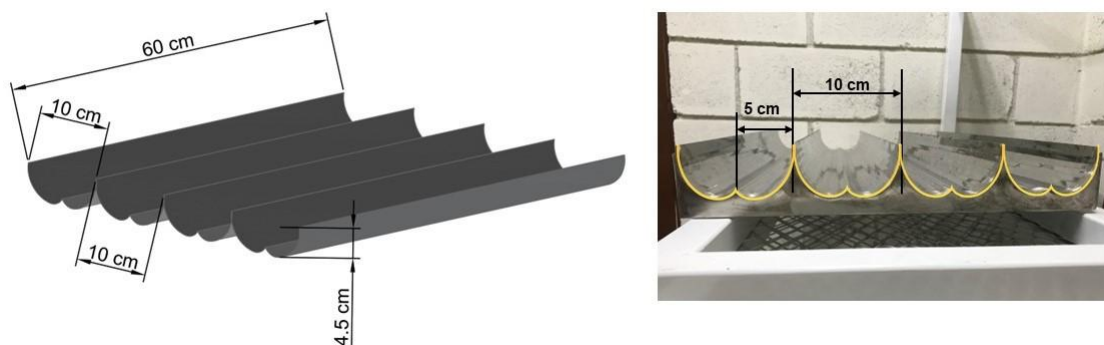


Figura 19. Colector CPC con 4 módulos en forma de involuta ordinaria fabricados con una lámina de aluminio acabado espejo calibre no.20

3.1.3 Base del reactor fotocatalítico CPC

El diseño para la base del reactor fotocatalítico CPC se realizó tomando en cuenta las necesidades de un soporte para los colectores y diseñando una conexión simple pero eficiente para los fotorreactores. A partir de eso, el diseño tomó en cuenta las consideraciones prácticas para poder ser utilizado en espacios abiertos y cerrados, ser de fácil transporte y armado, y ser un reactor compacto.

Los reactores fotocatalíticos CPC son sistemas estáticos que normalmente requieren un área específica para su instalación. Son diseñados con un ángulo de inclinación constante para la absorción de radiación solar. Del mismo modo, necesitan un tanque de almacenamiento fijo para su funcionamiento. Por tal motivo, las características del reactor fotocatalítico CPC propuesto se destacan por permitir modificar o variar cada una de las características antes mencionadas, a elección del usuario. El reactor fotocatalítico CPC se basa en su sistema modular que facilita la instalación y el traslado para poder ser utilizado en cualquier área asignada, además

que permite la adaptación de aditamentos para incorporar características funcionales.

La estructura principal del reactor comprende una serie de PTR de 1" desarmables, utilizando piezas tipo machos y hembras que facilita la instalación al conectarse entre ellas, sin necesidad de un sistema adicional para fijar las piezas. El proceso para el armado de la base del reactor se describe de manera ilustrativa a continuación:

1.- Base perimetral del reactor. Comprende cuatro postes perimetrales, en los cuales se adapta una serie de piezas longitudinales para conectar cada uno de los postes y tener una pieza sólida (figura 20).

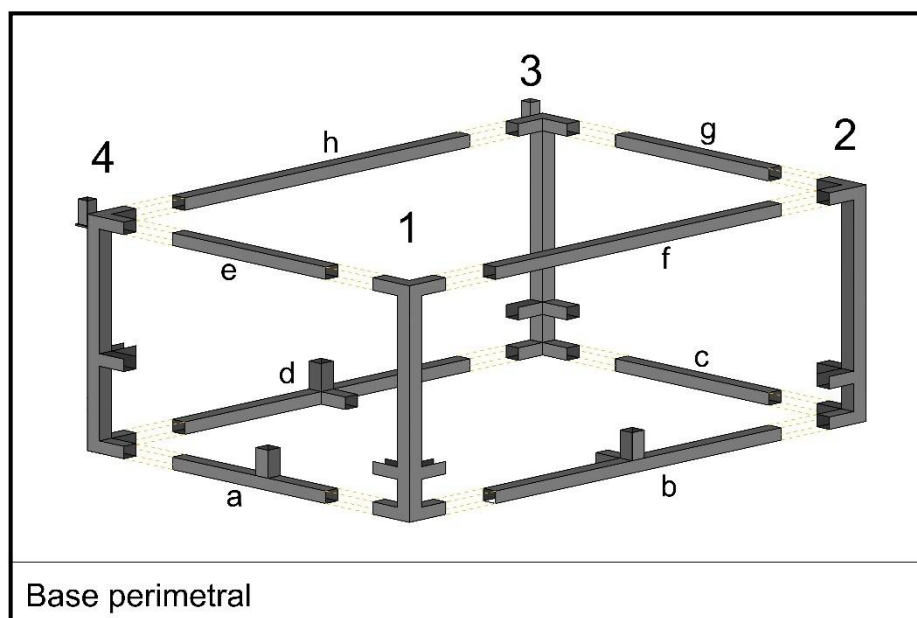


Figura 20. Base perimetral del reactor fotocatalítico CPC por partes

2.- Descansos inferiores. Son las piezas que dan nivel al soporte del tanque de almacenamiento y el escalón para la colocación de la bomba periférica (figura 21-26).

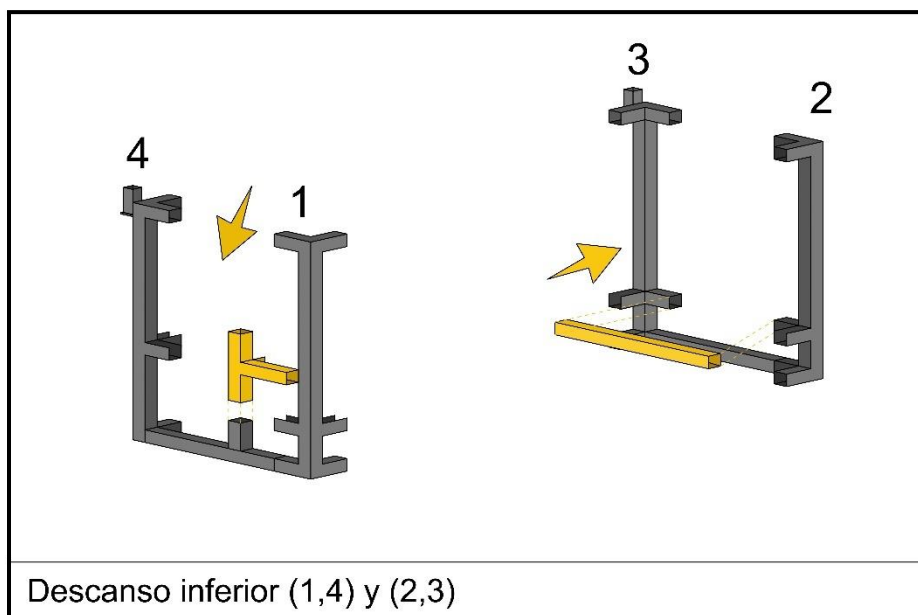


Figura 21. Descanso inferior (1,4) y (2,3) de la base inferior del reactor fotocatalítico CPC

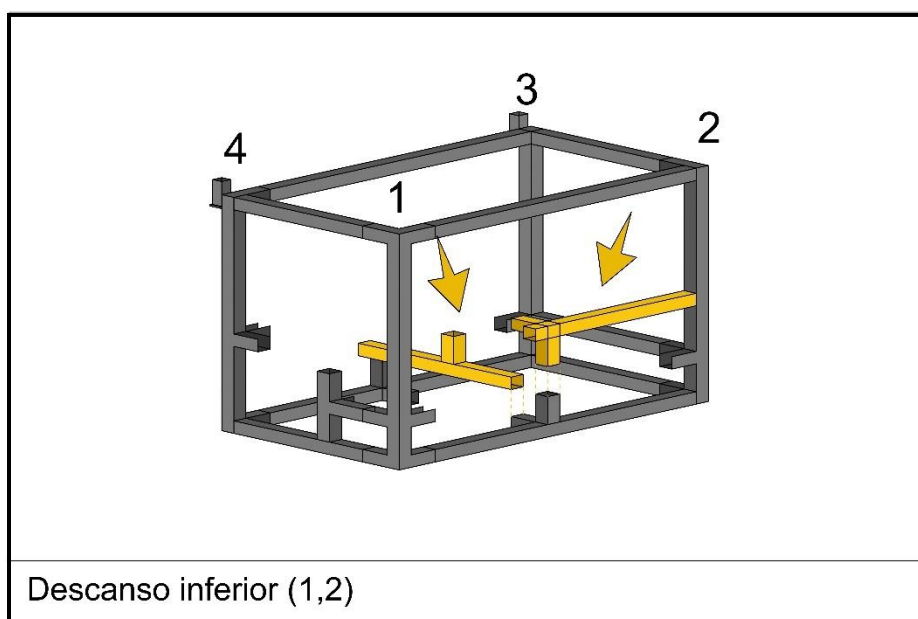


Figura 22. Descanso inferior (1,2) de la base inferior del reactor fotocatalítico CPC

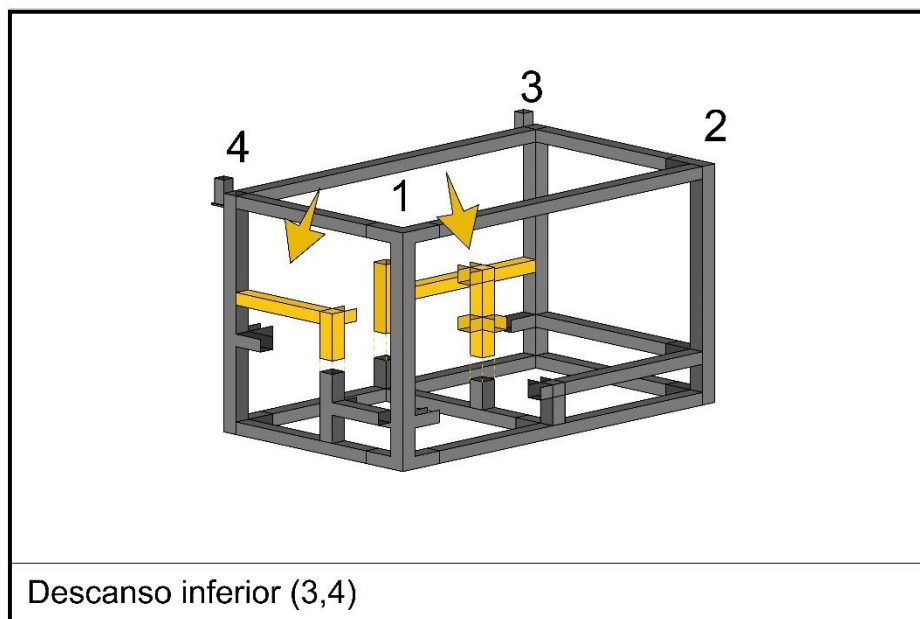


Figura 23. Descanso inferior (3,4) de la base inferior del reactor fotocatalítico CPC

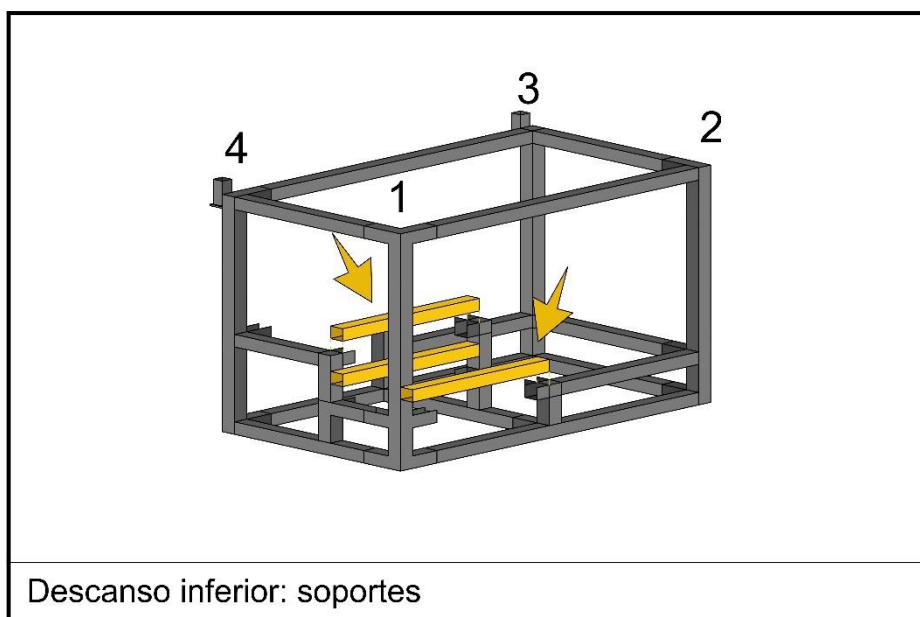


Figura 24. Soportes de la base inferior del reactor fotocatalítico CPC

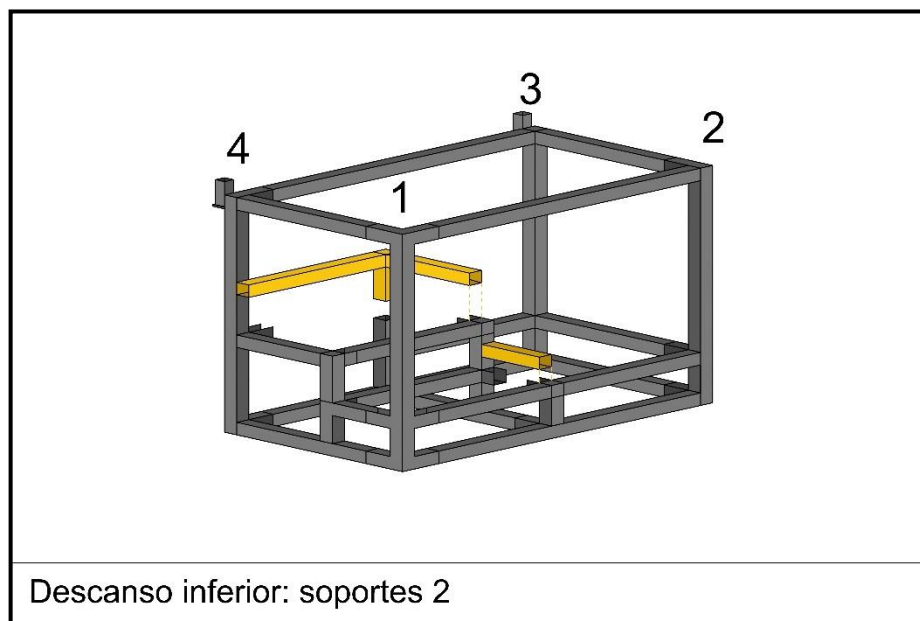


Figura 25. Soportes superiores de la base inferior del reactor fotocatalítico CPC

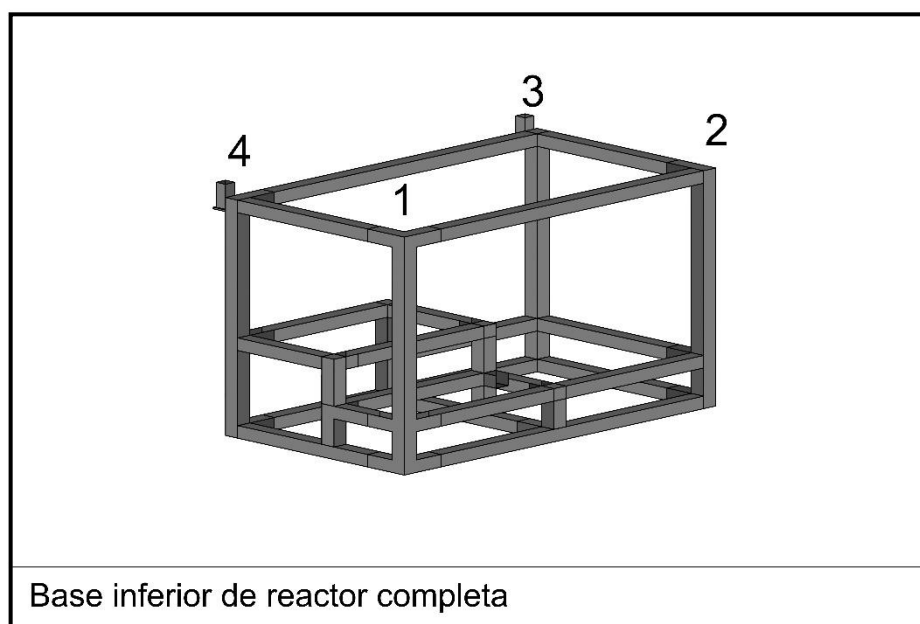


Figura 26. Base inferior del reactor fotocatalítico CPC

3.- Cama de inclinación variable. La cama de inclinación está fabricada de PTR de 1", al igual que la base inferior del reactor; sin embargo, cuenta con una malla de acero galvanizado soldada que permite sostener la superficie reflectante (colectores), sin necesidad de fijarla por otro medio (figura 27)

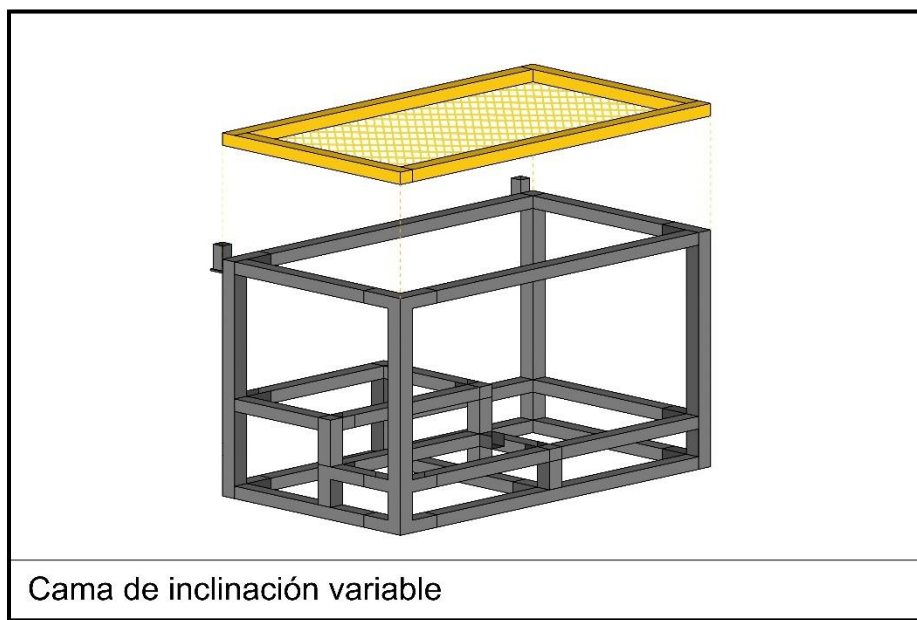


Figura 27. Cama de inclinación variable del reactor fotocatalítico CPC

4.- Dispositivo de ajuste de inclinación. El sistema de ajuste contempla una barra de ajuste anclada al PTR de la base inferior y, mediante orificios previamente establecidos que aseguró el mecanismo de sujeción, es posible variar la inclinación de la cama que sujeta a los colectores, mientras que las bisagras sujetan la base inferior del reactor con la cama de inclinación (figura 28).

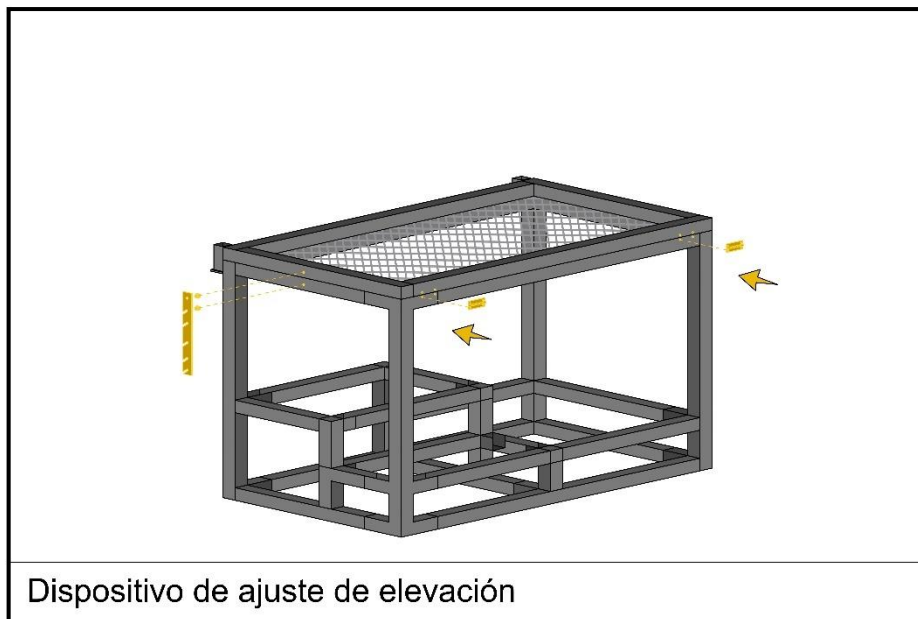


Figura 28. Dispositivos de ajuste de elevación del reactor fotocatalítico CPC

5. Colectores. La superficie reflectante de aluminio galvanizado calibre 20, de 60 x 40 cm es colocada sobre la cama de inclinación variable (figura 29).

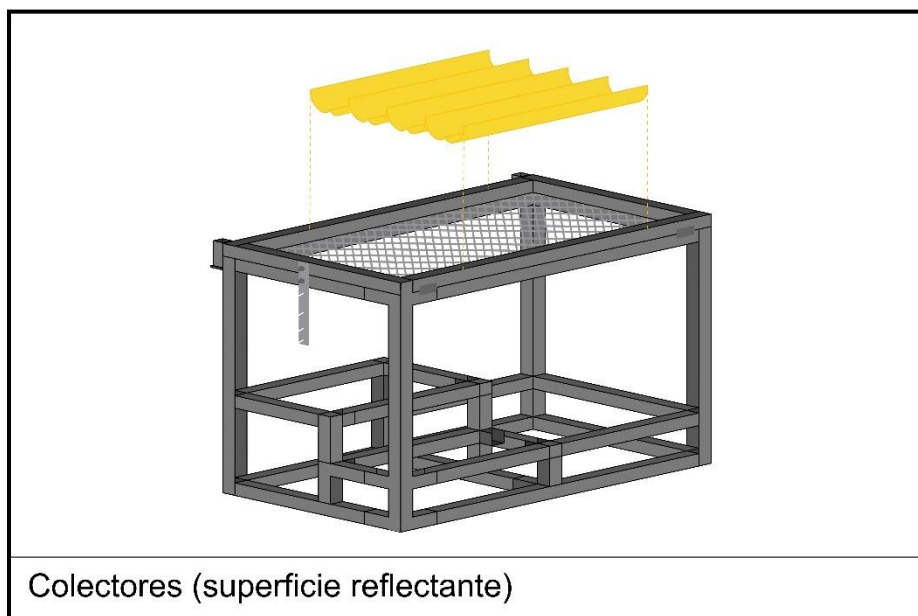


Figura 29. Colectores del reactor fotocatalítico CPC

6. Módulo para radiación simulada. El módulo está diseñado mediante dos postes de conexión hembra que se adaptan a la pieza centrar de conexión tipo macho, la cual permite enganchar una lámpara en la parte central (figura 30).

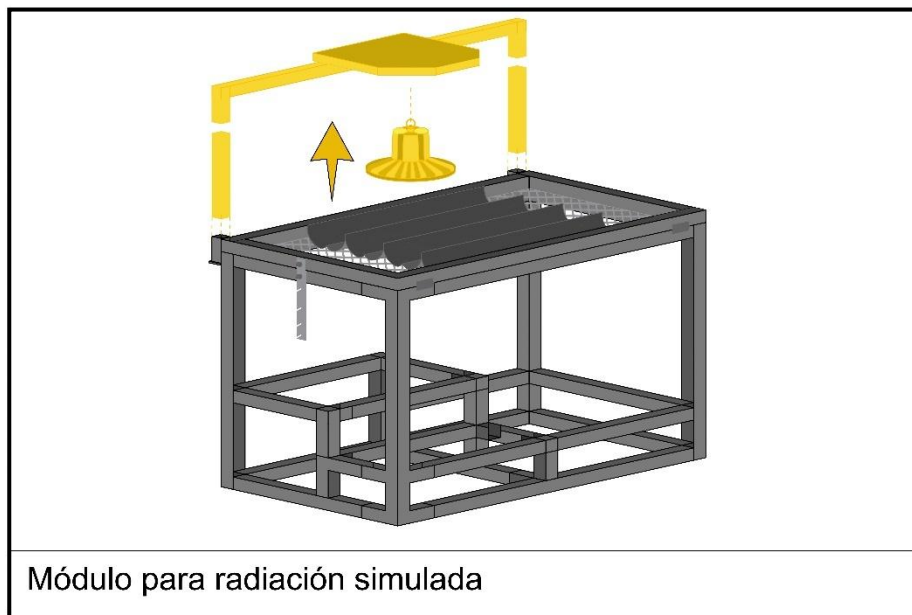


Figura 30. Módulo de radiación del reactor fotocatalítico CPC

7. Placas soporte. Dos placas de acrílico con un diámetro de media pulgada, fijadas a la base inferior del reactor mediante un sistema de tuercas en el perímetro de las placas, lo que permitirá colocar la bomba periférica y el tanque de almacenamiento (figura 31).

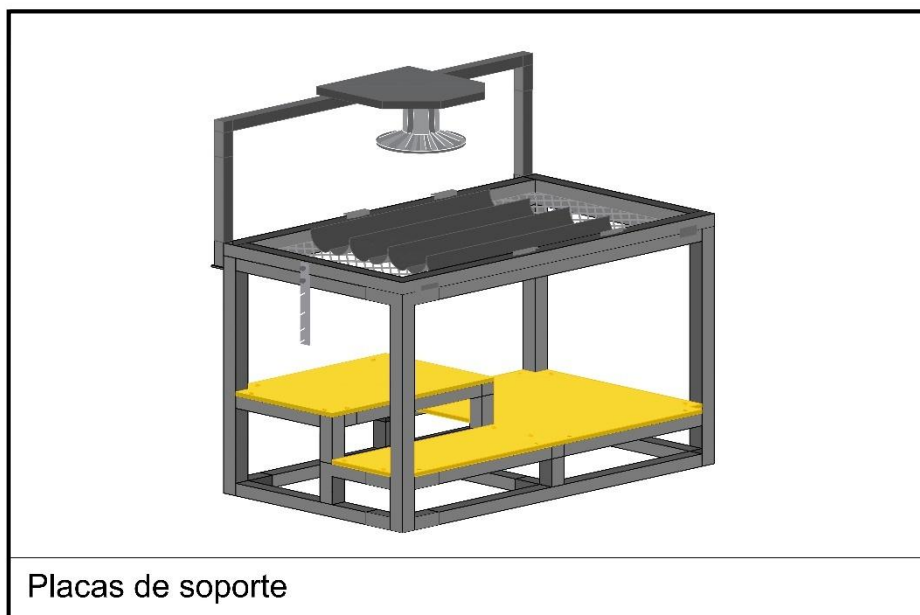


Figura 31. Placas de soporte de la parte inferior del reactor fotocatalítico CPC

8. Sistema de desplazamiento. El sistema fue diseñado a partir de cuatro ruedas de placa plana de 1 ½" y atornilladas a la base inferior del reactor (figura 32).



Figura 32. Sistema de desplazamiento del reactor fotocatalítico CPC

3.1.4 Tubería de conexión del reactor fotocatalítico CPC

Para realizar la conexión entre el tanque de almacenamiento, la bomba periférica y los fotorreactores, se decidió como prioridad que conservara la característica modular de la base del reactor, la cual contempla el remover, modificar y adaptar fácilmente las piezas. Por tal motivo se decidió utilizar tubería PVC de 1 y $\frac{3}{4}$ " por su bajo costo y adaptabilidad para utilizarse como tubería de conexión.

Se hizo uso de tubería de conexión universal para poder dividir el ramal de tubería por secciones, lo cual facilita la instalación, el traslado y el lavado de las piezas. Además, para el llenado del tanque de almacenamiento, a la toma de muestras y desagüe del reactor se adaptaron llaves de nariz en las salidas del tanque de almacenamiento y, previo al ingreso del tanque de almacenamiento, en donde el flujo de agua logra dar una vuelta por el circuito de tubería. Por último, se instalaron llaves de paso posterior a la salida del tanque de almacenamiento y previo al ingreso del flujo al tanque de almacenamiento, lo cual permitirá detener el flujo para la limpieza al momento del desagüe.

En la figura 33 se muestra el diseño del reactor fotocatalítico CPC en una vista lateral y frontal que señala cada una de las partes que lo componen. De igual manera se señalan las secciones de la tubería, las cuales se encuentran conectadas mediante entradas universales que permiten la instalación de forma rápida y sencilla. El *bloque no.1*, indicado de color rosa, está conformado por la tubería de salida del tanque de almacenamiento, la llave de descarga y toma de muestras, y la conexión con la bomba periférica. El *bloque no. 2*, señalado de color azul, lo conforma la tubería de salida de la bomba periférica hacia los fotorreactores. El *bloque no.3*, que se encuentra de color rojo, conecta con el fotorreactor de salida y comienza la tubería de recirculación hacia el tanque, bajando por la parte trasera de reactor. Por último, el *bloque no.4*, encerrado en el cuadro de color verde, es la sección de recirculación previa al reingreso al tanque de almacenamiento,

conectada mediante una válvula de control. A continuación, se enlistan las partes del reactor fotocatalítico CPC:

1. Estructura principal (base inferior del reactor).
2. Cama de inclinación variable.
3. Bisagras.
4. Mecanismos de unión desarmable.
5. Mecanismos de unión sujeción.
6. Barra de ajuste.
7. Tanque de almacenamiento.
8. Sistema de conexión de tubería PVC.
9. Llave de descarga y toma de muestras.
10. Válvula de control.
11. Conexión universal.
12. Tubería de recirculación.
13. Módulo de radiación simulada.
14. Lámpara LED.
15. Sistema de desplazamiento.
16. Orificio de entrada/llenado del tanque.

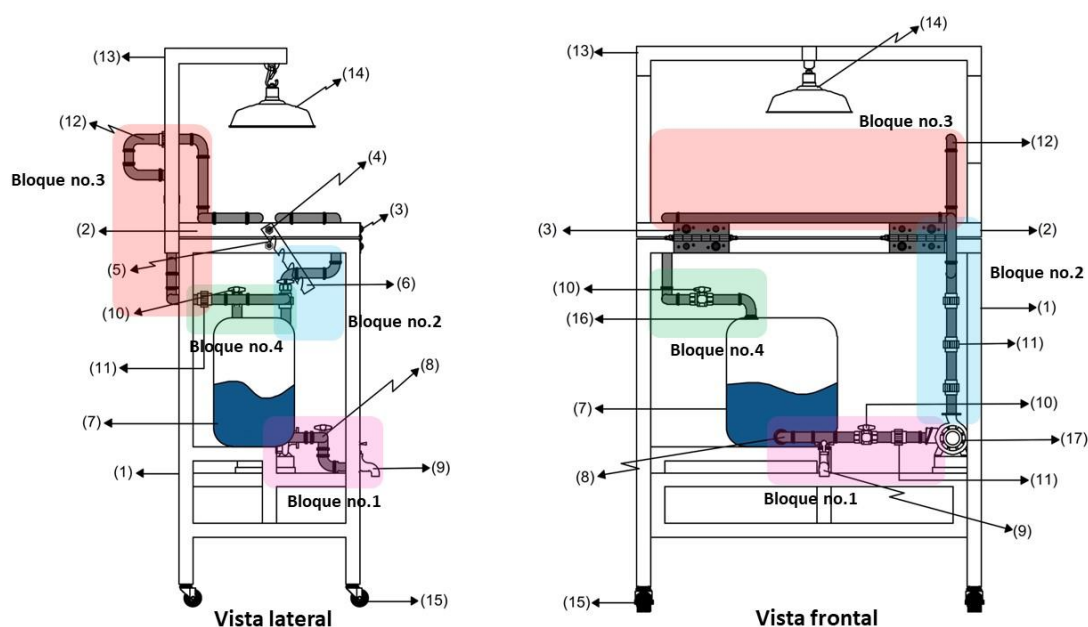


Figura 33. Vista frontal y lateral del reactor fotocatalítico CPC mostrando la conexión de tubería y los bloques formados.

3.1.4.1 Conexión desmontable: fotorreactor-tubería PVC

Para asegurar que el reactor fotocatalítico CPC mantenga como característica modular el desmontaje y adaptación de los componentes acorde con las necesidades del usuario, tal y como se mencionó en la sección 3.1.3, la conexión entre la tubería de PVC que conecta el tanque de almacenamiento y la bomba periférica con los fotorreactores de vidrio borosilicato resulta de una pieza clave en el diseño del reactor. Para lograr la conexión entre la tubería de PVC y la tubería de vidrio, sin comprometer la durabilidad de los materiales y manteniendo la hermeticidad del sistema, se optó por una unión a través de chupones de PVC flexibles de 2" de la marca Cofres. Los chupones embonan con la tubería de vidrio (fotorreactores) lo cual permite desmontar la tubería de manera rápida y sencilla. Además, se utilizó cinta de vinilo para asegurar la hermeticidad del sistema. Mientras que, el otro extremo se pegó de manera permanente a la tubería de PVC utilizando silicón industrial. La imagen de la figura 34 muestra los chupones de plástico flexible utilizados para conectar los fotorreactores con la tubería de PVC y cómo se conectaron cada uno con los fotorreactores.



Figura 34. Conexión desmontable entre la tubería de PVC y fotorreactores de vidrio borosilicato utilizando chupones flexibles de PVC.

3.1.5 Ángulo de inclinación del reactor fotocatalítico CPC

Los reactores fotocatalíticos CPC, son sistemas estáticos donde el rendimiento obtenido depende del ángulo de inclinación para la absorción de radiación solar. Es por ello que la Planta Solar de Almería (PSA) realizó un análisis del ángulo de inclinación óptimo para lograr el rendimiento máximo de absorción de luz, ya que, si bien, la captación solar se maximiza cuando el ángulo de inclinación con respecto al suelo tiene valores próximos a la latitud de la zona donde se realiza la degradación fotocatalítica, el rendimiento máximo se obtiene con un ángulo de 37°, en comparación con un ángulo de 60° y una placa horizontal (Malato et al., 2016) (García-Gil et al., 2019).

En la investigación realizada en este proyecto, para la construcción del reactor fotocatalítico CPC, se empleó un sistema de barra ajustable de 0, 15, 45 y 60°, mediante un sistema de bisagras ancladas sobre PTR de acero de 1 ½" que se sujeta a la estructura principal de la base del reactor. En la figura 35a, se muestra la barra sujeta al soporte principal de la base del reactor que es la encargada de determinar el grado de inclinación sobre el eje y, que tendrá el reactor fotocatalítico CPC.

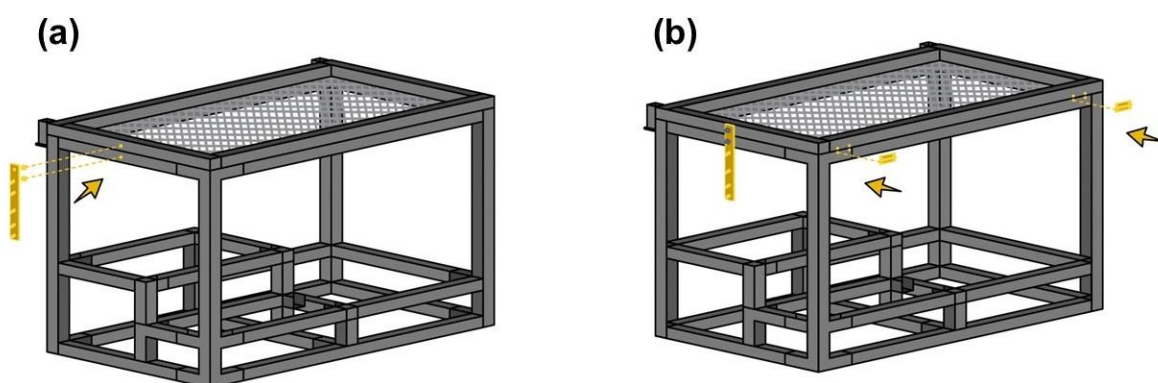


Figura 35. Diseño de sistema de inclinación variable donde (a) muestra la barra anclada sobre la base del reactor, (b) indica la colocación de las bisagras que le otorgan movimiento al PTR.

En la figura 35b se muestran las bisagras encargadas de otorgar el movimiento flexible a la estructura de PTR. El sistema de inclinación variable permite analizar la influencia del ángulo de incidencia sobre la absorción de luz solar natural y simulada.

Por otro lado, en la figura 36 se muestran fotografías del sistema de inclinación variable del reactor fotocatalítico CPC. En éstas se puede observar el anclaje mediante tornillos de rosca que sujetan a la barra que determina el ángulo de inclinación. El tornillo superior se encuentra de manera fija, para soportar el peso de la base del reactor, mientras que el tornillo inferior se ajusta mediante una tuerca a los espacios previamente delimitados, que marcan los diferentes tipos de ángulos de inclinación.

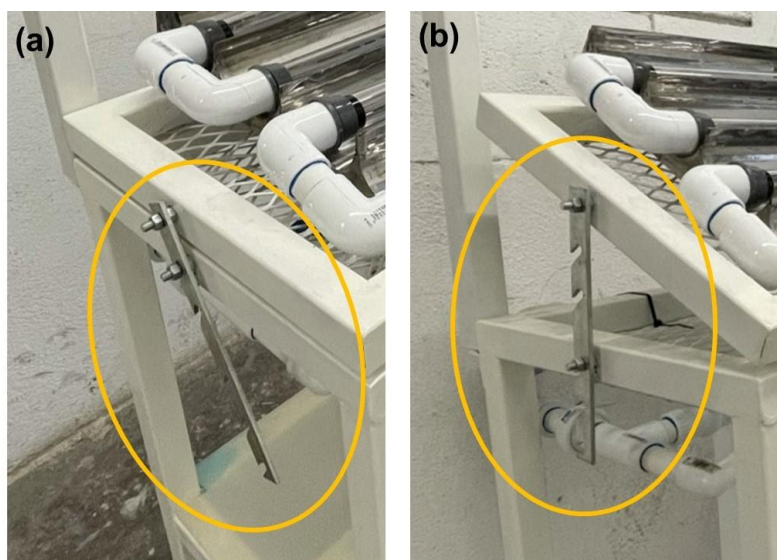


Figura 36. Anclaje del sistema de inclinación con ángulos de inclinación variable, donde (a) ángulo cero, (b) ángulo a 45°.

3.1.6 Irradiación

Los sistemas fotocatalíticos a escala de laboratorio se caracterizan por funcionar utilizando un sistema de irradiación simulada mediante lámparas, ya sea LED, Xenón, halógena, etc., colocadas sobre la solución contaminada o inmersa en ella. Mientras que los sistemas fotocatalíticos a escala semi-piloto son diseñados

para el aprovechamiento de la luz solar natural. Para este proyecto, el diseño del reactor fotocatalítico CPC se realizó contemplando el uso del reactor bajo condiciones de irradiación natural y simulada. Esto con el fin de aprovechar al máximo la luz solar natural y, al mismo tiempo, contar con la posibilidad de usar el reactor en espacios cerrados.

3.1.6.1 Módulo para radiación simulada

Para implementar el uso de un sistema fotocatalítico que pudiese funcionar bajo irradiación natural o simulada, a elección de usuario, fue necesario diseñar un módulo adaptable, que fuese parte de la base del reactor y que no interviniera con las conexiones en la tubería del circuito: tanque de almacenamiento– fotorreactor. Por tal motivo se diseñó un sistema de dos PTR huecos (piezas hembra), como soporte principal, adaptados a dos PTR (piezas macho) soldados a la base del reactor, los cuales se encuentran en la parte posterior. Sobre los soportes huecos, una tercera pieza (pieza macho), se adapta y encaja sobre las piezas anteriores para complementar el módulo de radiación simulada, el cual cuenta con una placa en el centro y sobre ella un anillo en la parte central, que permite enganchar una lámpara para utilizar el reactor mediante la radiación de una lámpara que simula la radiación solar (figura 37).

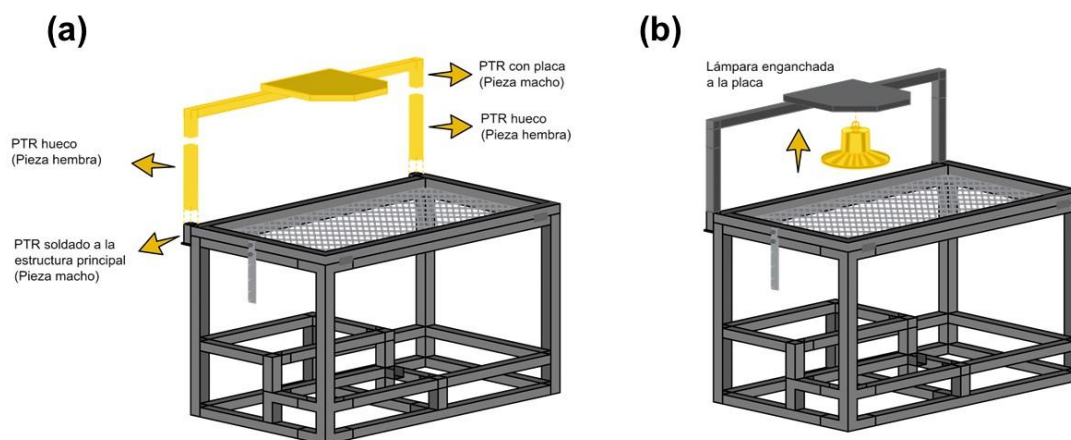


Figura 37. Módulo adaptable conformado por: (a) piezas desmontables de PTR; (b) lámpara que simula la radiación solar.

3.1.6.1.1 Ángulo de apertura

Para la iluminación mediante luz solar simulada es importante determinar el ángulo de apertura de la luminaria que garantice la incidencia completa en los colectores y fotorreactores. En la sección 3.1.2.2 y 3.1.6.1 se definió el área de los colectores y la altura en la cual estará colocada la lámpara led, respectivamente. De manera que, el ángulo de apertura necesario se obtiene a partir de la siguiente ecuación:

$$\alpha = 2 \times \tan^{-1} \frac{a/2}{b} \quad \text{Ec. 16}$$

Donde α es el ángulo de apertura de la lámpara, a es el ancho de espacio a iluminar y b es la altura en la que se encuentra el punto de luz. Tomando en cuenta la altura preestablecida y el ancho de superficie reflectante tenemos lo siguiente:

$$\alpha = 2 \times \tan^{-1} \frac{60 \text{ cm}/2}{35 \text{ cm}}$$

$$\alpha = 89^\circ$$

Para la simulación solar se eligió una lámpara tipo LED de 100 W, 10,000 lúmenes y 6500 k, la cual cuenta con un ángulo de apertura de 90° de la marca TecnoLite. Esta lámpara está colocada a una distancia de 35 cm de los fotorreactores y anclada a un módulo desmontable de PTR de $1 \frac{1}{2}$ ", lo cual permite retirar el módulo en caso de utilizar radiación solar natural. En la figura 38 se muestra la lámpara LED colocada sobre el módulo del reactor fotocatalítico CPC.

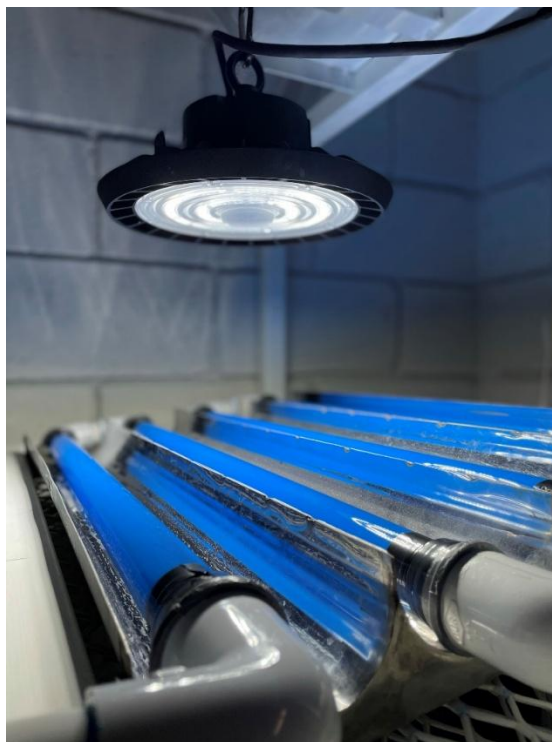


Figura 38. Lámpara LED para la irradiación simulada del reactor fotocatalítico CPC

3.1.7 Flujo volumétrico

El reactor fotocatalítico CPC se diseñó con el fin de poder utilizar fotocatalizadores en su forma tradicional (polvo); sin embargo, también se optó por aprovechar las características constructivas y geométricas del reactor para ampliar las opciones de utilizar diversos tipos de fotocatalizadores inmovilizados en diversos sustratos a elección del usuario. Para que un fotocatalizador tenga buena eficiencia fotocatalítica dentro del reactor fotocatalítico CPC es importante tener en cuenta la disolución del material, el contacto con la solución contaminada, la absorción del material, la intensidad de irradiación y la reciclabilidad (Janczarek & Kowalska, 2021) (Puma & Yue, 1998) (Torimoto et al., 2004) (Calza et al., 2020) (Sorathiya et al., 2016). Se ha reportado que al utilizar un fotocatalizador en forma de polvo en un reactor CPC éste se ve favorecido por un flujo ligeramente turbulento, dado que evita la precipitación del polvo, produciendo un mayor contacto entre el catalizador

y el contaminante (Janczarek & Kowalska, 2021). De igual forma, la inmovilización del material sobre un sustrato se ve beneficiada por un flujo ligeramente turbulento al tener un flujo que permita un contacto entre el catalizador y el contaminante, al momento de ser irradiado. Con ello, puede haber un aumento en la cantidad del catalizador dentro del sistema fotocatalítico CPC, permitiendo absorber una mayor cantidad de fotones incidentes en el reactor e incrementando la tasa volumétrica local de absorción de fotones (María Margarita-Guerra, Rodinson Arrieta-Pérez, 2019) (Mohamed & Abu-Dief, 2018).

Para determinar el flujo volumétrico dentro del sistema fotocatalítico CPC se tomaron en cuenta las consideraciones reportadas por diversos autores, con sistemas similares. Para efectos de diseño, en la ecuación 17 se desglosa el cálculo de la velocidad de flujo considerando una bomba periférica de ½ Hp y 30 LPM.

$$Q = v \cdot A \quad \text{Ec.17}$$

$$v = \frac{30 \text{ l/m}}{6.6966 \times 10^{-4} \text{ m}^2}$$

$$v = \frac{5 \times 10^{-4} \text{ m}^3/\text{s}}{6.6966 \times 10^{-4} \text{ m}^2}$$

$$v = 0.7466 \text{ m/s}$$

Donde Q es el caudal proporcionado por la bomba periférica, v es la velocidad del fluido y A es el área del fotorreactor multiplicado por los 4 módulos considerados en el diseño del reactor. Por otro lado, con la velocidad del flujo obtenida se determinó el tipo de flujo mediante la ecuación 18:

$$\mathbb{R} = \frac{\rho \cdot v \cdot D}{\mu} \quad \text{Ec.18}$$

$$\mathbb{R} = \frac{997 \text{ kg/m}^3 \cdot 0.7466 \text{ m/s} \cdot 0.0292 \text{ m}}{10.03 \times 10^{-4} \text{ kg/(m} \cdot \text{s)}}$$

$$\mathbb{R} = 21,670.30$$

Donde ρ es la densidad de fluido, v es la velocidad del fluido previamente calculada, D es el diámetro interno de la tubería, y μ es la viscosidad del fluido. La ecuación anterior nos permite conocer el número de Reynolds, donde un valor menor a 2,000 indica un flujo laminar y un valor mayor a 4,000 un flujo turbulento. Considerando lo anterior, nos aseguramos de tener un flujo turbulento dentro del reactor CPC.

Por último, se calculó el tiempo de residencia del fluido, obtenido a partir de la ecuación 19:

$$T_{rh} = V/Q \quad \text{Ec. 19}$$

$$T_{rh} = \frac{0.007 \text{ m}^3}{6.6966 \times 10^{-4} \text{ m}^3/\text{s}}$$

$$T_{rh} = 21 \text{ s}$$

Considerando lo anterior, se define el uso de una bomba periférica comercial marca Munich de bajo consumo energético con una potencia de ½ HP y un caudal de 30 LPM.

3.1.8 Volumen de trabajo

La disposición de la solución contaminada se realiza a través del llenado de un tanque de almacenamiento que alimenta el reactor fotocatalítico CPC a través de la bomba periférica conectada al tanque. El volumen del tanque de almacenamiento responde a la necesidad del volumen del fotorreactor que se encuentra expuesto a la irradiación, además, a la tubería conectada al circuito entre el tanque, la bomba periférica, los fotorreactores y su reingreso al tanque de almacenamiento.

Para el cálculo de volumen de cada fotorreactor éste se obtuvo a partir de la ecuación 20:

$$v = \pi * r^2 * h$$

Ec. 20

$$v = \pi * (1.6 \text{ cm})^2 * 66 \text{ cm}$$

$$v = 530.8 \text{ cm}^3$$

$$v = 530.8 \text{ cm}^3 * 4 \text{ fotorreactores} = 2,123.21 \text{ cm}^3$$

$$v = \frac{0.001 \text{ L}}{1 \text{ cm}^3} * 2,123.21 \text{ cm}^3 = 2.12 \text{ litros}$$

Donde v es el volumen del fotorreactor, r es el radio del fotorreactor y h es la altura del fotorreactor. Con la ecuación anterior nos permite determinar el volumen de cada fotorreactor. Al tener 4 fotorreactores en el reactor fotocatalítico CPC obtenemos un volumen total de $2,123.21 \text{ cm}^3$, equivalente a 2.12 litros.

Mientras tanto el volumen de agua que necesita el reactor para alimentar la tubería del reactor fotocatalítico CPC y completar el circuito se define bajo la ecuación

20:

$$v = \pi * (1.6 \text{ cm})^2 * 355.4 \text{ cm}$$

$$v = 2,858.29 \text{ cm}^3$$

$$v = \frac{0.001 \text{ L}}{1 \text{ cm}^3} * 2,858.29 \text{ cm}^3 = 2.85 \text{ litros}$$

En donde h es el largo de la tubería de PVC indispensable para las conexiones necesarias para el reactor fotocatalítico CPC. En la figura 39 se muestran la tubería de PVC que completan el circuito de las conexiones del reactor fotocatalítico CPC.

Considerando lo anterior, los litros de agua necesarios para asegurar el flujo de agua a través de los fotorreactores y del circuito del sistema CPC es necesario un volumen mínimo de 5 litros. Para el funcionamiento del reactor fotocatalítico se optó por un tanque de almacenamiento de 20 L de capacidad, y se estableció para las pruebas fotocatalíticas un volumen de trabajo de 10 L.

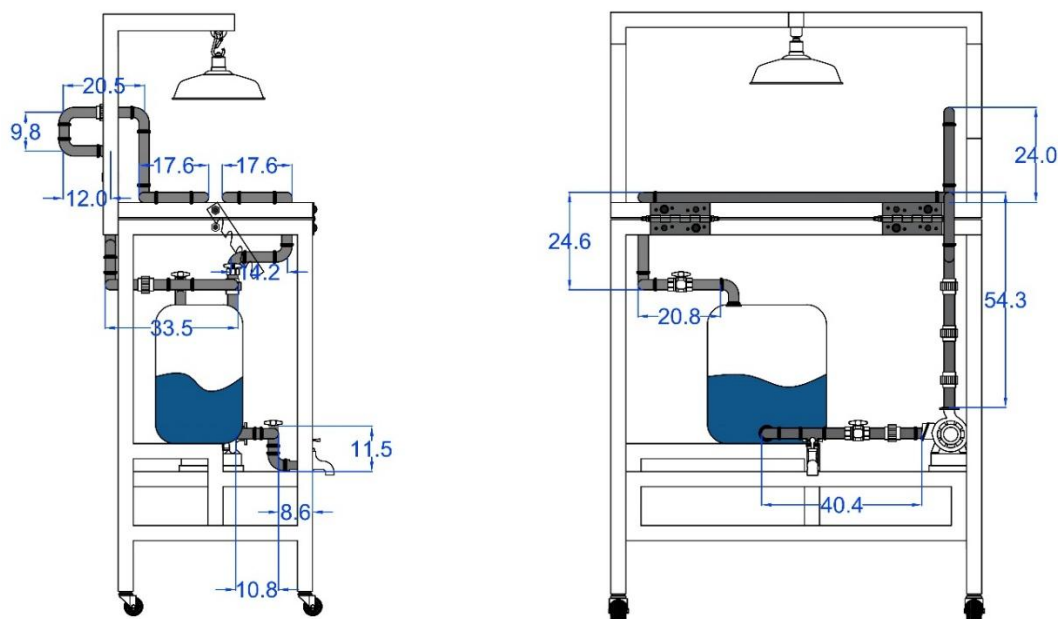


Figura 39. Longitud (cm) de tubería PVC para las conexiones del reactor fotocatalítico CPC

La construcción del reactor fotocatalítico CPC contará con las características indicadas en la tabla 7.

Tabla 7. Características del reactor fotocatalítico CPC

Reactor fotocatalítico CPC	
Número de fotorreactores	4
Área total irradiada (cm ²)	2500
Longitud expuesta por el fotorreactor (cm)	66
Diámetro externo del fotorreactor (mm)	32
Espesor de la pared del fotorreactor (mm)	14
Volumen irradiado (L)	2.12
Volumen de trabajo total (L)	10
Velocidad del flujo (m/s)	0.7466
Flujo volumétrico (LPM)	30
Tiempo de residencia (s)	21
Inclinación del reactor	0, 15, 45 y 60°
Factor de concentración (FC)	1
Ángulo de aceptación	90°

3.1.8 Disposición del catalizador

Se ha reportado que la concentración de catalizador en forma de polvo dentro un reactor CPC, no debe exceder de $2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ para volúmenes por encima de los 4 L. Una mayor cantidad de catalizador puede afectar la trayectoria del rayo sobre el fotorreactor, disminuyendo la eficiencia fotocatalítica (Blanco Gálvez, 2005). Por tal motivo, el uso de filtros monolíticos se plantea como opción novedosa que evitar la disminución en la velocidad de reacción debido a la excesiva opacidad de la disolución, a causa de utilizar fotocatalizadores en forma de polvo. De igual forma, se plantea como una opción para que la deposición de fotocatalizador sea más resistente y práctica de colocar dentro de un reactor con un flujo turbulento respecto a otro tipo de sustratos comúnmente utilizados como el vidrio. En la figura 40 se muestra un esquema del sistema fotocatalítico CPC, señalando la interacción entre los fotones de luz con la superficie reflectante en forma de involuta ordinaria, dirigiendo los fotones hacia el fotorreactor e interactuando con el filtro monolítico.

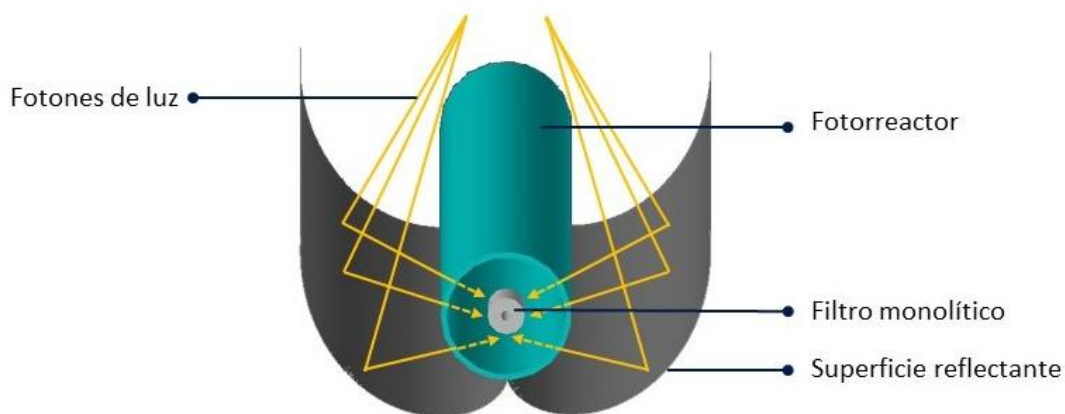


Figura 40. Esquema de interacción de fotones con el reactor fotocatalítico CPC

3.2 Filtro monolítico (DOE: FM1 – FM8)

El soporte cerámico comercial fue sometido a un tratamiento térmico, de acuerdo con un diseño de experimentos factorial 2^k de dos niveles, descrito en la

sección 2.1.1. del capítulo 2. A continuación, se presentan los resultados obtenidos de las técnicas de caracterización empleadas.

3.2.1 Difracción de rayos-X (DRX)

En la figura 41 se muestra el patrón de difracción de rayos-X del filtro monolítico de sílice comercial. La figura muestra cada uno de los difractogramas de los diferentes filtros monolíticos sometidos a un tratamiento hidrotérmico acorde con el diseño de experimentos (FM1 – FM8). El inciso a) corresponde al filtro puro de sílice (Raw Filter), sin tratamiento de exfoliación hidrotérmica. El difractograma muestra dos fases diferentes de óxido de silicio. Las reflexiones más intensas corresponden a la fase α -cristobalita que se localizan en 22.1, 28.5, 31.6 y 36.2°, de acuerdo con la tarjeta JCPDS 01-082-1233, y la otra fase identificada corresponde a β -cuarzo reconociendo sus reflexiones en los valores de 2θ en 21.0, 26.8, 36.9 y 50.5° según la tarjeta JCPDS 01-083-2468. Además, se identificó la presencia de reflexiones correspondientes a la fase cúbica del óxido de sodio (Na_2O) y del carburo de óxido de aluminio ($\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$). En su mayoría, las reflexiones de Na_2O y $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ se empalman con las reflexiones de las fases antes mencionadas de SiO_2 . Sin embargo, existen picos bien definidos ubicados en los valores de 2θ de 27.7 y 46.1°, correspondientes a la fase de Na_2O y una reflexión de $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ a 64.3°. La intensidad de las reflexiones del filtro monolítico infiere que está compuesto mayoritariamente por α -cristobalita y β -cuarzo (fases de SiO_2) y un bajo porcentaje de Na_2O y $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$. Mediante un análisis semicuantitativo, se determinó una proporción aproximada de 70% de β -cuarzo y 26% de α -cristobalita, y las otras fases detectadas como Na_2O y $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ están en menor proporción, alrededor del 3 y 1%, respectivamente.

Los incisos b-i de la figura 41, muestran los difractogramas de los filtros monolíticos tratados químicamente por el método hidrotérmico en condiciones establecidas mediante el diseño de experimentos factorial 2^k , mostrando reflexiones idénticas a las obtenidas en el filtro monolítico puro (raw-filter). Por lo que se puede

inferir que el tratamiento hidrotérmico al que fueron sometidos los filtros no afectó en la estructura cristalina de los filtros de sílice. En cuanto a la intensidad de las reflexiones, se puede observar que los monolitos identificados como FM2, FM4, FM6 y FM8 fueron aquellos que mostraron un incremento en la fase α -cristobalita.

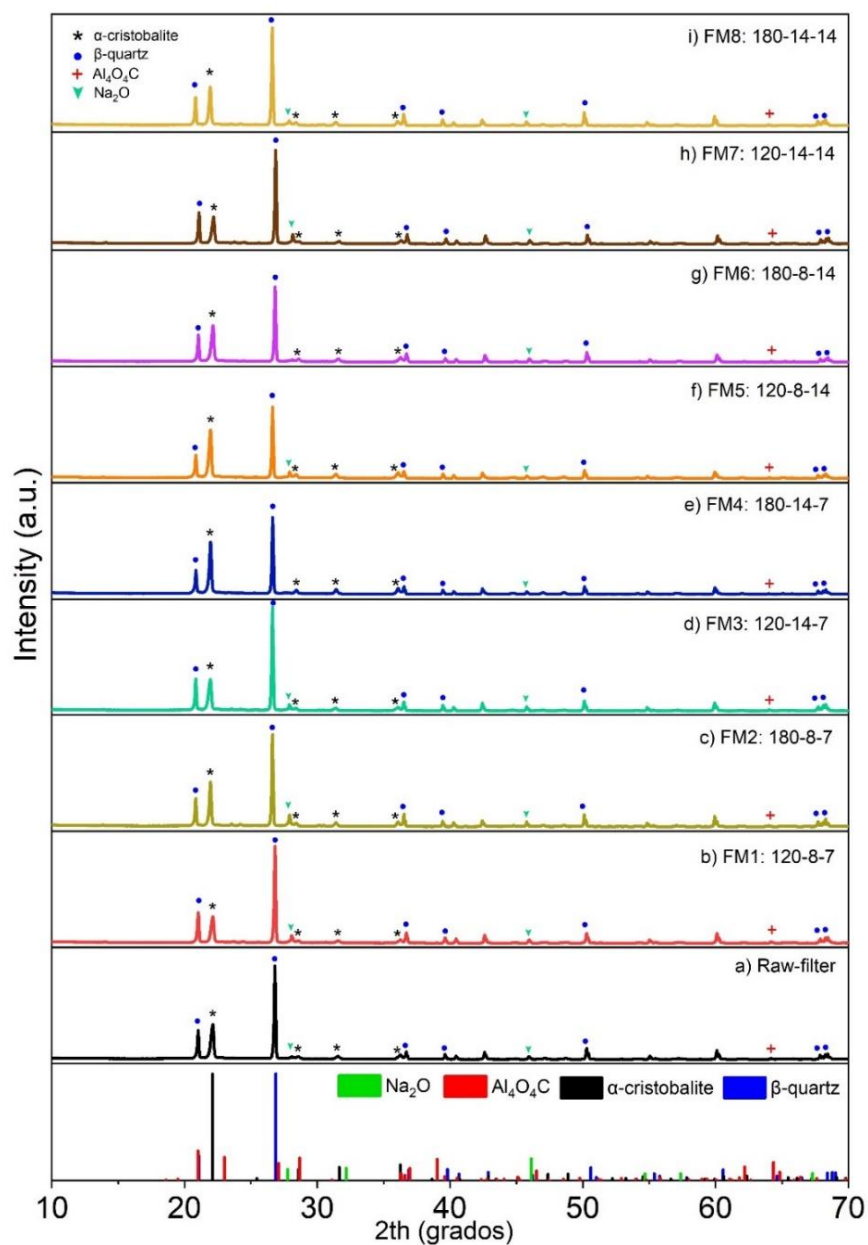


Figura 41. Patrón de difracción de rayos-X del filtro monolítico puro y los filtros monolíticos del DOE (FM1-FM8)

En la figura 42, se muestran los filtros del diseño de experimentos que mostraron un incremento en las reflexiones correspondientes a la fase α -cristobalita en 22.1° . Los filtros que exhibieron un incremento en la fase α -cristobalita corresponden a los filtros que fueron sometidos a un tratamiento hidrotérmico a 180°C (FM2, FM4, FM6 y FM8). Algunos autores han reportado que los polimorfos de sílice tienen dos tipos de grupos funcionales que determinan la reactividad en la superficie, llamados silanoles (Si-OH) Q^2 y Q^3 (Tang et al., 2015). En este sentido, se puede mencionar que el aumento de la temperatura producido durante la reacción de hidrotermal y la presión generada en el interior del reactor provocan una variación de longitud y de ángulo en los enlaces de silicio y oxígeno, favoreciendo la cristalización de la fase α -cristobalita y la formación de silanoles Q^3 ($\text{O}_3\text{-Si-OH}$) que se han relacionado con la capacidad de adsorción y la estabilidad del SiO_2 , tal y como informan Najibi Ilkhechi y col. (Ilkhechi & Kaleji, 2017).

Por otra parte, el difractograma de los filtros FM2-FM8 muestra un desplazamiento hacia ángulos inferiores durante el proceso hidrotérmico que podría atribuirse al aumento de las vacancias de oxígeno (Yang et al., 2020). Las vacancias de oxígeno reducen la energía limitante para el paso a la formación del enlace O-O y restringen la reacción inversa de O y H. De igual forma, se ha reportado que las vacancias de oxígeno podrían desplazar la banda de valencia, lo que facilitaría el transporte de carga en los procesos de óxido reducción (Dilson Juan, Valeria P. Ferrari, 2021). Este fenómeno podría beneficiar a una mayor captación de luz visible.

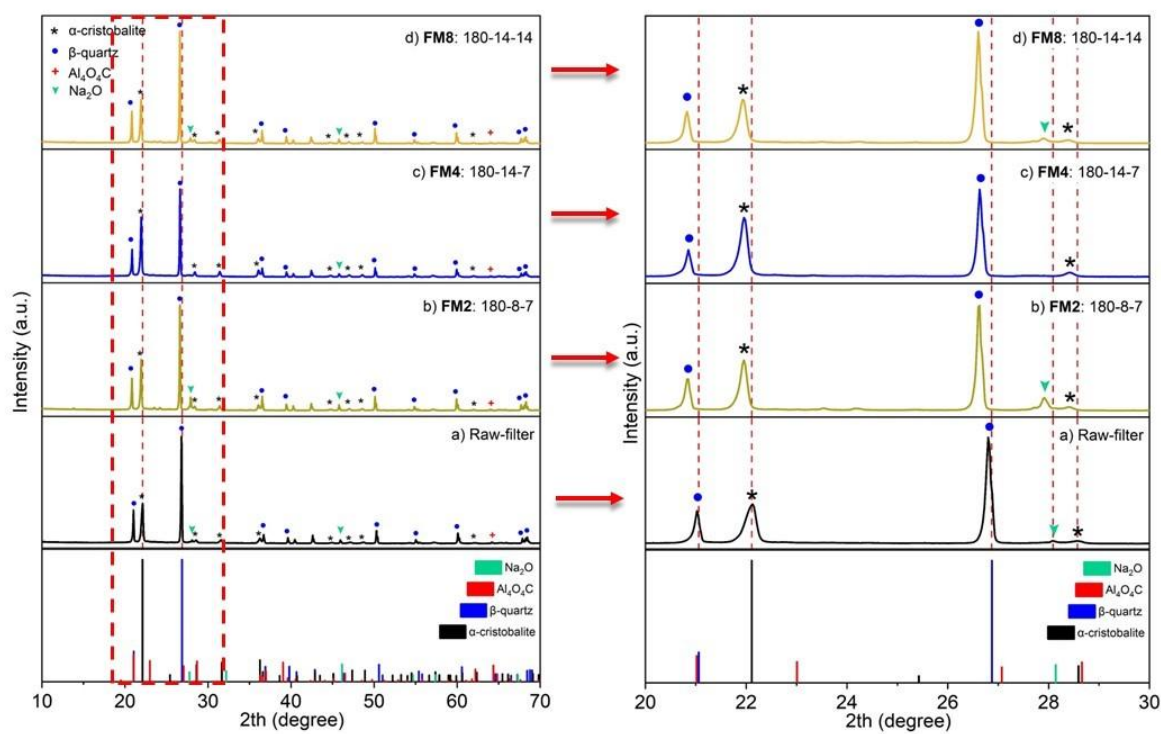


Figura 42. Patrón de difracción de rayos-X de los filtros monolíticos de sílice sometidos a 180°C (FM2, FM4, FM6 y FM8).

3.2.2 Microanálisis de dispersión de energía de rayos-X (EDS)

Los resultados obtenidos por DRX se pudieron complementar mediante un análisis elemental. En la tabla 8, se muestran los resultados obtenidos del análisis EDS del filtro monolítico puro (raw-filter) y los filtros monolíticos del DOE. El análisis elemental permitió corroborar que el filtro monolítico está compuesto de un 85-90% de SiO_2 y el resto a Na_2O y $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$, tal y como se observó por DRX. La presencia de C en gran medida se debe al depósito del filtro sobre una cinta de carbono. Además, por EDS se observó la presencia de Mg y Zn, pero su proporción no es suficiente para detectarse en ninguna fase por rayos-X. Además, no hubo un cambio representativo o tendencial en los diferentes filtros fabricados. Por otro lado, la desviación estándar de cada elemento analizado representa un porcentaje mínimo sin interferencia aparente.

Tabla 8. Análisis EDS de los diferentes filtros monolíticos utilizados en el DOE

Filtro	C (wt. %)	O (wt. %)	Na (wt. %)	Mg (wt. %)	Al (wt. %)	Si (wt. %)	Zn (wt. %)
Raw filter	5.56	44.86	3.88	0.20	1.86	43.64	-
FM1	4.08	51.96	3.64	0.09	2.02	37.78	0.43
FM2	11.27	46.85	2.51	0.03	0.37	37.76	1.19
FM3	31.76	38.91	3.02	0.03	1.42	24.76	0.09
FM4	15.57	48.85	5.10	0.02	1.24	29.09	0.13
FM5	22.11	44.51	2.70	0.17	1.37	28.33	0.81
FM6	40.02	36.40	2.03	-	0.86	20.62	0.08
FM7	17.29	45.57	2.16	0.05	0.71	33.87	0.36
FM8	8.77	51.14	2.69	0.12	1.92	35.15	0.21
σ (desviación estándar)	11.42	4.71	0.87	0.06	0.53	7.61	0.37

3.2.3 Espectroscopía de fotoelectrones de rayos-X (XPS)

Para corroborar los elementos y estados de oxidación antes y después del tratamiento hidrotérmico, se analizó la superficie del filtro monolítico mediante un análisis de espectroscopía de fotoelectrones de rayos-X (XPS). La figura 43 muestra el espectro XPS del filtro monolítico previo al tratamiento hidrotermal (Raw filter). Los picos en los espectros revelaron la presencia de oxígeno, silicio, sodio, carbono y alúmina. Por otro lado, la superficie del filtro monolítico exfoliado FM4, que es el filtro que mostró un mayor incremento en la fase α -cristobalita por DRX, mostró los picos de fotoemisión de oxígeno, silicio, carbono, sodio, aluminio, magnesio y zinc.

Ambos espectros muestran las señales de O 1s a 531.8 eV y Si 2p a 102.6 eV correspondientes a enlaces Si-O-Si. Además, la presencia de picos de Si 2p y Si 2s a 102 y 154 eV demuestra la existencia de SiO₂ (S. Sharma & Basu, 2020). Por otro lado, las emisiones de Na a 63.0, 497.7 y 1,070.5 eV, y Al a 120.5 eV en la superficie del “raw filter” mostraron una intensidad baja, en comparación con las emisiones de la superficie del filtro exfoliado FM4. Además, el filtro FM4 destaca la presencia de Mg a 306.4 y 1,302.2 eV, y Zn a 1,021.2 y 1,045.2 eV, como se observa en el análisis EDS. La detección del elemento Zn en la superficie del filtro FM4

probablemente se deba al proceso de hidrotermal. La exfoliación superficial resultante conduce a una limpieza de la capa externa del filtro, liberando elementos de baja concentración que estaban presentes en el filtro.

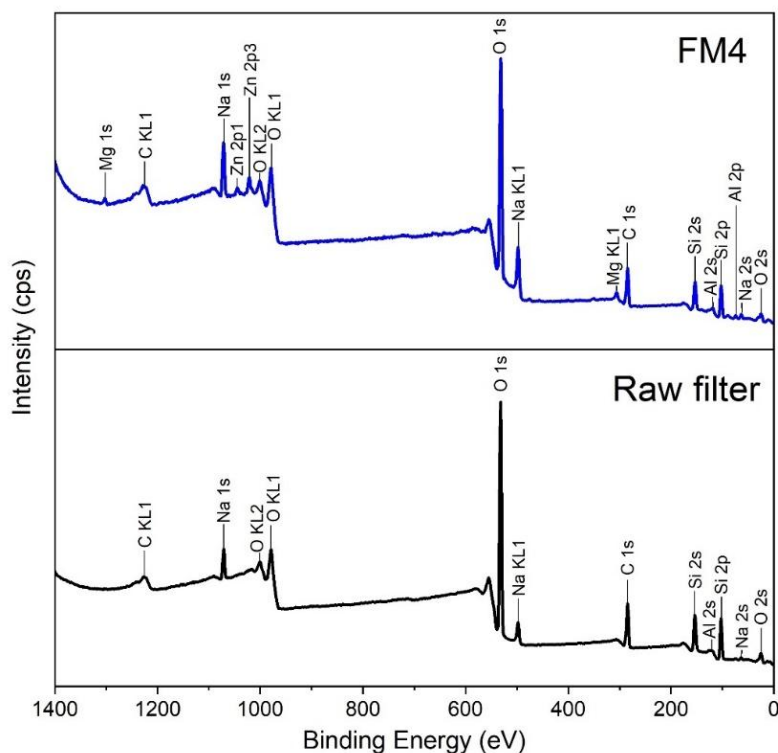


Figura 43. Espectro XPS del filtro monolítico de sílice “raw filter” y filtro FM4

Además de determinar la composición elemental en la superficie del monolito, se analizó la interacción entre el sílice y el oxígeno después del proceso de exfoliación hidrotérmica. En la figura 44, se muestran la deconvolución de los picos de O1s y Si 2p del “raw filter” y el filtro exfoliado FM4. Los picos de O 1s son asimétricos y la deconvolución muestra un pico alto a 532.5 eV debido a las especies de oxígenos quimisorbidos (O_c), el pico a 532.0 eV se debe a las regiones de vacancias de oxígeno (O_v). Finalmente, el pico de 531.2 eV suele deberse a iones O_2^- , frecuentemente rodeados por iones Si en la estructura de SiO_2 (O_L , oxígeno de red) (Yang Zhang et al., 2019) (Guan et al., 2019) (Can et al., 2012). Como se observa en el inciso (a) y (c), el pico O_v es menor en el “raw filter” y mayor

después de la exfoliación, lo que indica que durante el proceso de exfoliación hidrotérmica la proporción de oxígeno adsorbido en la superficie puede aumentar, tal y como se observó por DRX, lo que indica la posibilidad de un aumento en las vacancias de oxígeno.

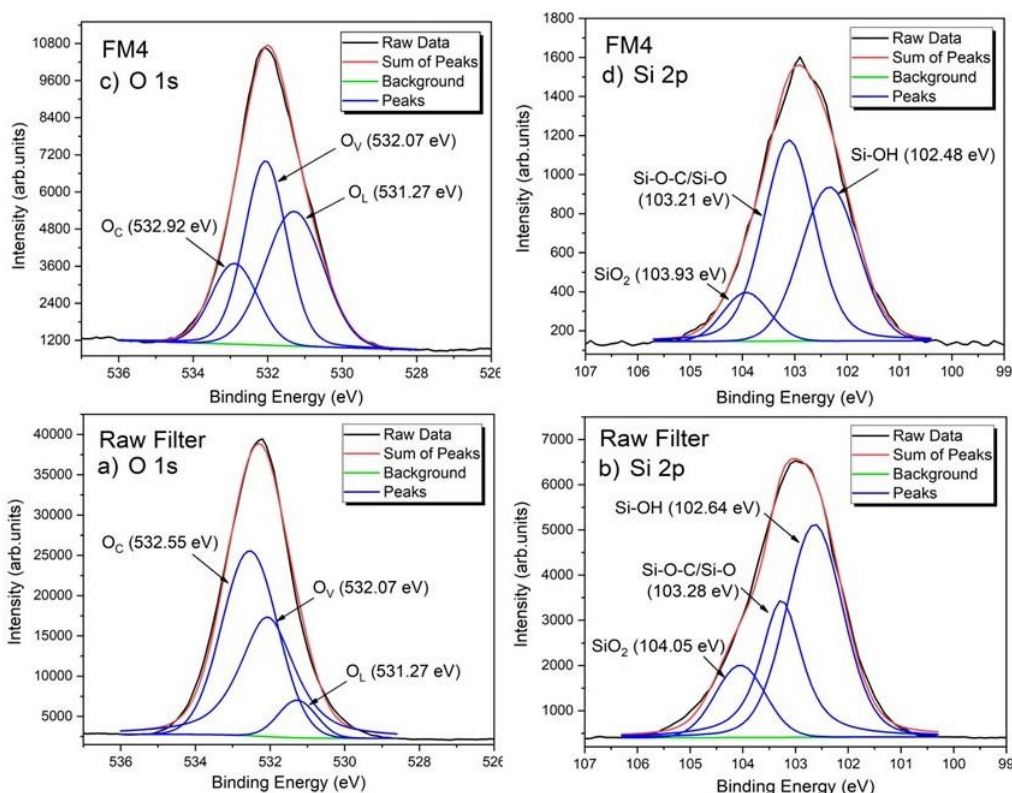


Figura 44. Deconvolución de los picos O 1s y Si 2p del “raw filter” y el filtro monolítico exfoliado FM4

Por otro lado, la deconvolución de los espectros de Si 2p muestra tres componentes principales correspondientes a Si-OH a 102.6 eV, Si-O-C/Si-O a 103.2 eV y SiO₂ a 103.9 eV (Kaur et al., 2016) (Bywalez et al., 2012). Se observa que los picos de Si 2p del filtro FM4 cambiaron a energías de enlace más bajas. La temperatura y la presión generadas en la superficie del filtro monolítico en contacto con una solución acuosa durante el tiempo de reacción por el método de hidrotérmico podrían haber causado una mayor formación de Si-O-C/Si-O en la superficie y

aumentar las vacantes de oxígeno, al mismo tiempo que el número de especies de óxidos quimisorbidos disminuye (Y. C. Zhang et al., 2018).

3.2.4 Espectroscopia de Infrarrojo (FTIR)

La figura 45 muestra el espectro IR del filtro sin tratamiento hidrotérmico (“raw filter”) y el filtro exfoliado por el método de hidrotermal (FM4). Las bandas muestran valores de transmitancia de $1,085.19\text{ cm}^{-1}$ y $1,087.36\text{ cm}^{-1}$ del “raw filter” y el filtro FM4, respectivamente, se atribuye a las vibraciones asimétricas de estiramiento y flexión del Si-O-Si (Ramalla et al., 2015) (Saravanan & Dubey, 2020) (Tran et al., 2013). El “raw filter” muestra tres bandas en 795.16 , 778.20 y 694.43 cm^{-1} que se asignan a las vibraciones de estiramientos simétricos de Si-O, mientras que el filtro FM4 sólo muestra una banda de 778.20 cm^{-1} correspondiente a las vibraciones de estiramiento simétrico del Si-O. Por otro lado, la presencia de una banda débil a 615.03 cm^{-1} en el “raw filter” y 619.52 cm^{-1} en el filtro FM4 indica la presencia de la fase cristalina de la sílice, según lo informado por Ting Lee y col (Lee et al., 2013).

El proceso de exfoliación pudo haber afectado las transiciones de la fase de cristobalita y cuarzo involucrando la distorsión o rotación de la red de silicato polimerizado (Correcher et al., 2009). Las diversas vibraciones por flexión estarían relacionadas con una variación en la longitud y el ángulo de los enlaces de silicio y oxígeno, como se observa por XPS, que concuerda con los resultados previamente observados por DRX, donde se mostraban algunos cambios en la composición química de la fase α -cristobalita del sílice.

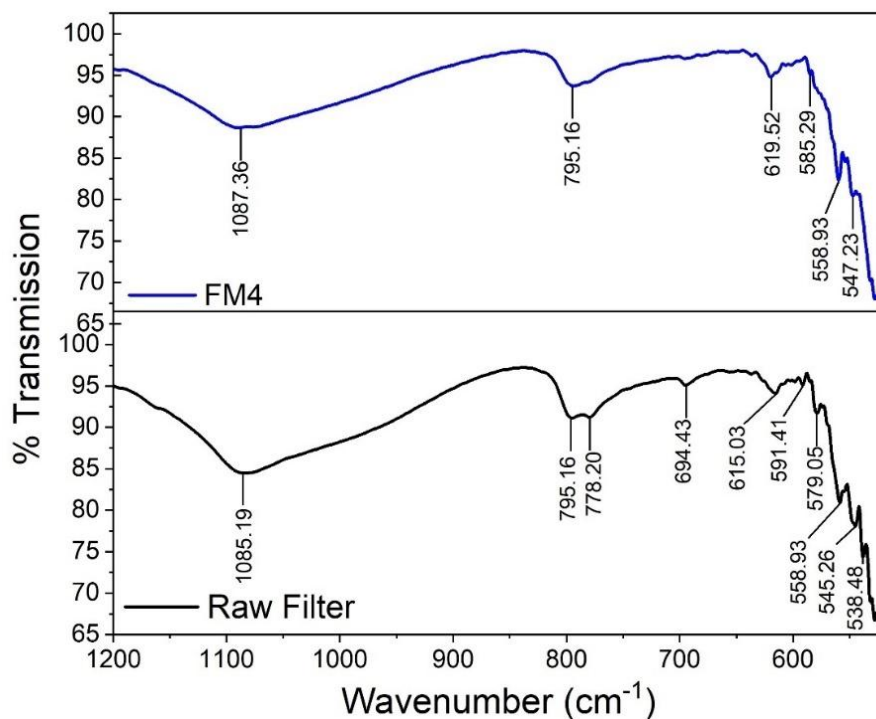


Figura 45. Análisis IR del “raw filter” y el filtro FM4

3.2.5 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

El filtro monolítico de sílice tiene una estructura de anillo *raschig*, con un diámetro de 1.8 cm y un anillo interno de 0.5 cm. El filtro fue cortado de manera longitudinal para su posterior análisis superficial mediante la técnica de SEM, y observar la exfoliación de la superficie antes y después del proceso hidrotérmico de cada uno de los filtros de DOE en dos puntos diferentes del filtro monolítico, la superficie exterior y el interior del filtro, tal y como se ilustra en la figura 46.

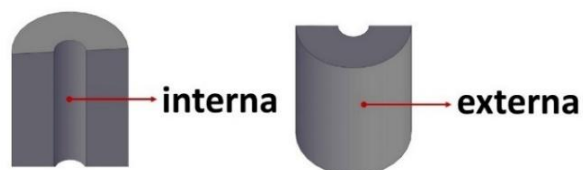


Figura 46. Esquema de análisis SEM del filtro monolítico en dos puntos superficiales (interno y externo).

La figura 47 corresponde a las imágenes SEM del filtro monolítico sin tratamiento hidrotérmico (“raw filter”), donde se observa una superficie solidificada con partículas grandes por encima de 100 μm , aglomeradas y completamente lisas, que se desprenden a partir de fracturas en la superficie. Además, sobre la superficie se encuentran ligeras partículas amorfas dispersas de tamaño irregular, de entre 1-5 μm , depositadas en la superficie. Estas partículas amorfas están formadas por los mismos elementos que el resto de la superficie, como se indica en el análisis puntual en el inciso (d). Por lo tanto, se puede inferir que estas partículas pueden ser pequeños trozos del mismo filtro monolítico de SiO_2 .

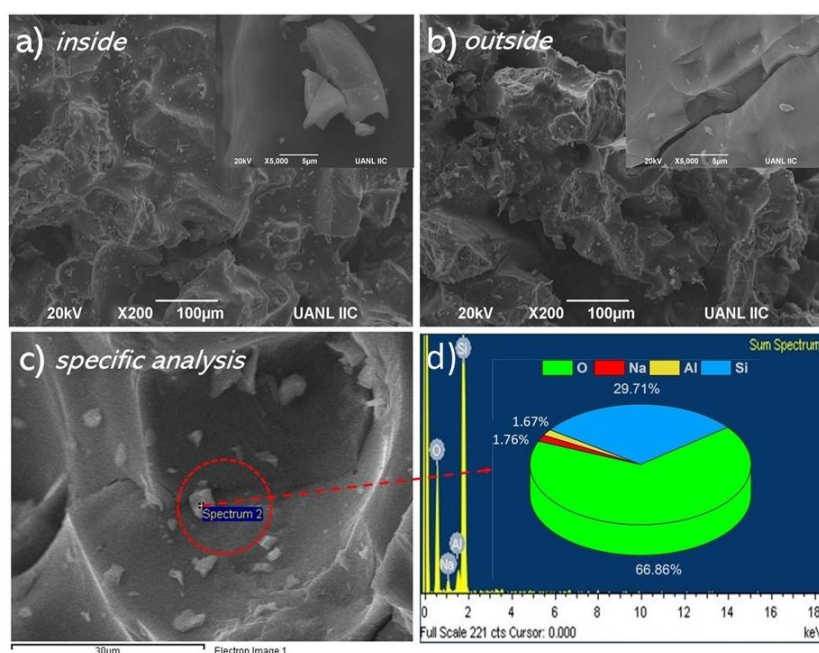


Figura 47. Imágenes SEM del filtro monolítico “raw filter” en diferentes puntos de la superficie; a) externa, b) interna y c) análisis puntual EDS

En la figura 48 se muestran las imágenes SEM de la superficie externa e interna de los filtros monolíticos del diseño de experimentos sometidos a un tratamiento hidrotérmico a 120 $^{\circ}\text{C}$ (FM1, FM3, FM5, FM7). Se puede observar que, a diferencia del “raw filter”, la superficie deja de estar completamente lisa, ligeramente se comienzan a observar pequeñas escamas sobre la superficie, y

aparecen grietas más prominentes, como se muestra en el inciso (a) y (c), respectivamente. Sin embargo, el tratamiento hidrotérmico a baja temperatura, sin importar el tiempo de reacción o pH de la solución, permanece con cambios menores en la superficie.

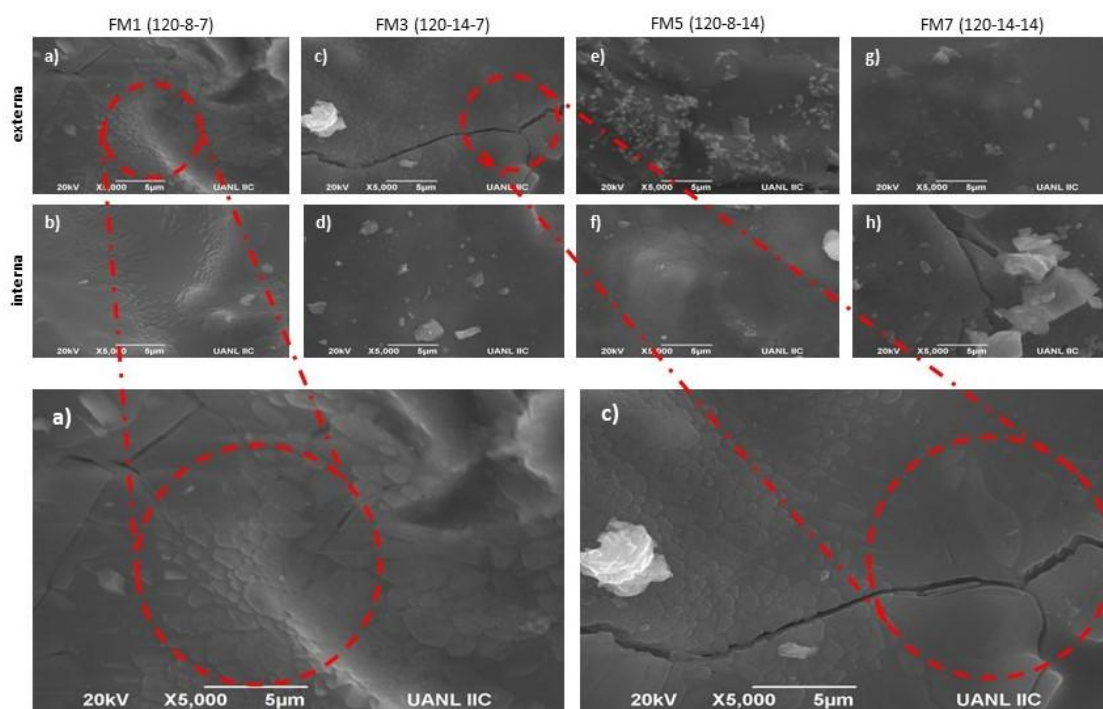


Figura 48. Imágenes SEM de los filtros monolíticos del DOE (FM1, FM3, FM5, FM7) sometidos a un tratamiento hidrotérmico de 120°C a diferentes tiempos de reacción y pH

Por otro lado, la figura 49 muestra las imágenes SEM de los filtros monolíticos del diseño de experimentos sometidos a un tratamiento hidrotérmico a 180°C (FM2, FM4, FM6, FM8). En esta ocasión, al aumentar la temperatura, los filtros monolíticos exhibieron un cambio superficial evidente. En los incisos (a) y (b), el filtro monolítico FM2, sometido a 180°C durante 8 hrs, muestra cómo en la superficie tiende a formar escamas y a agrietarse. Al incrementar el tiempo de reacción a 14 hrs, manteniendo un pH neutro en la solución, se logran apreciar escamas que se desprenden de la

superficie y dan lugar a la formación de pequeñas partículas esféricas de aproximadamente $1\ \mu\text{m}$, como se puede observar en el inciso (e) y (f) correspondientes a las micrografías del filtro FM4. Por otro lado, al variar la solución a estado básico a un pH de 14 y, manteniendo la temperatura a 180°C durante 8 hrs, los cambios no fueron tan evidentes, comparado con lo observado a pH neutro, tal como se puede apreciar en la Fig. 49 c y d. Cuando el filtro monolítico de sílice se expone bajo una solución a pH de 14 a 180°C durante 14 hrs, las pequeñas partículas esféricas se aglomeran en forma piramidal, como se muestra en la Fig. 38 g y h correspondientes al filtro FM8.

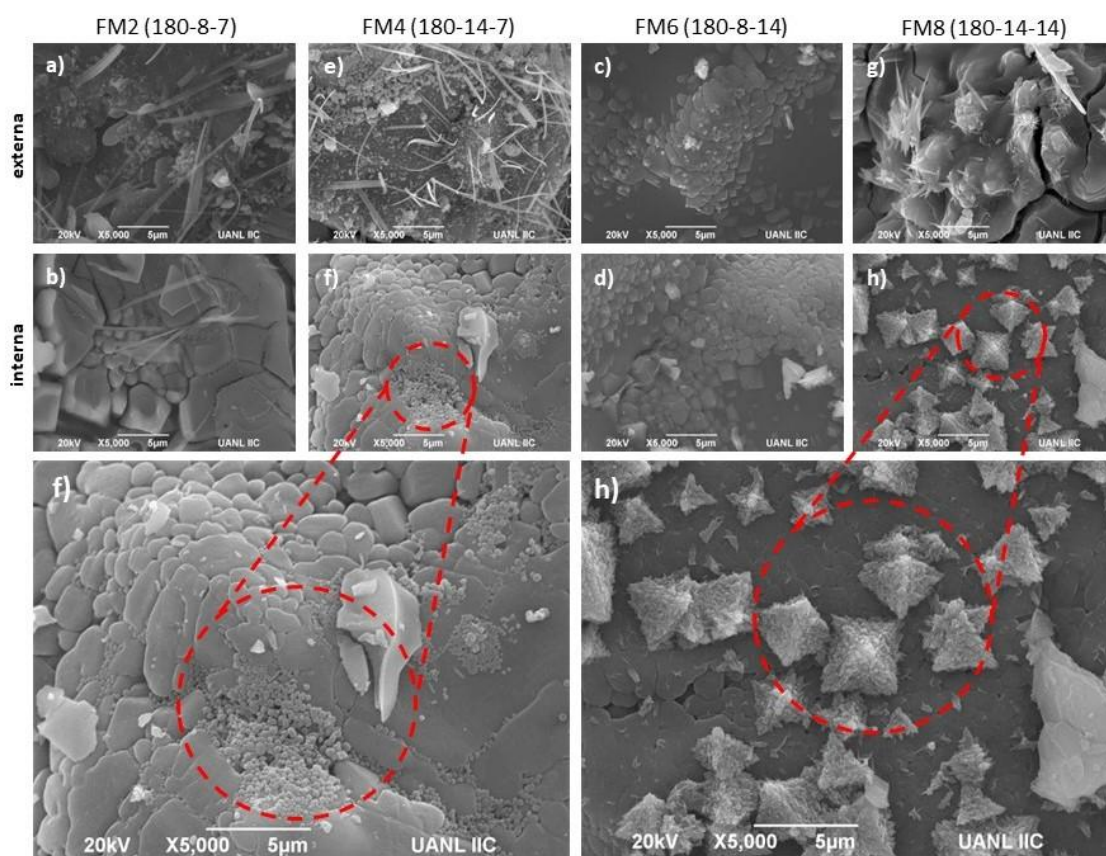


Figura 49. Imágenes SEM de los filtros monolíticos del DOE (FM2, FM4, FM6, FM8) sometidos a un tratamiento hidrotérmico de 180°C a diferentes tiempos de reacción y pH.

Con la finalidad de describir la influencia del tratamiento hidrotérmico en la exfoliación superficial de los filtros monolíticos del DOE, observado en las micrografías, la figura 50 muestra un diagrama de los cambios superficiales de la morfología de los filtros monolíticos tratados químicamente por el método hidrotérmico. El medio de reacción (disolvente), el tiempo de reacción y la temperatura influyen directamente en la presión generada dentro del reactor, provocando cambios en la estabilidad termodinámica e impulsando la transformación de la fase α -cristobalita del filtro de sílice (Feng & Li, 2017). El proceso de exfoliación del filtro monolítico se resume en cuatro posibles vías de modificación de la superficie, en función de los factores hidrotérmicos empleados en el DOE (tiempo, temperatura y pH); agrietamiento (proceso en el que la superficie sólida/aglomerada comienza a fisurarse); ruptura (fuerte agrietamiento que conduce al desprendimiento de partículas con una ligera descamación); exfoliación (la superficie se fractura a partir de una grieta pronunciada en forma de escamas alrededor de un núcleo fracturado, algunas de las partículas desprendidas continúan rompiéndose en partículas esféricas); aglomeración (las partículas esféricas se aglomeran en forma piramidal).

De acuerdo con los resultados bajo las condiciones experimentales a las que, fueron sometidos los filtros monolíticos, se puede deducir que, el factor experimental, como el tiempo, tiene una ligera influencia en la modificación de la superficie. Sin embargo, al combinar el tiempo con una solución básica, los filtros mostraron más evidencia de un agrietamiento y ruptura de la superficie. Por lo tanto, una mayor concentración de pH influye en la estratificación de la superficie, y en combinación con un tiempo de reacción prolongado, la estratificación continua con iones NH_4^+ al incrementar la temperatura, el crecimiento del cristal se modifica, definiendo la estratificación de la superficie en forma circular debido a la convección del calor, la difusión de iones y la concentración del disolvente (Xu et al., 2004). Por último, una mayor temperatura desempeña un papel crucial en la homogeneización y la conformación de la superficie estratificada. Una temperatura elevada de 180°C conduce a un crecimiento direccional (Zheng et al., 2021). Este mecanismo es

comparable al reportado por Lian Yan et al. 2008, describiendo el mecanismo de evolución morfológica como un proceso de nucleación-disolución-recristalización (L. Yan et al., 2008). El análisis anterior permite inferir que la influencia de los factores del diseño de experimentos en la modificación de la superficie es la siguiente: temperatura > pH > tiempo.

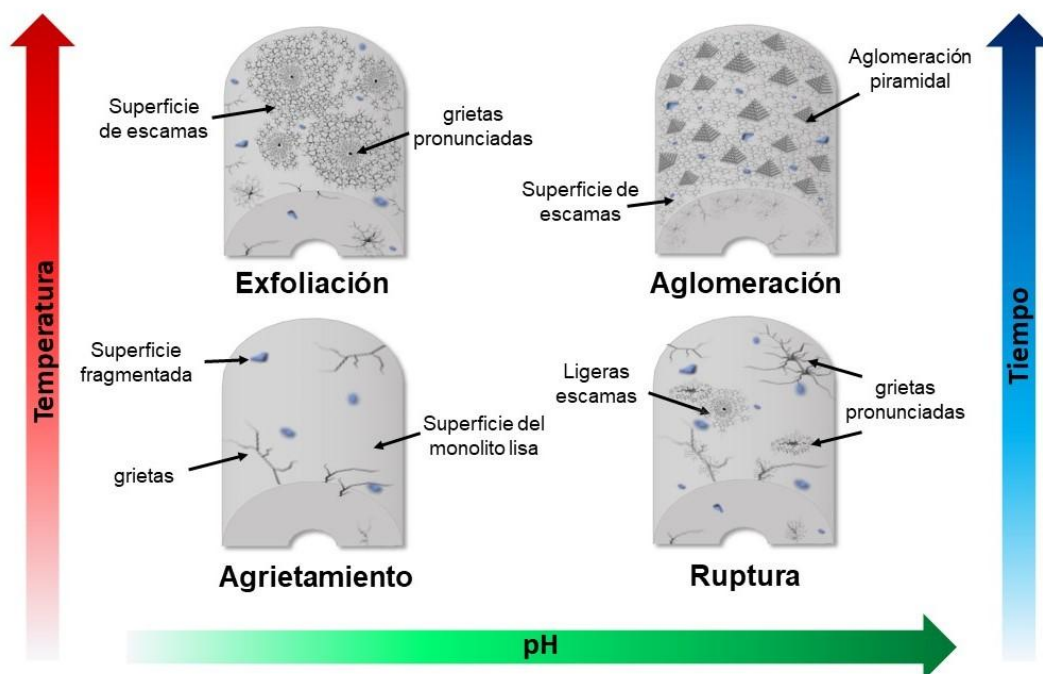


Figura 50. Esquema que muestra los cambios superficiales del filtro monolítico de sílice exfoliado por el método de hidrotermal bajo las condiciones del DOE.

En general, la superficie del SiO_2 está llena de grupos hidroxilos responsables de la adsorción y reacción de las moléculas orgánicas, lo que confiere al SiO_2 excelentes propiedades hidrofílicas (Ilkhechi & Kaleji, 2017). El cambio en la superficie causado por el proceso hidrotérmico se debe posiblemente a una ruptura aleatoria de los enlaces silicio-oxígeno, como informaron Cuihua Tang et.al. 2015 (Tang et al., 2015). Por esto se puede inferir que, la diferente disposición atómica y las diversas formas de ruptura del enlace Si-O en las estructuras cristalinas de β -

cuarzo y α -cristobalita dieron lugar a una microestructura diferente en la superficie. Este cambio en la superficie de los filtros monolíticos podría desempeñar un papel crucial en los procesos de adsorción, lo que podría ser favorable para la degradación del compuesto orgánico por fotocatálisis.

3.2.6 Fisisorción de nitrógeno (BET)

Las propiedades texturales de los filtros monolíticos fueron evaluadas utilizando la técnica de fisisorción de nitrógeno. Se siguió el método BET para analizar el área superficial, los valores obtenidos de área superficial del “raw filter” fueron de $0.32 \text{ m}^2/\text{g}$, con un volumen de poros de $0.0742 \text{ cm}^3/\text{g}$. Mientras que el filtro exfoliado FM4 tiene una superficie de $1.57 \text{ m}^2/\text{g}$ y un volumen de poros de $0.3621 \text{ cm}^3/\text{g}$. El filtro monolítico de sílice FM4 mostró un incremento de hasta 5 veces en el valor de área superficial con respecto al “raw filter”. De manera general se puede mencionar que, los filtros monolíticos del DOE que fueron sometidos a un tratamiento hidrotérmico a bajas temperaturas (120°C) mostraron un comportamiento distinto, obteniéndose valores de área superficial más bajos con respecto a aquellos filtros sometidos a un tratamiento hidrotérmico a 180°C .

En la figura 51 se muestra el área superficial de los filtros del DOE; FM1, FM3, FM5 y FM7, que obtuvieron valores de 0.286 , 0.393 , 0.6 y $0.0 \text{ m}^2/\text{g}$, respectivamente, siendo estos filtros los que presentaron una menor variación en la fase cristalina de la α -cristobalita y menores cambios en la morfología de la superficie, tal y como se observó por las técnicas de DRX y SEM, respectivamente. Por otro lado, los filtros del DOE; FM2, FM4, FM6 y FM8 mostraron valores de área superficial de 1.03 , 1.575 , 1.683 y $2.437 \text{ m}^2/\text{g}$, respectivamente. De manera que los filtros sometidos a un tratamiento hidrotérmico a 180°C incrementaron el área superficial de 3 a 7 veces más que el filtro monolítico puro (“raw filter”), mientras que los filtros sometidos a un tratamiento hidrotérmico a 120°C únicamente lograron incrementar hasta 2 veces el área superficial respecto al filtro monolítico puro. El incremento del área superficial está relacionado con el incremento en la fase

cristobalita que conllevó a los cambios superficiales. Tal y como se observó por SEM, los filtros sometidos a un tratamiento hidrotérmico a 180°C mostraron una estratificación de la superficie, incrementando el número de poros y el área superficial del filtro monolítico.

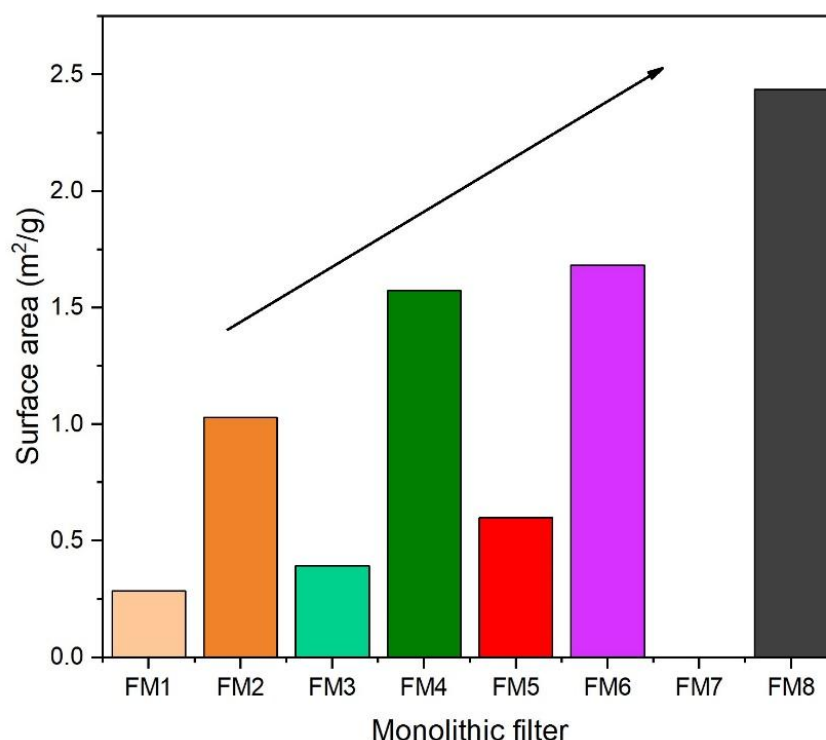


Figura 51. Área superficial de los filtros monolíticos de sílice del DOE tratados por el método de hidrotérmico para la exfoliación superficial.

3.2.7 Degradación fotocatalítica de azul de metileno (reactor tipo batch)

La actividad fotocatalítica de los filtros monolíticos del DOE exfoliados mediante el método de hidrotérmico, se evaluó en la degradación de colorante azul de metileno (MB) a 10 ppm en solución acuosa, bajo luz solar simulada, utilizando un reactor tipo batch de 100 ml. Las pruebas de degradación fotocatalítica se realizaron empleando el método descrito en la sección 2.3.2.

3.2.7.1 Pruebas de adsorción del colorante MB

Previo al análisis de fotodegradación, los filtros monolíticos de DOE se sometieron a un análisis de adsorción-desorción para determinar la capacidad del filtro en la adsorción del colorante MB sin influencia de una lámpara sobre la solución (fotólisis). En la figura 52a se puede observar que el filtro monolítico puro (“raw filter”) logró adsorber cerca del 33% del colorante en 300 min. Por otro lado, los filtros monolíticos del DOE sometidos a un tratamiento hidrotérmico de 120 °C aumentaron hasta un 47% el porcentaje de adsorción respecto al filtro monolítico puro, mientras que, los filtros sometidos a un tratamiento hidrotérmico de 180 °C lograron duplicar el porcentaje de adsorción respecto al “raw filter”, esto debido a la exfoliación de la superficie observada en las imágenes SEM del apartado 3.2.5, en la cual se muestra una superficie más porosa, agrietada y con partículas esféricas menores que 1 μm , lo que le permite tener una mayor área superficial tal y como se observó en el apartado 3.2.6.

El comportamiento de los filtros monolíticos del DOE en ausencia de luz indica que el filtro tiende a adsorber en promedio el 74% del colorante en los primeros 60 min. Posteriormente la capacidad de adsorción disminuye notablemente, decolorando la solución un 26% en los 240 min restantes. En la figura 52b, se muestra la cinética de reacción obtenida en el primer ciclo de adsorción de los filtros monolíticos del DOE. En la figura se puede observar que los filtros FM1, FM3, FM5 y FM7, que fueron aquellos que se sometieron a un tratamiento térmico a 120 °C, tienen una menor cinética de reacción respecto a los filtros que se sometieron a una temperatura de 180 °C.

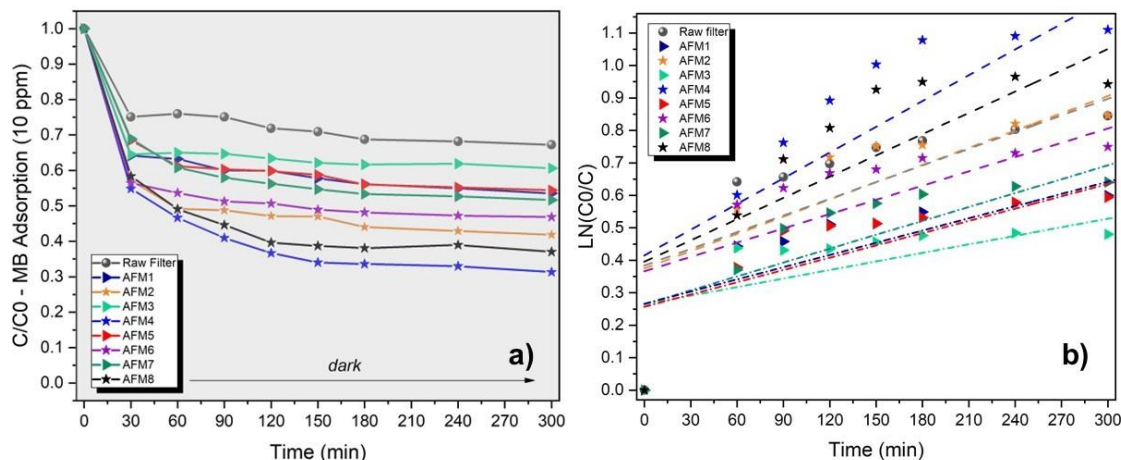


Figura 52. Evaluación de adsorción y desorción en obscuridad de los filtros monolíticos del DOE

En la tabla 9, se puede observar el porcentaje de adsorción de cada uno de los filtros después de 300 min de reacción. Sin embargo, como se mencionó anteriormente, el mayor porcentaje de adsorción de color surgió en los primeros 30 min de reacción. Por tal motivo, el tiempo de vida media ($t_{1/2}$) de los filtros del DOE corresponde a una reacción de segundo orden, y el filtro con el menor tiempo de vida media fue el FM4, con un $t_{1/2} = 214.01$ min, con una velocidad de reacción de $k = 0.0026$ y un porcentaje de adsorción de 69%.

Tabla 9. Porcentaje de adsorción del colorante MB, tiempo de vida media, cinética de reacción y velocidad de reacción utilizando los filtros monolíticos del DOE

Filtro	Adsorción (%)	$t_{1/2}$ (min)	R^2	k
Raw filter	33	377.01	0.418	0.0016
AFM1	46	428.02	0.600	0.0013
AFM2	58	309.12	0.591	0.0018
AFM3	39	623.90	0.428	0.0009
AFM4	69	214.01	0.692	0.0026
AFM5	46	428.02	0.606	0.0013
AFM6	53	374.34	0.517	0.0015
AFM7	48	401.08	0.635	0.0014
AFM8	63	274.19	0.625	0.0022

Para conocer el límite máximo de adsorción y desorción del filtro monolítico del DOE se llevaron a cabo tres ciclos de reciclabilidad, tal y como se describió el proceso en el apartado 2.3.3. En la figura 53 se muestra una gráfica radial que representa los tres ciclos de reciclabilidad evaluados para determinar la capacidad de adsorción y desorción máxima de cada filtro monolítico del DOE.

El primer ciclo (run #1), representado con una línea negra, muestra la capacidad de adsorción de los filtros en los primeros 300 min de reacción. La línea de color rojo (run #2), muestra los resultados de esos mismos filtros, pero en el segundo ciclo de reacción. Por último, la línea de color azul (run #3), representa los resultados del tercer ciclo de reacción. La gráfica radial permite observar los 24 resultados obtenidos en los tres ciclos de reciclabilidad mostrados. Se puede observar que la eficiencia de los filtros disminuye en promedio un 46% en el segundo ciclo y un 28% para el tercer ciclo en aquellos filtros sometidos a una temperatura de 120 °C, mientras que en los filtros sometidos a una temperatura de 180 °C su eficiencia disminuye en promedio un 27% en el segundo ciclo y 18% para el tercer ciclo.

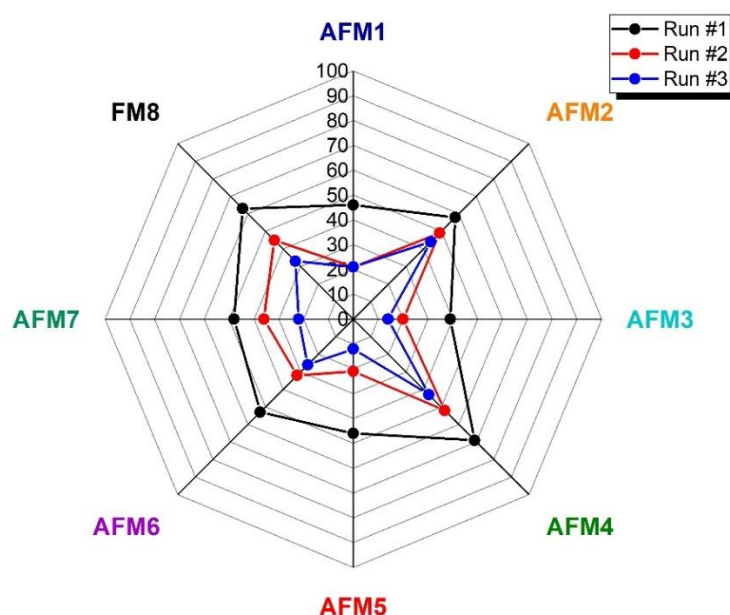


Figura 53. Ciclos de reciclabilidad en la evaluación de adsorción de los filtros monolíticos del DOE

En la tabla 10, se muestran los resultados de adsorción en los tres ciclos de reciclabilidad de los filtros monolíticos del DOE. En la tabla se puede observar que, para el tercer ciclo de reciclabilidad, los filtros FM1, FM3, FM5 y FM7 mostraron una eficiencia menor que el filtro puro (“raw-filter”) en su primer ciclo. Por otro lado, el filtro FM4 fue aquel que logró adsorber un mayor porcentaje del colorante MB, logrando decolorar un 69% en el primer ciclo, además, fue uno de los filtros que tuvo un menor desgaste entre cada ciclo de reciclabilidad, disminuyendo su eficiencia un 25% y 17% para el segundo y tercer ciclo, respectivamente.

Tabla 10. Porcentaje de adsorción del colorante MB en los tres ciclos de reciclabilidad usado los filtros del DOE

Muestra	°C	Hrs	pH	%Run 1	%Run 2	%Run 3
AFM1	120	8	7	46	21	21
AFM2	180	8	7	58	49	44
AFM3	120	14	7	39	20	14
AFM4	180	14	7	69	52	43
AFM5	120	8	14	46	21	12
AFM6	180	8	14	53	32	26
AFM7	120	14	14	48	36	22
AFM8	180	14	14	63	45	33

3.2.7.2 Pruebas de degradación fotocatalítica del colorante MB

Previo a realizar las pruebas de fotodegradación, se determinó la influencia de la radiación de la lámpara sobre la solución (fotólisis). Los resultados indican que, la radiación de la lámpara tiene muy baja influencia, decolorando únicamente el 12% del colorante MB durante 360 min. Por otro lado, las pruebas de adsorción indicaron que el filtro monolítico previo al proceso de exfoliación (“raw filter”) alcanza su límite de adsorción en los primero 60 min de reacción. Posteriormente, la

superficie no tiene la capacidad de continuar adsorbiendo el colorante, y mantiene una eficiencia del 37% de degradación del colorante en la solución.

Los resultados de degradación fotocatalítica del colorante azul de metileno (10 ppm) usando los filtros del DOE se muestran en la figura 54a. Los resultados indican que los filtros que fueron exfoliados por el método de hidrotermal a 180 °C (FM2, FM4, FM6 y FM8) muestran una mayor capacidad de adsorción en la primer hora de reacción y una mayor eficiencia en la reducción de la concentración del colorante MB, logrando una eficiencia del 94% en la degradación del colorante MB usando el filtro FM4, siendo el 60% de degradación en los primeros 60 min de reacción y el 30% restante al completar la reacción en los 360 min. Filtros como el FM2 y FM6, que adsorbieron el 45% del colorante en la primer hora de reacción y posteriormente lograron disminuir la concentración del colorante MB en un 82 y 87%, respectivamente, obteniendo una alta eficiencia durante la reacción, muy probablemente a consecuencia de que los tres filtros comparten una morfología de exfoliación similar en la superficie; mostrándose escamosa y agrietada, tal y como se vio en la sección 3.2.5, que puede conducir a una mayor cantidad de poros, una mayor área superficial, una mayor adsorción y por consiguiente, una mayor degradación fotocatalítica.

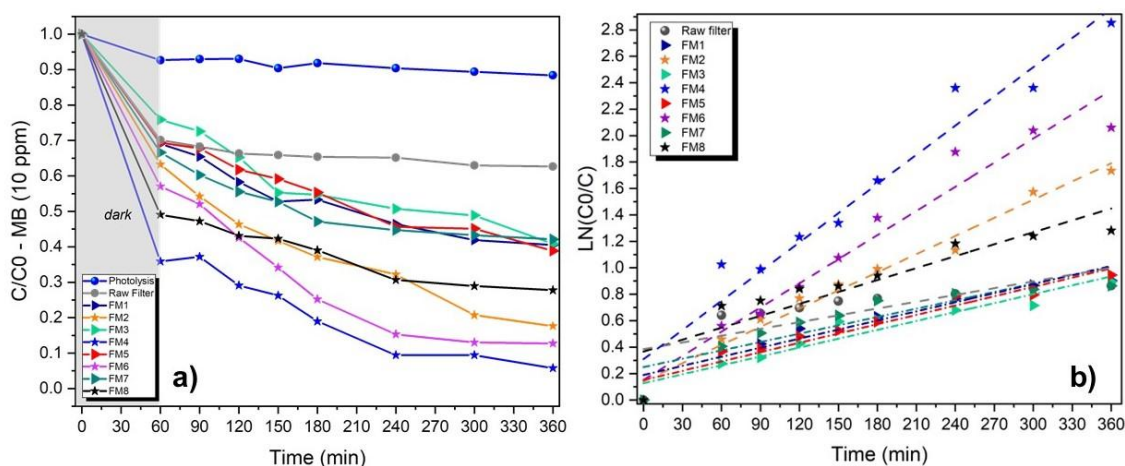


Figura 54. a) Degradación fotocatalítica de MB usando los filtros monolíticos del DOE; b) Cinética de reacción de los filtros monolíticos del DOE

Por otro lado, la figura 54b muestra la cinética de reacción de los filtros monolíticos en la degradación fotocatalítica del colorante azul de metileno, donde es evidente que los filtros FM2, FM4, FM6 y FM8, que fueron sometidos a un tratamiento hidrotérmico a 180 °C, muestran una cinética de reacción superior que aquellos que se sometieron a un tratamiento a bajas temperaturas. En la tabla 11, se pueden observar los porcentajes de degradación, el tiempo de vida media, la cinética de reacción y la velocidad de reacción, siendo el filtro FM4 el filtro que obtuvo el menor tiempo de vida media de 105.02 min y una velocidad de reacción $k = 0.0066$. El filtro FM4 logró aumentar la velocidad de degradación del colorante un 80% más que el filtro sin tratamiento hidrotérmico y 73% más que los filtros exfoliados a una temperatura de 120 °C (FM1, FM3, FM5 y FM7).

Tabla 11. Porcentaje de degradación del colorante MB, tiempo de vida media, cinética de reacción y velocidad de reacción utilizando los filtros monolíticos del DOE

Filtro	Degradación (%)	$t_{1/2}$ (min)	R^2	k
Raw filter	37%	518.06	0.418	0.0016
FM1	60%	385.08	0.955	0.0018
FM2	82%	165.04	0.985	0.0042
FM3	59%	364.81	0.927	0.0019
FM4	94%	105.02	0.959	0.0066
FM5	61%	346.57	0.976	0.0020
FM6	87%	121.60	0.939	0.0057
FM7	58%	462.10	0.883	0.0015
FM8	72%	330.07	0.957	0.0021

Para conocer la reproducibilidad fotocatalítica de los filtros monolíticos de DOE, se realizaron tres ciclos de reacción consecutivos. En la figura 55, se muestra una gráfica radial donde la línea negra indica el primer ciclo de reacción de los filtros monolíticos en donde destaca el filtro FM4 que logró degradar el 94% del colorante.

Posteriormente, el segundo ciclo, indicado con la línea roja, muestra que los filtros tratados químicamente a bajas temperaturas disminuyen su eficiencia en promedio un 45% del primero al segundo ciclo, mientras que los filtros tratados químicamente a altas temperaturas disminuyen su eficiencia en un 21% para el segundo ciclo. Por último, el tercer ciclo de reciclabilidad está indicado con la línea de color azul, en donde indica que gran parte de los filtros monolíticos mantienen su eficiencia de degradación $\approx 5\%$ respecto al segundo ciclo, siendo el filtro FM4 uno de los filtros que mantiene uno de los porcentajes más altos de degradación del colorante MB después del tercer ciclo.

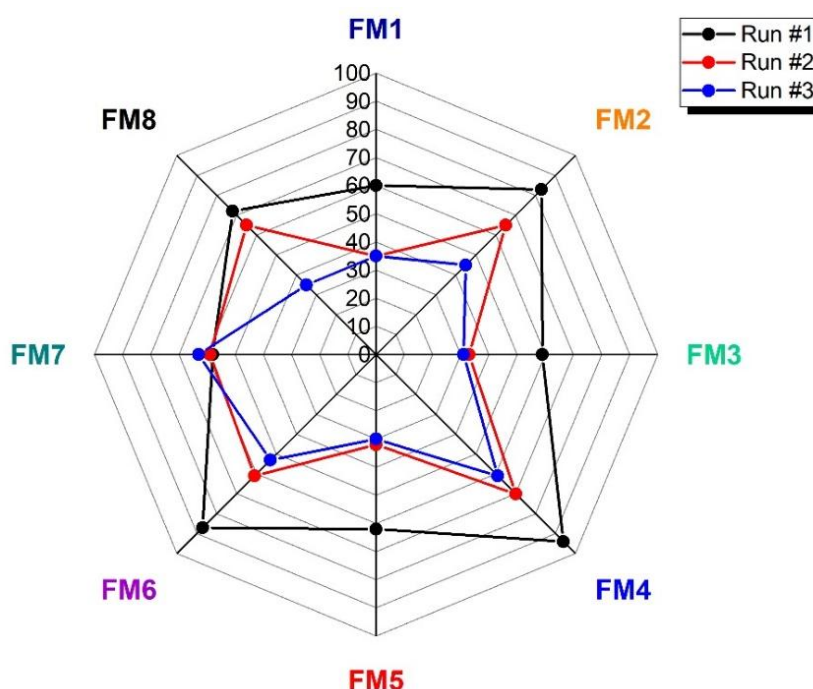


Figura 55. Ciclos de reciclabilidad en la evaluación fotocatalítica de los filtros monolitos del DOE

En la tabla 12, se muestran los resultados de degradación fotocatalítica en los tres ciclos de reciclabilidad de los filtros monolíticos del DOE, siendo el filtro FM4 aquel que logró degradar un mayor porcentaje del colorante MB, con una eficiencia del 94% en el primer ciclo, 70% para el segundo ciclo y 61% para el tercer ciclo,

disminuyendo su eficiencia un 38% después del tercer ciclo. Sin embargo, comparado con los filtros que fueron sometidos a bajas temperaturas por el método de hidrotermal, el filtro FM4 es superior en el primer ciclo en promedio un 36% y 34% para el tercer ciclo.

Tabla 12. Porcentaje de degradación del colorante MB en los tres ciclos de reciclabilidad usado los filtros del DOE

Muestra	°C	Hrs	pH	%Run 1	%Run 2	%Run 3
FM1	120	8	7	60	35	35
FM2	180	8	7	82	65	45
FM3	120	14	7	59	33	31
FM4	180	14	7	94	70	61
FM5	120	8	14	62	32	30
FM6	180	8	14	87	61	53
FM7	120	14	14	58	59	63
FM8	180	14	14	72	65	35

Con el fin de conocer el límite máximo de efectividad del filtro FM4, que fue el filtro que mostró mejores resultados en las pruebas de degradación fotocatalítica, se realizaron dos ciclos más de reciclabilidad para completar cinco ciclos en total, y conocer el límite del filtro. En la figura 56 se muestran los cinco ciclos de reacción. Se puede observar cómo a partir del tercer ciclo la eficiencia de filtro se estanca, llegando a su límite de degradación. Incluso se puede observar que, en el cuarto y quinto ciclo, el porcentaje de absorción en la primera hora de reacción es mayor y, por ende, el porcentaje de degradación al final de reacción es menor, lo cual indica que el filtro probablemente no logra degradar la molécula de MB, únicamente adsorberla. Se puede elucidar que los filtros monolíticos de DOE alcanzan su límite de degradación en el tercer ciclo; sin embargo, el límite de adsorción aún se mantiene al quinto ciclo de reacción.

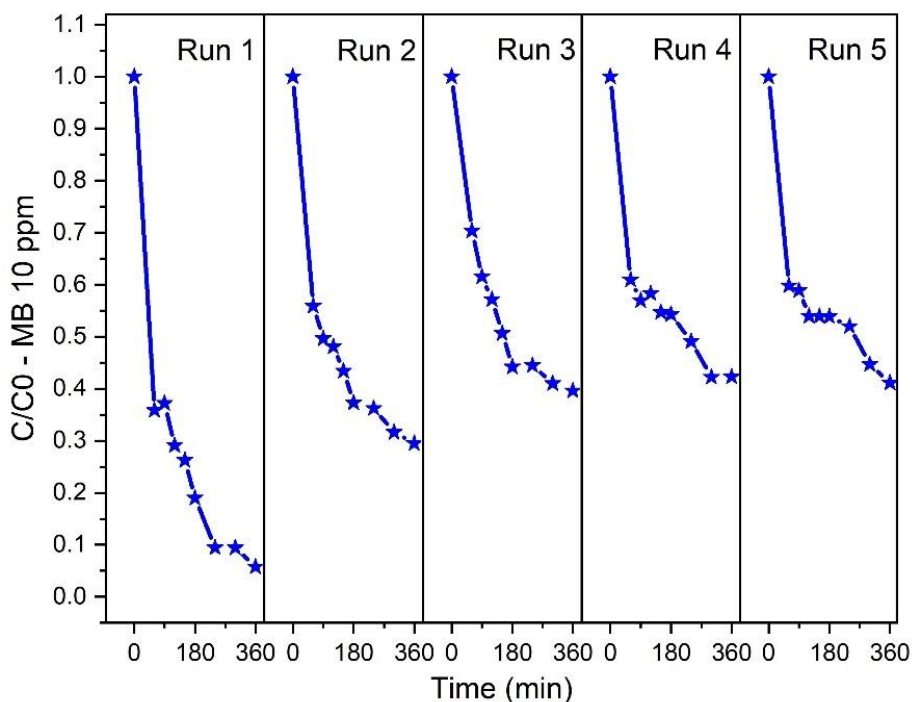


Figura 56. Eficiencia fotocatalítica del filtro FM4 durante 5 ciclos de reciclabilidad en la degradación del colorante MB

Para comprender la interacción del filtro monolítico FM4 con el colorante MB durante el proceso de degradación fotocatalítica se analizó el espectro de absorción UV-Vis. En la figura 57a, se puede observar que el espectro muestra una disminución en el pico de máxima absorbancia en 663 nm, con un ligero efecto batocrómico en los últimos minutos de reacción, lo que nos puede inferir la forma en la cual la molécula del colorante se va rompiendo, lo que provoca la disminución en la concentración. De igual forma, aparecen ligeras emisiones a bajas longitudes de onda que indican la presencia de radicales $\text{OH}\cdot$ quienes pueden ser las especies oxidantes que están llevando a cabo la degradación del colorante. Se puede observar cómo ambos picos característicos de la molécula de MB van disminuyendo de manera gradual durante los 360 min de reacción, lo que indica que muy probablemente no se estén formando subproductos de reacción.

Para confirmar que durante la reacción el filtro este llevando a cabo un proceso de degradación y no solo un proceso de adsorción, se llevaron a cabo mediciones del carbono orgánico total (TOC) al término de cada ciclo de reacción fotocatalítica. La figura 57b indica el porcentaje de mineralización de la molécula después de cada ciclo de reciclabilidad, obteniendo valores de 5% en el primer ciclo, 3% para el segundo ciclo y 2% para el tercer ciclo.

Tomando en cuenta la precisión del equipo con valores de $\pm 1\%$, se puede asegurar que, el filtro FM4 logra mineralizar el colorante en un porcentaje bajo, pero efectivo en comparación con procesos de adsorción (en ausencia de luz), comprobando lo observado en el espectro UV-Vis, donde los efectos batocrómicos indican un rompimiento de la molécula que le da el color y, por ende, muestra una disminución notable en la concentración, con una eficiencia de hasta un 94%.

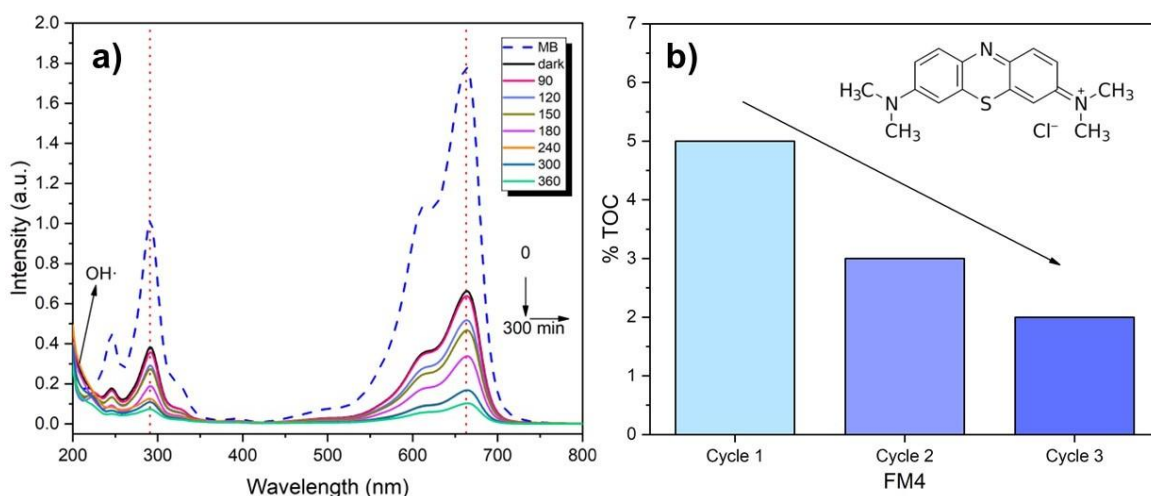


Figura 57. (a) Espectro UV-Vis producto de la reacción fotocatalítica en la degradación del colorante MB usando el filtro FM4; (b) Análisis TOC a los 360 min de reacción en los tres ciclos de reciclabilidad del filtro FM4

Adicional a lo anterior, se evaluó el filtro monolítico FM4, para determinar los límites de saturación de los poros. Este proceso se llevó a cabo realizando una serie de lavados con NaOH 1 M después de cada ciclo de reacción en la degradación de

MB que, en comparación con los ciclos de reciclabilidad, se realizó con el fin de que, entre cada reacción fotocatalítica, tratar que el filtro desorbiera la mayor cantidad del colorante previamente adsorbido durante la reacción y evaluar su eficiencia (Singh et al., 2019). La figura 58 muestra los resultados fotocatalíticos del filtro sin lavados (FM4), el filtro lavado (FM4-L), y la eficiencia del filtro en procesos de adsorción (AFM4). Se puede observar cómo la adsorción del filtro durante los 360 min de reacción juega un papel crucial, y es hasta el tercer ciclo cuando se produce una diferencia entre el proceso de adsorción y de degradación, que puede correlacionarse con la saturación de los poros de la superficie previamente exfoliada. La eficiencia del filtro sin lavados, como se detalló en la tabla 12, fue de 94, 70 y 61% en el primer, segundo y tercer ciclo, respectivamente. Mientras que el filtro FM4 en ausencia de luz, en proceso de adsorción, logró obtener una eficiencia de 69, 52 y 43%. Cuando al filtro FM4 se le da un tratamiento de lavados para la desorción del colorante logró obtener 94, 81 y 73% en el primer, segundo y tercer ciclo, respectivamente, logrando un incremento en la eficiencia del 14% respecto al filtro FM4 sin lavados y un 36% respecto al filtro en procesos de adsorción en el segundo ciclo, y para el tercer ciclo un mejoría del 16% y 41% respecto al filtro sin lavados y el filtro en procesos de adsorción, respectivamente.

Adicionalmente, se realizó un análisis SEM para determinar la influencia de la exfoliación hidrotérmica en la superficie del filtro monolítico y observar los cambios en la superficie del filtro después de cada ciclo de reacción. La figura 58b muestra que el ciclo 1 presentaba escamas bien definidas de aproximadamente 1 μm , pero hay zonas en la superficie que empiezan a saturar los poros después del primer ciclo. Por el contrario, después del segundo ciclo, la superficie muestra una menor rugosidad debido al aumento de la saturación de los poros. Durante el tercer ciclo, los poros están casi totalmente saturados y, por lo tanto, la superficie no muestra rugosidad. Esta comparación permite analizar el proceso de saturación de poros entre cada ciclo de reacción, hasta llegar a un punto en donde el agrietamiento y las escamas características de la superficie exfoliada del filtro FM4, se pierden después del tercer ciclo de la superficie, lo cual comprueba que la

saturación de los poros durante el proceso tiene una relación directa con la eficiencia del filtro y, debido a que el proceso de exfoliación por el método de hidrotermal permite la preparación de la superficie para la generación de una mayor cantidad de poros e incremento de estos, resulta de gran importancia para correlación de resultados en la degradación fotocatalítica del colorante MB. A partir de estos resultados, se elucida que la reducción de la capacidad de adsorción del filtro monolítico de sílice y la estabilidad fotocatalítica están directamente correlacionadas con la estabilidad de la morfología de la superficie.

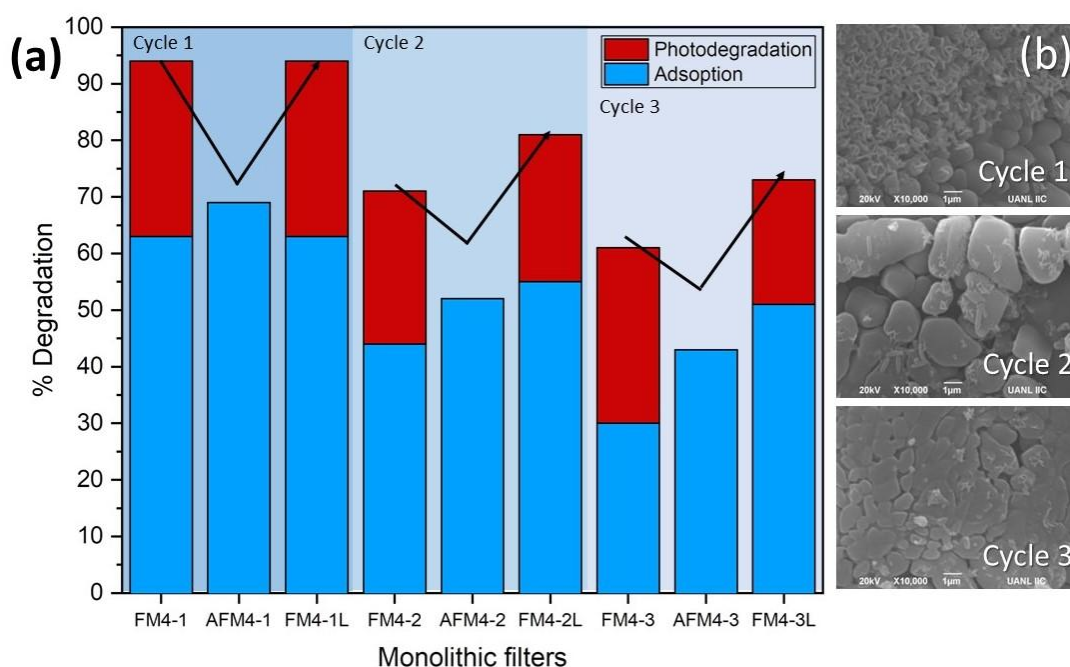


Figura 58. (a) Eficiencia fotocatalítica durante tres ciclos de reacción usando los filtros monolíticos FM4 (sin lavados), AFM4 (filtros en procesos de adsorción), FM4-L (filtros lavados); (b) Imágenes SEM del filtro FM4 (sin lavados) después de cada ciclo de reacción.

Dado lo anterior, se puede relacionar la capacidad de adsorción durante la primera hora de reacción de los filtros monolíticos con un proceso esencial para el proceso de degradación, debido a que promueve el contacto entre moléculas

contaminantes adheridas a la superficie, y posteriormente facilita su degradación a través de un doble fenómeno de adsorción/fotodegradación, como menciona (Chkirida et al., 2021). La capacidad de adsorción del filtro monolítico de sílice se correlacionó con la exfoliación superficial y el aumento de la fase α -cristobalita por el método de hidrotérmico. Cuihua Tang y col. 2015, informaron que la densidad del sitio de superficie del cuarzo y la α -cristobalita controla la disposición espacial del colorante MB adsorbido en la superficie, de manera que, el incremento de la fase α -cristobalita favorece la formación de silanoles Q^3 ($O_3-Si-OH$) y el monómero MB pasa a un ángulo de inclinación inferior entre el eje MB y la superficie del filtro monolítico durante la adsorción, lo cual requiere menos energía para levantar el extremo libre del monómero MB y favorece la adsorción de la molécula (Figura 59) (Pélisson et al., 2017). En este sentido, el aumento de la cristalinidad de la fase α -cristobalita y la exfoliación de la superficie por el método de hidrotérmico permitió aumentar el número de sitios activos en la superficie de filtros monolíticos para la degradación del colorante. Por lo tanto, la eficiencia de los filtros monolíticos de sílice se correlacionó con la capacidad de adsorción, lo que es consistente con los datos reportados (S. Sharma & Basu, 2020) (Ilkhechi & Kaleji, 2017) (Singh et al., 2019) (J. Yan et al., 2014) (Y. C. Zhang et al., 2018).

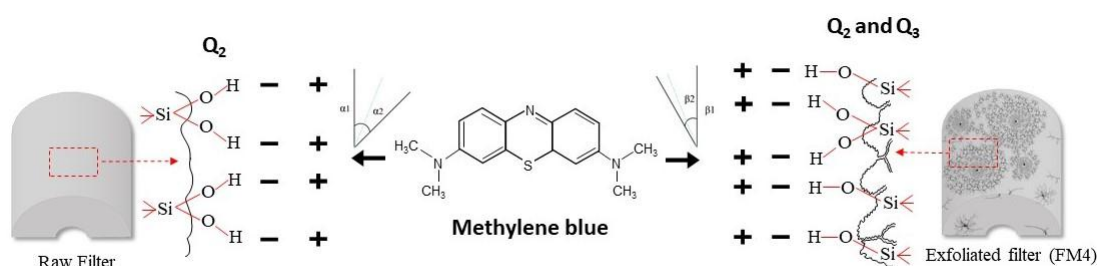


Figura 59. Esquema representativo de los cambios superficiales del filtro de sílice y los tipos de silanoles que permiten la adhesión del colorante MB

Por otro lado, la figura 60 muestra la comparación de la eficiencia del filtro monolítico de sílice sin tratamiento hidrotérmico ("raw-filter"), el filtro exfoliado

después del tratamiento hidrotérmico (FM4) y el polvo comercial de SiO_2 (CAS: 60676-86-0). Los resultados indican que la capacidad de adsorción y degradación del filtro puro y del polvo de SiO_2 es muy similar. Sin embargo, el filtro que fue sometido a un proceso de exfoliación superficial aumenta la capacidad de adsorción durante la primera hora de reacción, mejorando significativamente en un 35% y logrando un aumento de eficiencia de 2.5 mayor que el catalizador en polvo. Esto se debe a la modificación de la superficie por el método hidrotérmico, que provoca una variación de los enlaces de silicio y oxígeno, favoreciendo el aumento de la fase α -cristobalita, generando un mayor número de sitios activos y afinidad a la adsorción de la molécula orgánica.

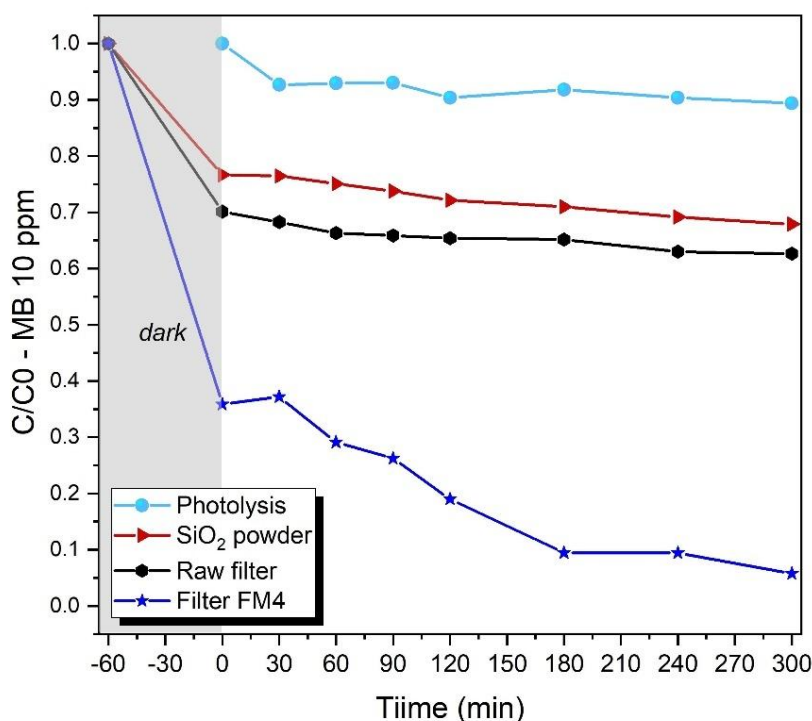


Figura 60. Degradación fotocatalítica de MB usando el filtro de sílice puro, filtro exfoliado FM4 y SiO_2 en polvo.

Para complementar el análisis producto de la evaluación fotocatalítica, se determinaron mediante espectroscopía IR los grupos funcionales de los productos de reacción en la degradación del colorante MB utilizando el filtro monolítico FM4. La figura 61 muestra el espectro de banda de absorción de la solución antes y

después de la evaluación fotocatalítica. La línea azul corresponde a la emisiones del colorante medido en polvo, mientras que, la línea negra corresponde al producto de reacción en polvo recolectado a través una extracción líquido-líquido tal y como se detalló en la sección 2.4.3. Se puede observar que varias bandas características del colorante MB desaparecieron después de la reacción de degradación como la banda cercana a $1,597\text{ cm}^{-1}$ que se relaciona con el doble enlace C-C de los alquenos (Kumpan et al., 2017), las bandas a $1,334$ y $1,251\text{ cm}^{-1}$ correspondiente a los enlaces de CO del grupo carboxilo y la banda a $1,039\text{ cm}^{-1}$ relacionados con el grupo benceno del anillo aromático (Sánchez-Orozco et al., 2018). Por lo tanto, las únicas bandas que indican la presencia de grupos alcanos (CH) se encuentran a $2,971\text{ cm}^{-1}$, aminas secundarias (CH-NH-CH) a $1,470\text{ cm}^{-1}$, aldehídos alifáticos ($\text{CH}_2\text{-CHO}$) a $1,373\text{ cm}^{-1}$, éteres alifáticos ($\text{CH}_2\text{-O-CH}_2$) a 954 cm^{-1} y grupos aromáticos (O-OH) a $3,350$, y $1,161\text{ cm}^{-1}$, grupos funcionales correspondientes a los subproductos de la degradación del colorante MB.

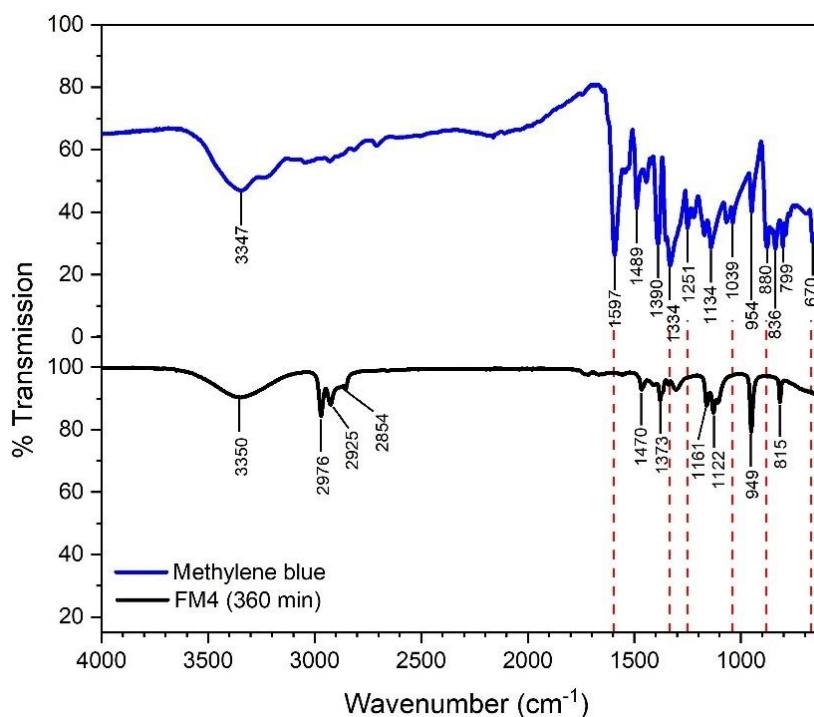


Figura 61. Espectro IR del colorante MB, y el producto de reacción a 300 min del filtro monolítico FM4

Los resultados permitieron proponer un mecanismo de descomposición de la molécula de colorante azul de metileno utilizando el filtro FM4. La figura 62 muestra la posible vía de degradación del tinte MB bajo fotocatalisis. La molécula de MB está formada por tres anillos de benceno con un enlace central de N y S, ver Figura 62a. Durante el comienzo de la reacción fotocatalítica se produce una descomposición de la molécula en la parte central, destruyendo el doble enlace del anillo de benceno, como se muestra en la Figura 62b. Esto causa una pérdida de color durante los primeros minutos de reacción, como se observa en las pruebas fotocatalíticas. Sin embargo, los anillos restantes se mantienen casi intactos mediante inserciones OH, como se muestra en la Figura 62c y 62d. Esto explicaría la alta capacidad de adsorción de los filtros exfoliados por un método hidrotérmico y la importancia del proceso de adsorción para una etapa posterior de degradación (Mohammad & Morrison, 2000) (Mondal et al., 2017).

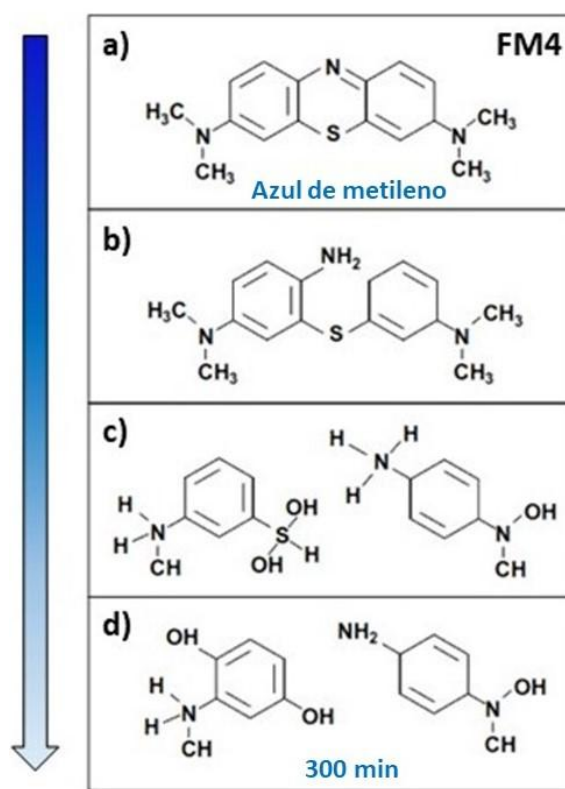


Figura 62. Posible vía y mecanismo del rompimiento de la molécula orgánica de MB usando el filtro FM4

3.2.8 Análisis del diseño de experimentos (DOE)

La variable de respuesta relacionada con el porcentaje de degradación del colorante MB se obtuvo mediante el diseño factorial 2^3 . Para el análisis de los factores que intervienen en la actividad fotocatalítica del filtro monolítico, se utilizó el software Statgraphics Centurion 16.0. En la figura 63, se muestran los factores que intervienen en el diseño de experimentos, la combinación de factores y el efecto estimado. Los resultados mostraron diferencias significativas entre todos los tratamientos ($p < 0,05$), donde destaca la temperatura como el factor con mayor influencia durante el proceso hidrotérmico, provocado por la exfoliación superficial del filtro monolítico y teniendo injerencia en la degradación fotocatalítica del colorante MB. En el diagrama de Pareto se observó cómo la temperatura tiene un valor estimado de hasta 3 veces superior que cualquier combinación de factores. Mientras que la interacción de los factores entre el tiempo y el pH no representa un valor determinante a la variable de respuesta, esto debido al incremento en la fase α -cristobalita y a la modificación en la superficie del filtro que permite una mayor área de contacto y sitios activos para la degradación del colorante.

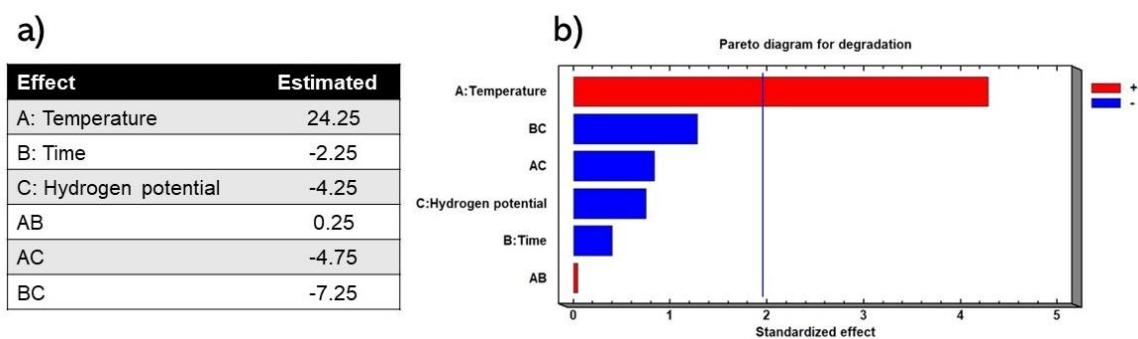


Figura 63. a) Efectos estimados por degradación, b) Diagrama de Pareto de degradación

El valor de Fisher (F) y el valor de probabilidad (P) de cada factor y sus interacciones se muestran en la tabla 13, donde la temperatura presentó un valor crítico por encima del nivel de significación (0.05). Por esta razón, la temperatura es

el único factor que resulta ser altamente significativo para influir en la variable de respuesta. Por otro lado, el coeficiente R^2 ajustado muestra valores determinantes que podrían sugerir la ampliación de los límites de confianza para obtener una reproducibilidad del modelo más fiable.

Tabla 13. Análisis de varianza y regresión múltiple para la degradación fotocatalítica del colorante MB utilizando los filtros monolíticos de sílice

Factor	Suma de cuadrados	DF	Cuadrado medio	F	P
A: Temperatura	1176.13	1	1176.13	18.38	0.0000
B: Tiempo	10.125	1	10.125	0.16	0.6908
C: pH	36.125	1	36.125	0.56	0.4525
AB	0.125	1	0.125	0.00	0.9647
AC	45.125	1	45.125	0.71	0.4011
BC	105.125	1	105.125	1.64	0.2000
Error total	66.125	1	66.125	1.03	0.3094
Total (corr.)	1438.88	1	1438.88		

$R^2 = 95.4044\%$

R^2 (ajustado por d.f.) = 67.8308%

Error estandar = 8.13173

Error medio absoluto = 2.875

Durbin-Watson statistic = 2.5

Lag 1 residual autocorrelation = -0.375

A partir de la discusión anterior fue posible determinar las propiedades físico-químicas de un filtro monolítico base sílice exfoliado por tratamiento hidrotérmico, realizando un análisis factorial de diseño de 2^3 para determinar la cristalinidad, los cambios morfológicos y de actividad fotocatalítica para la adsorción y degradación del colorante MB. La temperatura durante el proceso hidrotérmico provocó una influencia importante para la modificación de la superficie del filtro monolítico. En este caso, la capacidad de adsorción de los filtros monolíticos DOE es superior a la fotodegradación, debido a la exfoliación de la superficie por el método hidrotérmico. De hecho, después de la reacción fotocatalítica, la capacidad de degradación de los filtros monolíticos del DOE disminuyó en un 50%, debido a la saturación superficial,

el cambio morfológico y la falta de sitios activos. La actividad fotocatalítica del filtro de sílice monolítico revela que la degradación del colorante alcanzó el 94% bajo luz UV-Visible después de 360 min de reacción, que es 2.5 más que el polvo de SiO_2 , causado por la exfoliación de la superficie y el aumento en la fase α -cristobalita de SiO_2 . Además, después de 3 ciclos de reacción, la eficiencia de los filtros monolíticos disminuyó en un 35% debido a una ligera pérdida de poros y sitios activos en la superficie.

3.3 Filtros monolíticos depositados con óxidos metálicos (ZnO y $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)

3.3.1 Difracción de rayos-X (DRX)

Para el recubrimiento de los filtros monolíticos con ZnO y $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ se siguió el procedimiento descrito en la sección 2.1.2. Posteriormente fueron caracterizados mediante la técnica de difracción de rayos-X, con la finalidad de observar con mayor claridad los cambios de fase de acuerdo con el tratamiento al que fueron sometidos los filtros. En la figura 64 se muestra el difractograma de los filtros obtenidos donde el inciso (a) corresponde al “raw filter”, y en el inciso (b) se muestra el difractograma del filtro monolítico exfoliado (FM4) tratado químicamente por el método de hidrotermal a 180°C durante 14 hrs. En el difractograma se puede observar el aumento en las fases de α -cristobalita, β -cuarzo en la muestra FM4, respecto al “raw filter”, tal y como se analizó en la sección 3.2.1. En el inciso (c) se muestra el filtro monolítico depositado con partículas de óxido de zinc (ZnO@SiO_2). La relación en peso de las partículas de óxido de zinc respecto al filtro de sílice, que fueron depositadas, es de 97.5:2.5 (SiO_2 : ZnO). El difractograma mostró la presencia de partículas altamente cristalinas del ZnO , evidenciada por la existencia de los tres picos representativos del material a ángulos 2θ de 31.73 , 34.37 y 36.21° , de acuerdo con la tarjeta JCPDS 01-070-8070. Sin embargo, algunas de las reflexiones de la fase α -cristobalita y β -cuarzo del SiO_2 se superponen a las reflexiones del óxido de zinc. Así mismo, el patrón de difracción de rayos-X del inciso (d)

correspondiente al filtro de sílice depositado con partículas de óxido de hierro (III) ($\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$). Las reflexiones del óxido de hierro mostraron baja cristalinidad, lo cual dificulta la identificación de los picos debido a que se superponen a los picos de SiO_2 que presentan alta cristalinidad. Sin embargo, se puede distinguir cómo las reflexiones que se encuentran en 35.6° y 49.4° , muestran un crecimiento respecto al filtro exfoliado (inciso b), que puede estar relacionado con la presencia del óxido metálico, de acuerdo con la tarjeta JCPDS 00-033-0664.

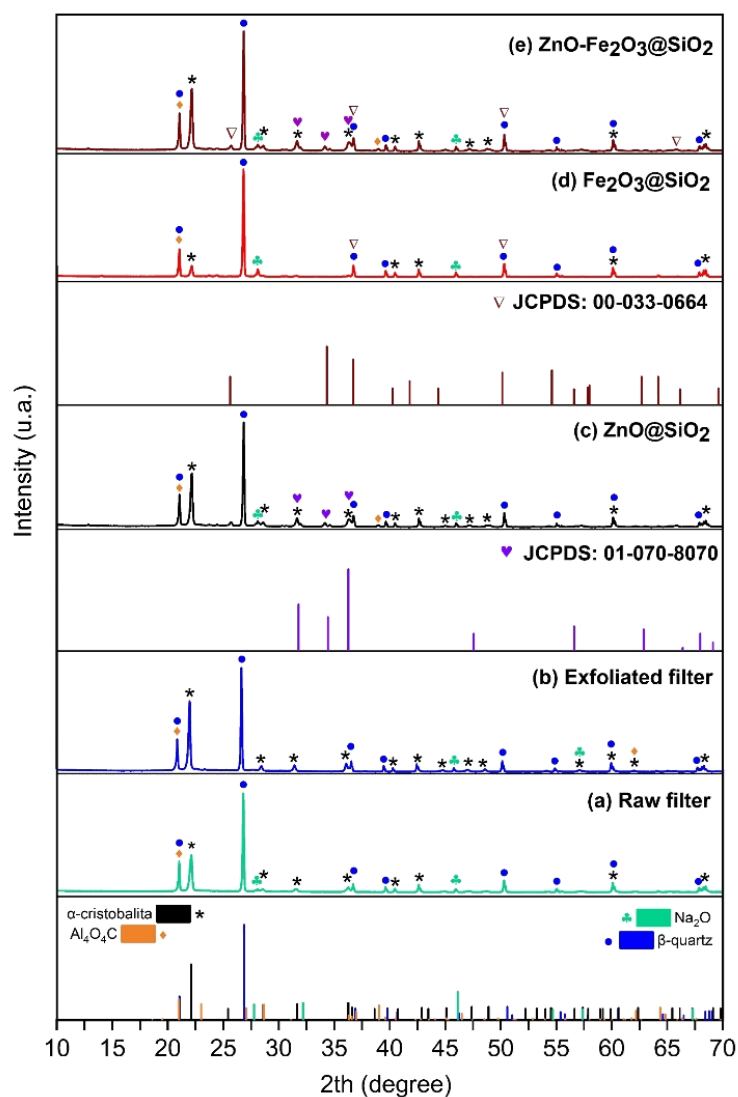


Figura 64. Patrón de difracción de rayos-X de: a) Raw filter, b) filtro exfoliado (FM4), c) $\text{ZnO}@\text{SiO}_2$, d) $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$, y e) $\text{ZnO-Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$

Por otro lado, el difractograma del filtro monolítico depositado con partículas de óxido de zinc y óxido de hierro ($\text{ZnO-Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$), que se muestra en el inciso (e), indica la presencia de las partículas del $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ depositadas sobre el filtro previamente sintetizado de $\text{ZnO}@\text{SiO}_2$, con una relación en peso de 98:2 ($\text{Zn}@\text{SiO}_2$: Fe_2O_3). La baja cristalinidad de las partículas de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ y la alta cristalinidad del filtro de sílice complican la identificación de las reflexiones características del óxido de hierro que se encuentran en 33.2° y 35.6° . Sin embargo, se pueden distinguir las tres reflexiones del ZnO, y ligeramente reflexiones en 24.1° , 35.6° , 49.4° , 66.0° que coinciden con una estructura cristalina romboédrica reportada en la ficha JCPDS 00-033-0664.

3.3.2 Espectroscopía de fotoelectrones de rayos-X (XPS)

Para corroborar los elementos y estados de oxidación de los óxidos metálicos (ZnO y $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) depositados en la superficie del filtro monolítico de sílice, se realizaron análisis de espectroscopía de fotoelectrones de rayos-X (XPS). La figura 65 muestra el espectro XPS del filtro exfoliado, comparado con los espectros de los filtros $\text{ZnO}@\text{SiO}_2$, $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$, y el filtro $\text{ZnO-Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$. En el inciso (b), se puede observar el espectro del filtro $\text{ZnO}@\text{SiO}_2$, que muestra señales de Zn 2p₃ a 1021.1 eV y Zn 2p₁ a 1,043.9 eV, lo que confirma la presencia de ZnO, tal y como informaron R. Al-Gaashani y col. (Al-Gaashani et al., 2013). Por otro lado, en el inciso (c), se presenta el espectro correspondiente al filtro $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$, el cual muestra, un espectro semejante al filtro monolítico exfoliado, con una ligera emisión de Fe 2p en 710.2 eV que corresponde al catión Fe^{3+} de la hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), según lo informado por Paul S. Bagus y col. (Bagus et al., 2020). Por último, el inciso (d) muestra el espectro correspondiente al filtro $\text{ZnO-Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$, el cual se destaca por emitir emisiones de Fe^{3+} más intensas en 710.9 y 724.5 eV, que corresponden a Fe 2p_{3/2} y Fe 2p_{1/2}, que concuerda con lo reportado anteriormente (Bagus et al., 2020) (Han et al., 2019). Lo cual confirma la presencia de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ en la superficie del filtro monolítico.

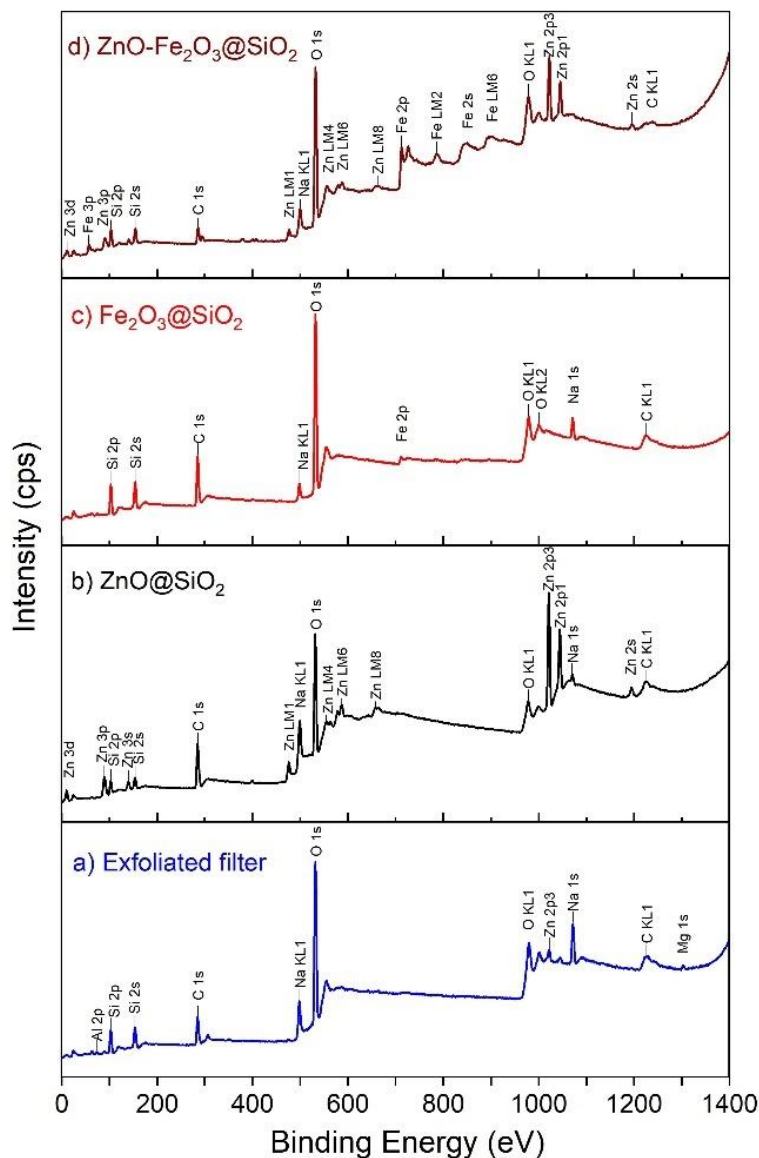


Figura 65. Espectro XPS de los filtros; a) Filtro exfoliado (FM4); b) ZnO@SiO_2 , c) $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{@SiO}_2$ y d) $\text{ZnO-Fe}_2\text{O}_3\text{@SiO}_2$

Por otro lado, la deconvolución de los elementos presentes en la superficie del monolito de $\text{ZnO-Fe}_2\text{O}_3\text{@SiO}_2$, se muestra en la figura 66. El inciso (a), se observa el espectro de Si 2p que señala tres componentes de SiO_2 a 101.4 eV, Si-O-Si a 102.3 eV y Si-OH a 103.3 eV. (Kaur et al., 2016) (Bywalez et al., 2012). El inciso (b), se muestran los picos de O 1s, el pico alto (O_L) a 531.8 eV corresponde a los iones O_2^- frecuentemente rodeados por iones Si en la estructura de SiO_2 . El

pico O_V a 531.0 eV se debe a las vacancias de oxígeno, y el pico O_C a 529.7 eV está relacionado con especies de oxígenos quimisorbidos. El inciso (c), muestran tres picos del espectro de Fe^{3+} 2p, los picos a 710.8 y 713.1 eV fueron referidos a Fe 2p_{1/2}, y el pico 724.8 eV corresponde a Fe 2p_{3/2}. Mientras que los picos a 719.1 y 732.7 eV se asignaron al Fe^{3+} de la α - Fe_2O_3 , como se informó previamente (Hao, S., Wang, H., Yang, 2021) (Han et al., 2019). Por otro lado, el inciso (d) muestra el espectro Zn 2p dividido en dos picos a 1044 y 1021.2 eV correspondientes a Zn 2p_{1/2} y Zn 2p_{3/2}, respectivamente, que se asignan al Zn tetraédrico con estado de oxidación 2⁺. El pico de Zn 2p_{3/2} podría originarse en los enlaces $Zn-O$, además, podría considerarse un pico débil a 1022.7 eV atribuido a $Zn-OH$ porque el hidrógeno tiene una mayor electronegatividad que el Zn , lo que conduce a una mayor densidad de carga positiva en los átomos unidos a los grupos OH (Qian et al., 2012) (Zhenzhen Li, 2018) (Zhao et al., 2019) (H. J. Kim et al., 2017).

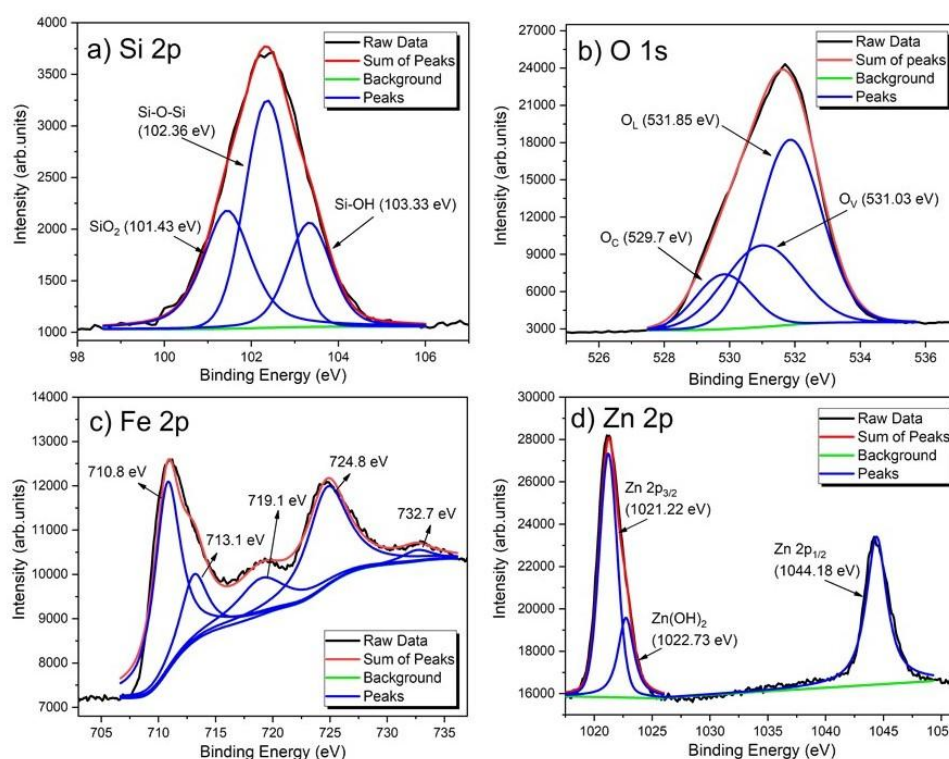


Figura 66. Deconvolución de los espectros XPS; (a) Si 2p, (b) O 1s, (c) Zn 2p y, (d) Fe 2p del filtro ZnO- Fe_2O_3 @SiO₂.

3.3.3 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

3.3.3.1 Óxido de Zinc (ZnO@SiO_2)

Se realizó un análisis superficial mediante la técnica de SEM de la superficie interna y externa del filtro monolítico. La figura 67 corresponde a las imágenes de SEM de la parte interna del filtro monolítico con depósitos de partículas de ZnO@SiO_2 por el método de hidrotermal. Las partículas de óxido de zinc muestran una morfología de barras en forma de prismas hexagonales bien definidas de hasta $5\text{ }\mu\text{m}$ de diámetro que crecen a partir de un núcleo y se estiran para conseguir la forma observada (inciso a y b). El crecimiento de las partículas de ZnO en la superficie del filtro muestra el crecimiento homogéneo, con una ligera presencia de partículas de un tamaño superior a $10\text{ }\mu\text{m}$ (inciso c y d). Las partículas de tamaño superior a $10\text{ }\mu\text{m}$ tienen un crecimiento distinto debido a que éstas no fueron absorbidas por la superficie de sílice. El crecimiento de barras de ZnO sobre una superficie rugosa, se debe al agrietamiento y porosidad del filtro obtenido por tratamiento hidrotérmico, que facilitó el cultivo y crecimiento de las partículas de Zn^{2+} que se infiltraron de manera continua sobre la superficie del filtro de sílice, que, a su vez, actúa como plantilla, y posteriormente las partículas de $\text{Zn}(\text{OH})_2$ continúan cristalizando como un prisma hexagonal separándose de la base de sílice. Este mecanismo de cristalización es similar al reportado por varios autores (Wang et al., 2018) (Aquino et al., 2018) (Lops et al., 2019).

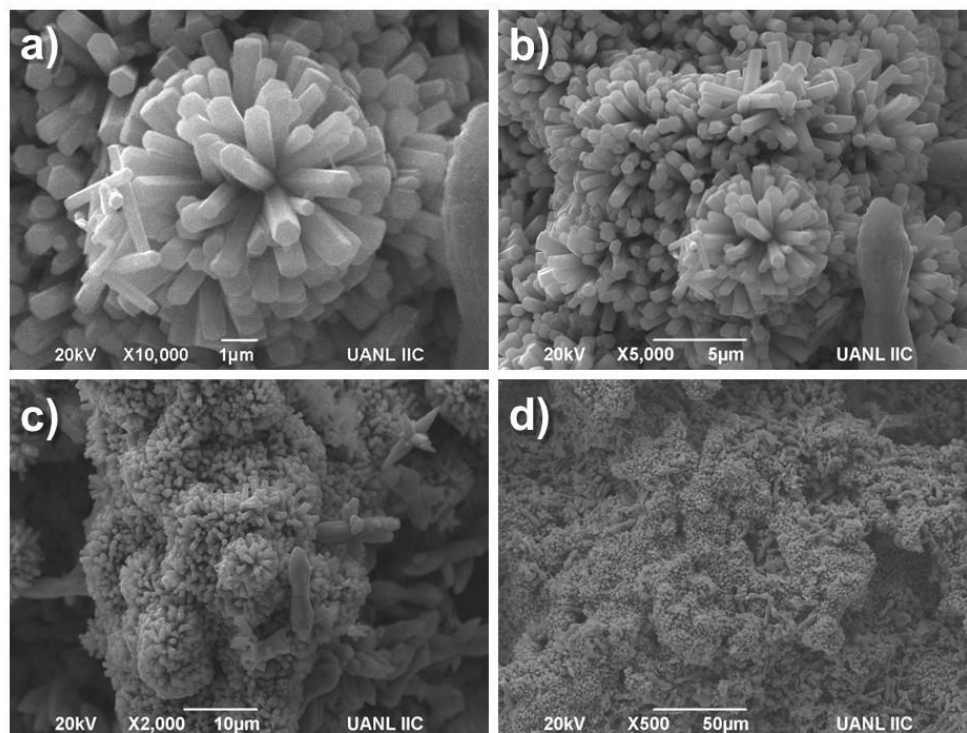


Figura 67. Imágenes SEM de la parte interna del filtro monolítico ZnO@SiO₂

Por otro lado, en la figura 68 se muestran las partículas de ZnO depositadas en la parte externa del filtro monolítico de sílice. En el inciso (a) y (b) se puede observar el cultivo de las partículas de zinc sobre la superficie. Mientras que en el inciso (c) exhibe como el crecimiento de algunas las partículas se da en forma de flor, con un mecanismo similar de cristalización al previamente descrito, donde las partículas crecen a partir de un núcleo y se estiran para conseguir la forma observada. La diferencia morfológica de las partículas de óxido de zinc en la superficie externa e interna del filtro se debe a la capacidad de absorción de los iones de zinc en la superficie de sílice durante la nucleación (Kumar & Rao, 2015).

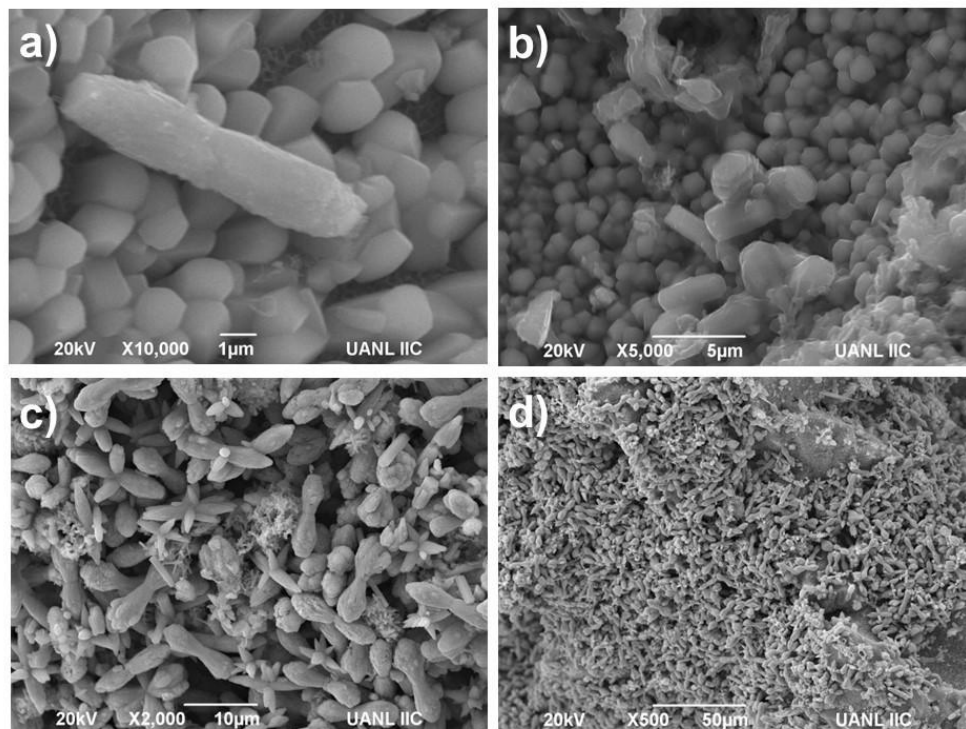


Figura 68. Imágenes SEM de la parte externa del filtro monolítico ZnO@SiO₂

3.3.3.2 Óxido de hierro (Fe₂O₃@SiO₂)

En la figura 69 se muestran las imágenes SEM tomadas de la superficie interna del filtro Fe₂O₃@SiO₂. En la imagen se observan las partículas del óxido de hierro depositadas con un tamaño de partícula inferior a 1 μm . La morfología que se percibe en el inciso (a) son partículas en forma de agujas y hojuelas que se encuentran aglomeradas en toda la superficie. Esta morfología ya ha sido reportada previamente por T. Adinaveen y col., Jin Kan y col., Yaqoob Khan y col. (Adinaveen et al., 2014) (Kan & Wang, 2013) (Khan et al., 2011). En el inciso (b) se puede observar cómo las partículas se depositan y aglomeran sobre la superficie de sílice saturando algunas grietas del filtro, siendo aún más evidente en los incisos (c) y (d), donde la superficie se observa saturada de partículas aglomeradas que pueden estar llenando algunos poros y grietas del filtro de sílice.

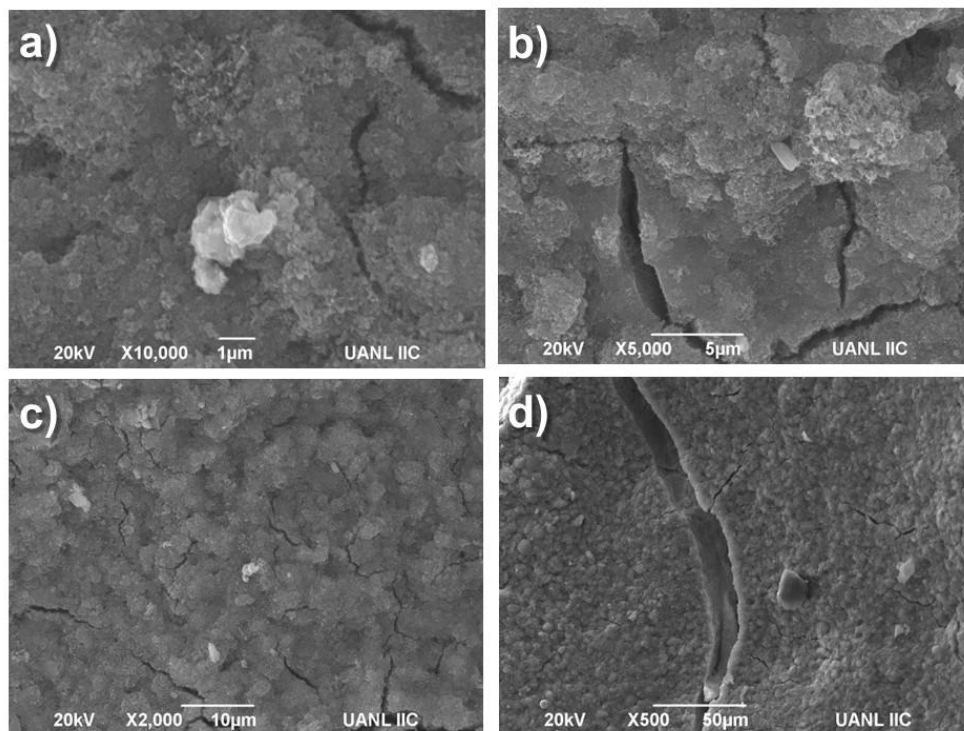


Figura 69. Imágenes SEM de la parte interna del filtro monolítico $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$

Así mismo, el depósito de partículas de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ en la superficie externa muestra una morfología similar a la observada en la superficie interna. La figura 70 muestra partículas aglomeradas con un tamaño inferior a $1\ \mu\text{m}$ distribuidas por la superficie del filtro monolítico. En el inciso (a), se puede identificar la morfología de agujas y hojuelas distribuida de manera homogénea en toda la superficie. Sin embargo, existen aglomeraciones de partículas de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ que forman cúmulos sólidos en forma de semiesferas de hasta $5\ \mu\text{m}$ que se puede observar en el inciso (b). De igual forma, tal y como se observa en la superficie interna, las grietas que suele tener la superficie del filtro monolítico se ven saturadas por las partículas de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ tal y como se observa en el inciso (c) y (d).

De manera que, la matriz de SiO_2 limita el crecimiento de las partículas de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ durante el proceso de nucleación. Las partículas depositadas en la superficie interna y externa del filtro muestran un tamaño homogéneo y menor que $1\ \mu\text{m}$, con

una morfología de hojas y agujas, similar a la reportada por J. Kan et.al. y R. Liu et.al. (Kan & Wang, 2013) (R. Liu et al., 2013).

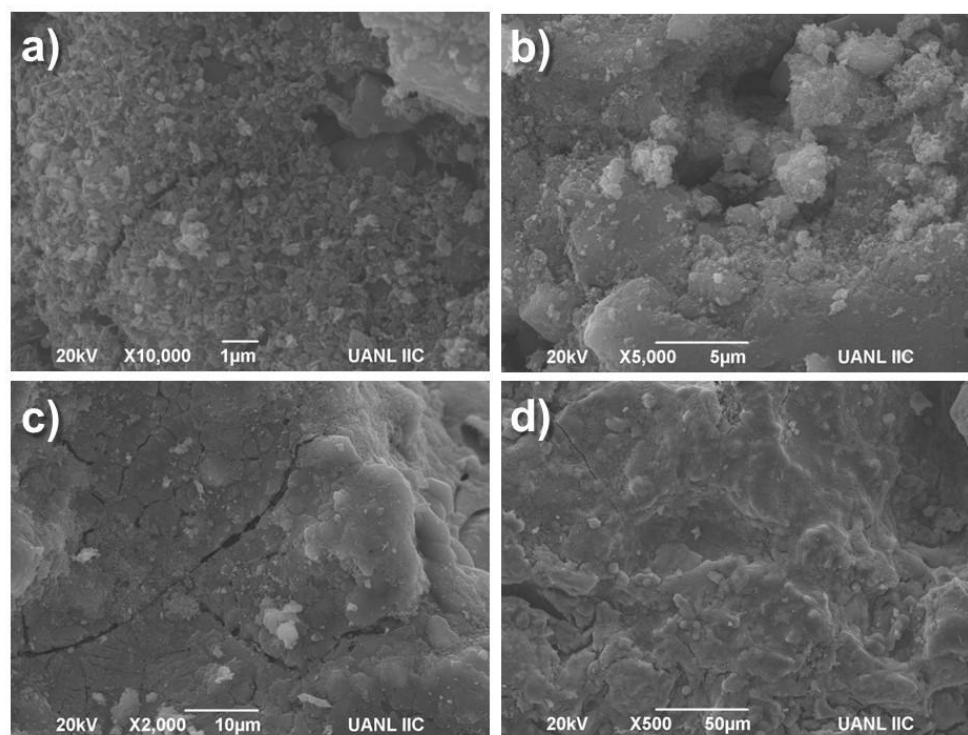


Figura 70. Imágenes SEM de la parte externa del filtro monolítico $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$

3.3.3.3 Óxido de zinc y óxido de hierro ($\text{ZnO}-\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$)

Las imágenes de la figura 71, muestran las partículas de óxido de zinc y óxido de hierro depositadas sobre la superficie interna del filtro monolítico. En el inciso (a) se puede observar algunas aglomeraciones de partículas de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ que se encuentran depositadas en la superficie del filtro monolítico, junto con partículas de zinc y algunas partículas más pequeñas de SiO_2 . En el inciso (b) se puede observar cómo la superficie de sílice se encuentra completamente agrietada y sobre ella se van depositado las partículas de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ y ZnO . Tal y como se muestra en la imagen, el depósito no es homogéneo, debido a que se observa cómo está la superficie completamente saturada de la deposición de los óxidos metálicos, como

la que se observa al fondo del inciso (b), y otras zonas de la superficie donde es menor la cantidad de partículas que se puede observar sobre la superficie del filtro. En el inciso (c) es más evidente la aglomeración de las partículas depositadas, mientras que en el inciso (d) muestra una superficie que mayormente tiene partículas aglomeradas en los poros y grietas de la superficie.

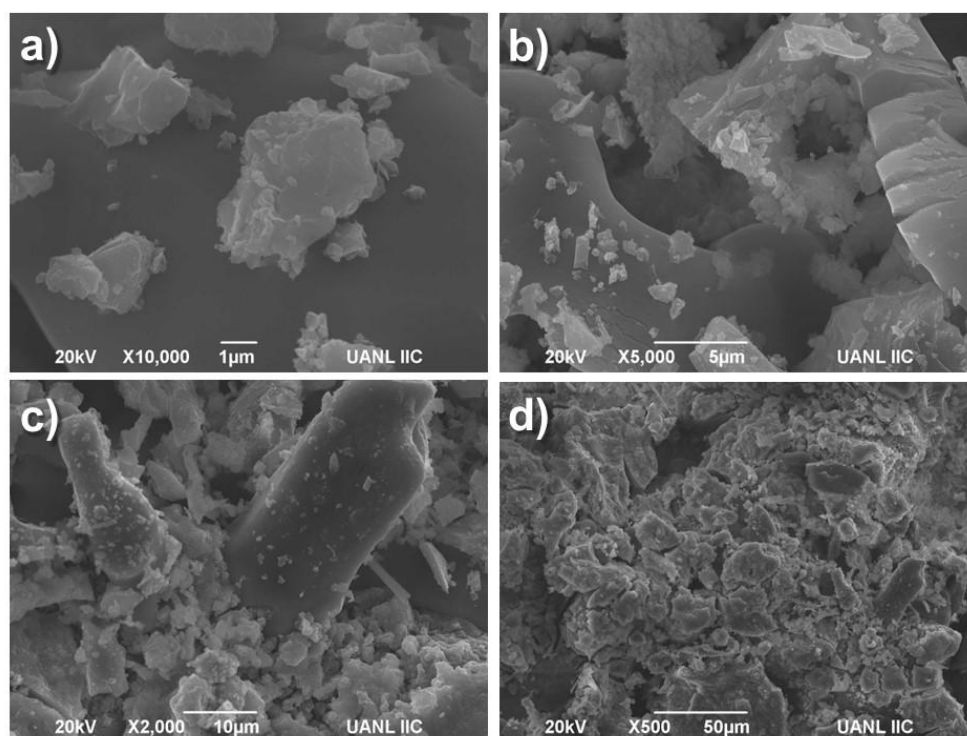


Figura 71. Imágenes SEM de la parte interna del filtro monolítico ZnO-
Fe₂O₃@SiO₂

Para corroborar los elementos presentes depositados sobre la superficie interna del filtro monolítico, se realizó un mapeo elemental y un análisis EDS de la superficie interna del filtro monolítico de sílice. La figura 72a muestra una zona de la superficie interna del filtro ZnO-Fe₂O₃@SiO₂. El análisis elemental EDS detecta un mayor porcentaje de Si y O, y también la presencia de Zn y Fe. El porcentaje de C se puede adjudicar a que el análisis se realizó en una cinta de carbón. En el inciso b-d, se observa la posición en la superficie de silicio, zinc y hierro, respectivamente.

Se corrobora la distribución de los óxidos metálicos en toda la superficie, sin embargo, hay zonas donde se aglomeran las partículas principalmente en las grietas y poros.

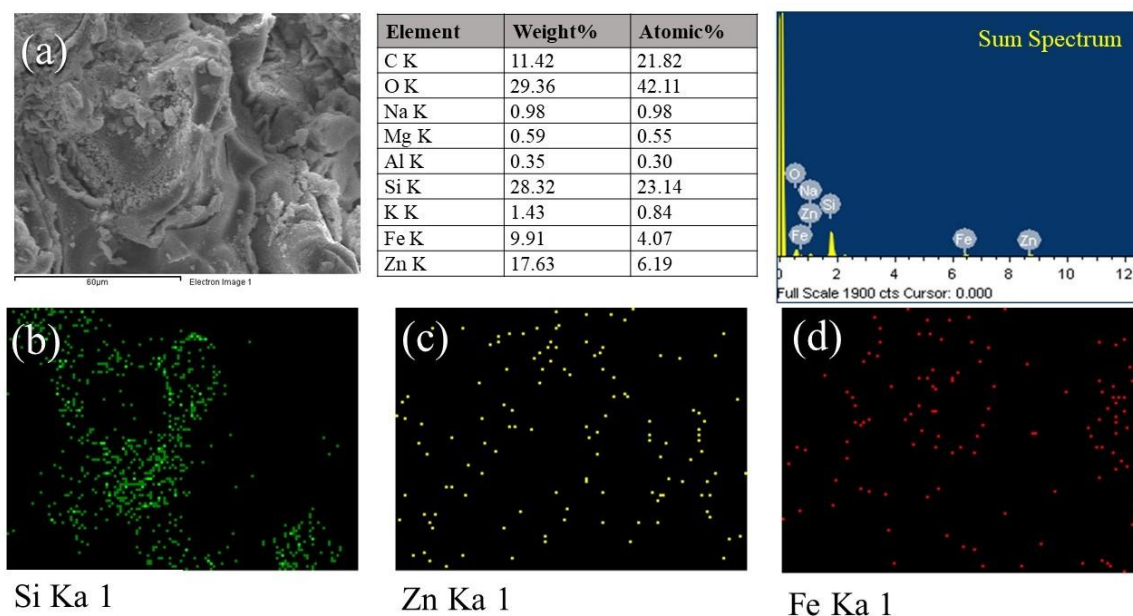


Figura 72. Espectro EDS y micrografía SEM con mapeo elemental de la superficie interna del filtro ZnO-Fe₂O₃@SiO₂

Por otra parte, la morfología en la parte externa de la superficie de filtro monolítico ZnO-Fe₂O₃@SiO₂ se observa en la figura 73. En el inciso (a) y (b) se observa una superficie que se encuentra completamente agrietada producto del doble proceso hidrotermal en el depósito de óxidos metálicos. Si bien, no se puede identificar la morfología de cada uno de los óxidos metálicos depositados, se identifica una franja ondulada en forma de hojas, en el inciso (a) y (b), donde se depositan y crecen las partículas de ZnO. De forma similar a lo observado por Yanjun Liu et al. 2015, los iones de Fe³⁺ se adhieren y distribuyen en la superficie de sílice, algunos otros se adsorben en la superficie de ZnO para formar iones de [Fe (OH)₄]⁻, durante el proceso de hidrotermal pierden OH⁻ y H₂O permitiendo el

crecimiento de partículas de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (Yanjun Liu et al., 2015) (Ali et al., 2018). De igual forma, en los incisos (c) y (d) el comportamiento del depósito ZnO y $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ se comporta de forma similar en la superficie externa e interna, debido a que la mayor parte de las aglomeraciones de partículas se puede distinguir en las grietas y poros de la superficie.

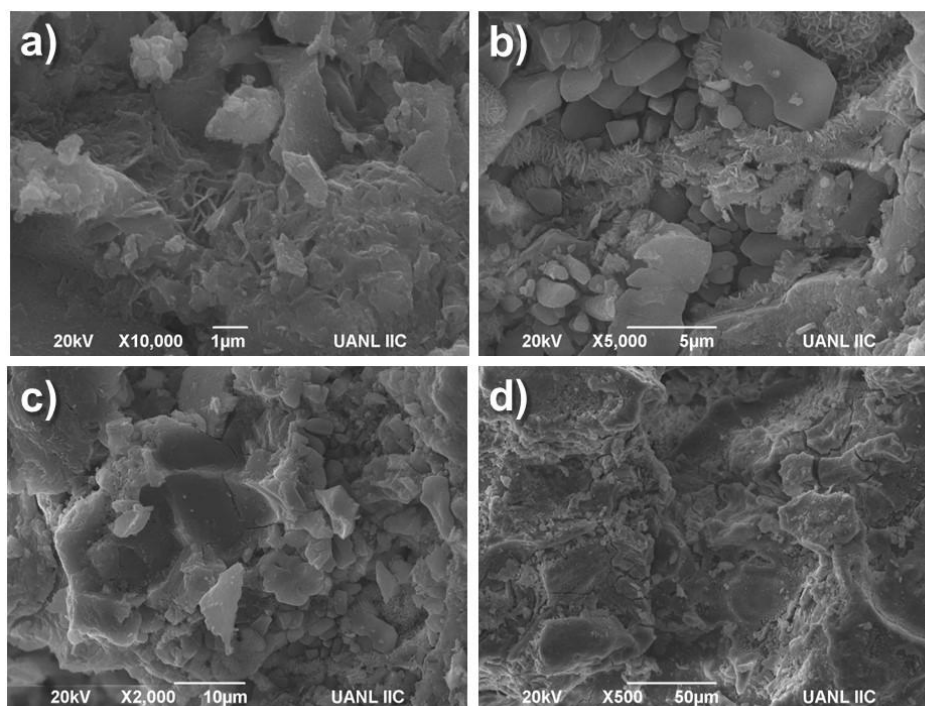


Figura 73. Imágenes SEM de la parte externa del filtro monolítico $\text{ZnO-Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$

Para determinar la composición química y estudiar la distribución de los elementos presentes se realizó el análisis puntual EDS y el mapeo del filtro $\text{ZnO-Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$ (figura 74). El análisis elemental indica la presencia de los elementos Si, Zn y O, demostrando el crecimiento de partículas ZnO y, en un porcentaje menor, se puede detectar la presencia de partículas Fe depositadas y distribuidas sobre esta misma área. En el análisis elemental por mapeo (figura 74 b-d), se puede detectar cómo se distribuye el Zn y Fe en la superficie de sílice, destacando su distribución uniforme y cerca de la franja ondulada al centro y en la parte superior derecha de la figura 74a. Con lo observado en distintas micrografías, se puede

inferir que el depósito y crecimiento de las partículas en la franja central y en zonas similares se podría explicar dado que en esas zonas de la superficie, anteriormente se encontraban grietas y/o poros en donde los iones de Zn y Fe se cultivaron y crecieron más fácilmente. Por tal motivo, el depósito de las partículas de ZnO y α -Fe₂O₃ sobre la superficie de sílice, en ciertas zonas, pueden verse distribuido y de manera aglomerada.

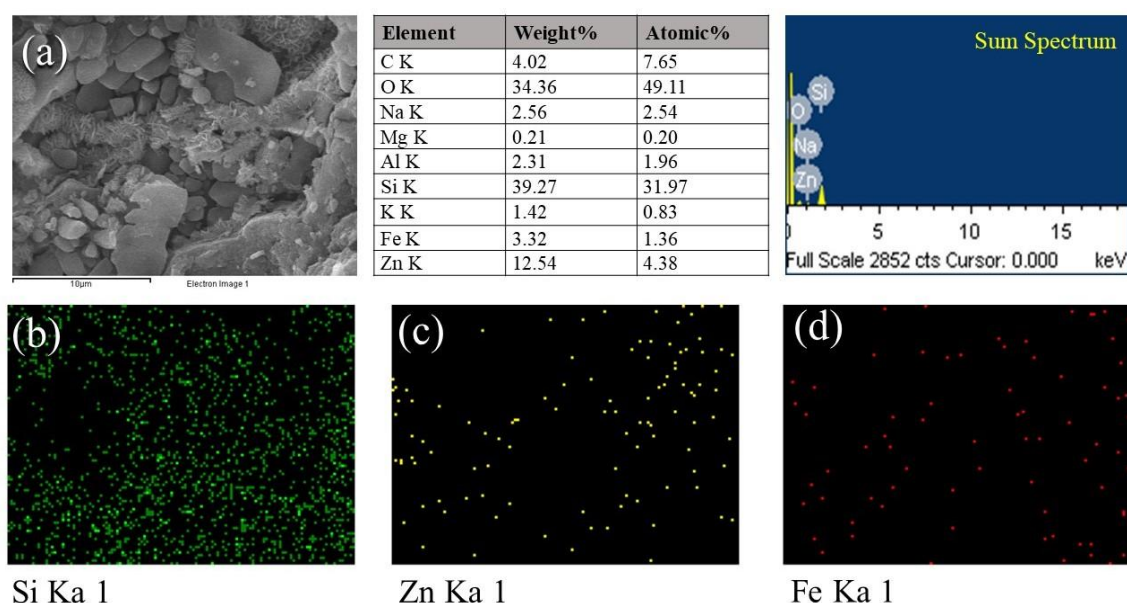


Figura 74. Espectro EDS y micrografía SEM con mapeo elemental de la superficie externa del filtro ZnO-Fe₂O₃@SiO₂

La deposición de óxidos metálicos en la superficie del filtro de sílice depende de la capacidad de adsorción (Wang et al., 2018). La matriz de SiO₂ impide la aglomeración de las partículas depositadas (Ali et al., 2018). Aquellas partículas que no consiguen insertarse en la superficie de sílice o adherirse a las partículas de zinc previamente depositadas no consiguen cristalizar. De igual forma, la parte interna y externa del filtro monolítico presenta diferente capacidad de adsorción, producto de la exfoliación superficial por el método hidrotermal. La exfoliación superficial provoca

una mayor generación de poros y, en consecuencia, una mayor afinidad para el crecimiento de las partículas en la superficie.

En la figura 75 se muestran las diferentes morfologías obtenidas en la superficie del filtro monolítico de sílice en el proceso de depósito de los óxidos metálicos ZnO y α -Fe₂O₃. En las figuras 75(a) a la 75(d) se muestran las imágenes SEM de la parte interna del filtro, mientras que, las figuras 75(e) a la 75(h) muestran las micrografías de la superficie externa del filtro monolítico SiO₂ exfoliado, ZnO@SiO₂, Fe₂O₃@SiO₂ y ZnO-Fe₂O₃@SiO₂, respectivamente.

Las figuras 75(a) y 75(e) corresponden a los filtros monolíticos de sílice exfoliados por el método de hidrotermal. Las imágenes muestran una superficie rugosa que se rompe en capas en forma de escamas que se desprenden de la superficie. Tal y como se discutió previamente en la sección 3.2.5, la concentración de pH en la solución influye en la formación de las capas superficiales, y en combinación con un tiempo prolongado durante el proceso hidrotérmico los iones de NH₄⁺ y el aumento en la temperatura, se modifica el crecimiento de los cristales, definiendo la formación de capas superficiales en una forma circular, debido a la convección de calor, la difusión de iones y concentración de disolvente. La modificación de la superficie del filtro de sílice causada por el proceso hidrotérmico se debe a una ruptura aleatoria de los enlaces silicio-oxígeno, como informaron Cuihua Tang y col. 2015 (Tang et al., 2015). La diferente disposición atómica y las diversas formas de ruptura de enlaces Si-O en las estructuras cristalinas β -cuarzo y α -cristobalita dieron lugar a una microestructura diferente en la superficie. Lo que desempeña un papel crucial en los procesos de adsorción y la deposición de semiconductores en la superficie (Tang et al., 2015).

En los incisos (b) y (f), se muestran las partículas de óxido de zinc en forma de prismas hexagonales depositadas en el filtro monolítico ZnO@SiO₂. La superficie interna muestra una morfología de barras bien definidas de hasta 5 μ m de diámetro que crecen a partir de un núcleo y se estiran para conseguir la forma observada. Mientras que, en la superficie externa, destaca el crecimiento de barras de ZnO

sobre una superficie rugosa, que fueron cultivadas y crecidas sobre la superficie del filtro de sílice y que actúa como plantilla para la infiltración continua de Zn^{2+} sobre la superficie exfoliada, y algunas partículas de $\text{Zn}(\text{OH})_2$ que continúan cristalizando como un prisma hexagonal separándose de la base de sílice, tal como se discutió previamente en la sección 3.3.3.1.

Por otro lado, en las figuras 75(c) y 75(g) se muestran las imágenes SEM del filtro $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$ depositadas sobre la superficie del filtro. La matriz de SiO_2 limita el crecimiento de las partículas de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ durante el proceso de nucleación. Las partículas depositadas en la superficie interna y externa del filtro muestran un tamaño homogéneo y menor que $1\text{ }\mu\text{m}$, con una morfología de hojas y agujas, similar a la reportada por J. Kan et.al. 2013 y R. Liu et.al. 2013, descrito previamente en la sección 3.3.3.2. (Kan & Wang, 2013) (R. Liu et al., 2013).

Por último, en las figuras 75(d) y 75(h), los filtros monolíticos $\text{ZnO-Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$ muestran una superficie completamente agrietada, producto del doble proceso hidrotermal en el depósito de óxidos metálicos. En la figura 75(d) se perciben prismas hexagonales de ZnO en la superficie del filtro, mientras que en la figura 75(h) se muestra una franja ondulada en forma de hojas, similar a la observada en la figura 75(f) donde se depositan y crecen las partículas de ZnO . De forma similar a lo observado por Yanyun Liu et al. 2015. Los iones de Fe^{3+} se adhieren y distribuyen en la superficie de sílice, algunos otros se adsorben en la superficie de ZnO para formar iones de $[\text{Fe}(\text{OH})_4]^-$, durante el proceso de hidrotermal pierden OH^- y H_2O permitiendo el crecimiento de partículas de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (Yanyun Liu et al., 2015) (Ali et al., 2018).

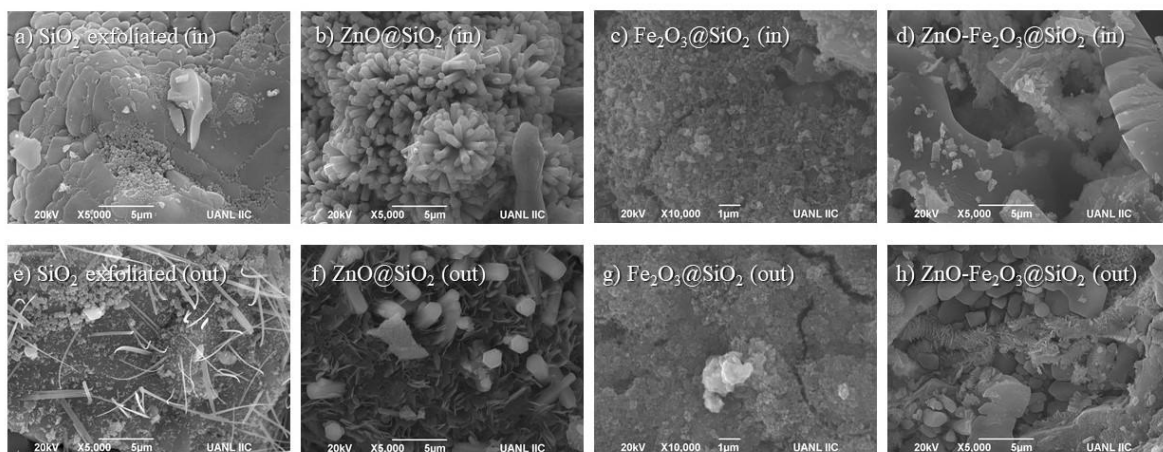


Figura 75. Imágenes SEM del filtros monolítico de sílice; SiO₂ exfoliated, ZnO@SiO₂, Fe₂O₃@SiO₂, ZnO-Fe₂O₃@SiO₂

Siguiendo el proceso de crecimiento de las partículas de ZnO por la técnica de SEM, se puede observar que las partículas se cultivaron y crecieron en la superficie del filtro monolítico de SiO₂, haciendo que la superficie de sílice funcionara como una especie de template. Posteriormente, con la infiltración continua de Zn²⁺, algunas partículas de Zn (OH)₂ continúan creciendo en el tronco del prisma, separándose de la base de sílice hasta cristalizar una morfología tipo flor. Este mecanismo de cristalización es similar al reportado por diversos autores (Wang et al., 2018) (Aquino et al., 2018) (Lops et al., 2019). De manera que, en un segundo proceso de síntesis, los iones de Fe³⁺ se adhieren más fácilmente a la superficie del filtro monolítico previamente exfoliada, y permite el crecimiento de partículas de α-Fe₂O₃ sobre la superficie del filtro y sobre las partículas de ZnO depositadas. Este proceso se encuentra esquematizado en la figura 76.

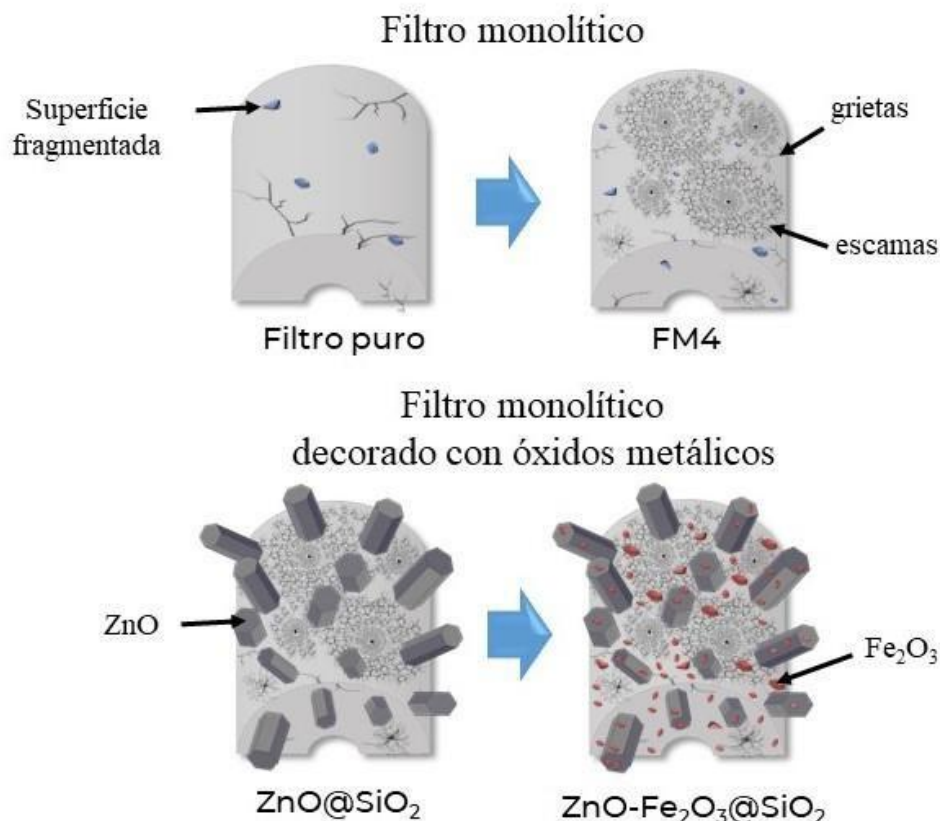


Figura 76. Diagrama de cambios superficiales y depósito de óxidos metálicos sobre la superficie del filtro monolítico de sílice

La adherencia de las partículas de los óxidos metálicos (ZnO , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) sobre la superficie del filtro monolítico de sílice se percibe de manera visual después de cada proceso de síntesis, debido a que se pueden detectar los cambios en la tonalidad del filtro. En la figura 77 se muestran las fotografías de los filtros monolíticos sintetizados por el método de hidrotermal. Se puede observar cómo el filtro exfoliado de sílice (FM4) muestra una tonalidad blanquecina, con una superficie externa evidentemente porosa. El filtro ZnO@SiO_2 , muestra una tonalidad beige y una superficie menos porosa que el filtro FM4. El filtro $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{@SiO}_2$, exhibe una tonalidad marrón característica del hierro, lo que hace evidente el depósito del material. Mientras que, el filtro $\text{ZnO-Fe}_2\text{O}_3\text{@SiO}_2$ mantiene una tonalidad rojiza

característica del hierro, pero un poco más tenue e incluso con partes blanquecinas que infieren la presencia de zinc.

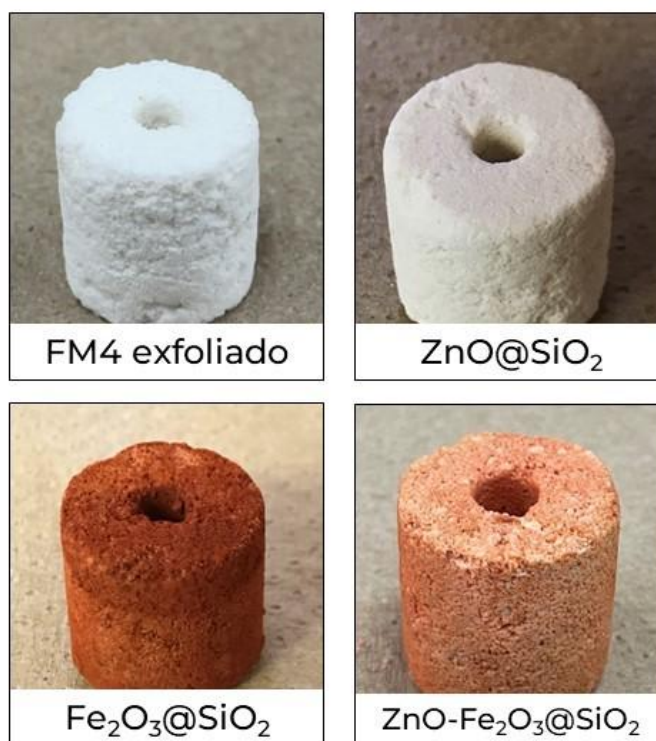


Figura 77. Fotografías de los diferentes filtros monolíticos sintetizados por el método de hidrotermal

3.3.4 Fisisorción de nitrógeno (BET)

Las propiedades texturales de los filtros monolíticos fueron evaluadas utilizando la técnica de fisisorción de nitrógeno. Se siguió el método BET para analizar el área superficial, el diámetro medio de los poros y el volumen medio de los mismos. En la tabla 14 se muestran los resultados obtenidos.

Los filtros monolíticos de sílice tienen una baja interacción entre la superficie adsorbente y el adsorbato, esto debido a la alta cristalinidad de los materiales tal y como se observó por DRX. Los resultados obtenidos muestran que, la exfoliación del filtro monolítico (FM4) incrementó hasta 5 veces más el área superficial respecto

al “raw filter”. Mientras que el filtro $\text{ZnO-Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$ incrementó el área superficial 1.5 veces más que el filtro “ SiO_2 exfoliated” y hasta 7 veces más que el “raw filter”. El depósito de partículas de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ no representa un cambio aparente respecto al filtro exfoliado. Por otro lado, el depósito de partículas de ZnO otorga un incremento en el área superficial y volumen de poro. Los valores de volumen y diámetro de poro del filtro $\text{ZnO-Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$ similares a lo reportado por Surbhi Sharma y col. (S. Sharma & Basu, 2020) (M. Sharma et al., 2019). Sin embargo, estos resultados no son determinantes debido a que no hay diferencia significativa entre cada muestra. Por otro lado, el incremento en el área superficial está relacionado con una mayor generación de especies oxidantes debido a que hay más sitios activos disponibles en la superficie, por lo que, se espera que estos presenten una mayor eficiencia fotocatalítica (Lops et al., 2019).

Tabla 14. Área superficial, volumen y diámetro de poro de los filtros monolíticos

Muestra	Área superficial (m^2/g)	Volumen de poro (cm^3/g)	Diámetro de poro (nm)
Raw Filter	0.32	0.0742	106.52
FM4 exfoliado	1.57	0.3621	24.74
$\text{ZnO}@\text{SiO}_2$	2.56	0.5897	24.30
$\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$	1.58	0.3638	31.74
$\text{ZnO-Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$	2.34	0.5378	24.06

3.3.5 Espectroscopía de reflectancia difusa UV-Vis (E_g)

Se realizó el análisis de espectroscopía de reflectancia difusa UV-Vis para estudiar las propiedades ópticas de los filtros monolíticos de sílice. De igual forma, se calculó la energía de ancho de banda (E_g) de las muestras mediante el método de Kubelka-Munk. En la figura 78 se muestran los espectros de absorción de los filtros monolíticos. El “raw filter” y el filtro exfoliado muestran una absorción intrínseca en la región ultravioleta y se estiman valores de E_g de 3.7 y 3.8 eV,

respectivamente. Sin embargo, cuando se incorpora ZnO (ZnO@SiO_2), el valor de E_g aumenta hasta 4.5 veces. Mientras que la adición de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ($\text{Fe}_2\text{O}_3\text{@SiO}_2$) provocó una disminución considerable de E_g en los filtros que ronda los 1.9 eV. Esto demuestra que la presencia del óxido metálico en la superficie del filtro influye en la absorción en el espectro UV-Visible. Por otro lado, la heterounión $\text{ZnO-Fe}_2\text{O}_3\text{@SiO}_2$ presentó un valor de ancho de banda de 3.3 eV., por lo que puede absorber más fotones y generar un mayor número de electrones y huecos, lo que podría favorecer una mejor actividad fotocatalítica en la región de ultravioleta-visible.

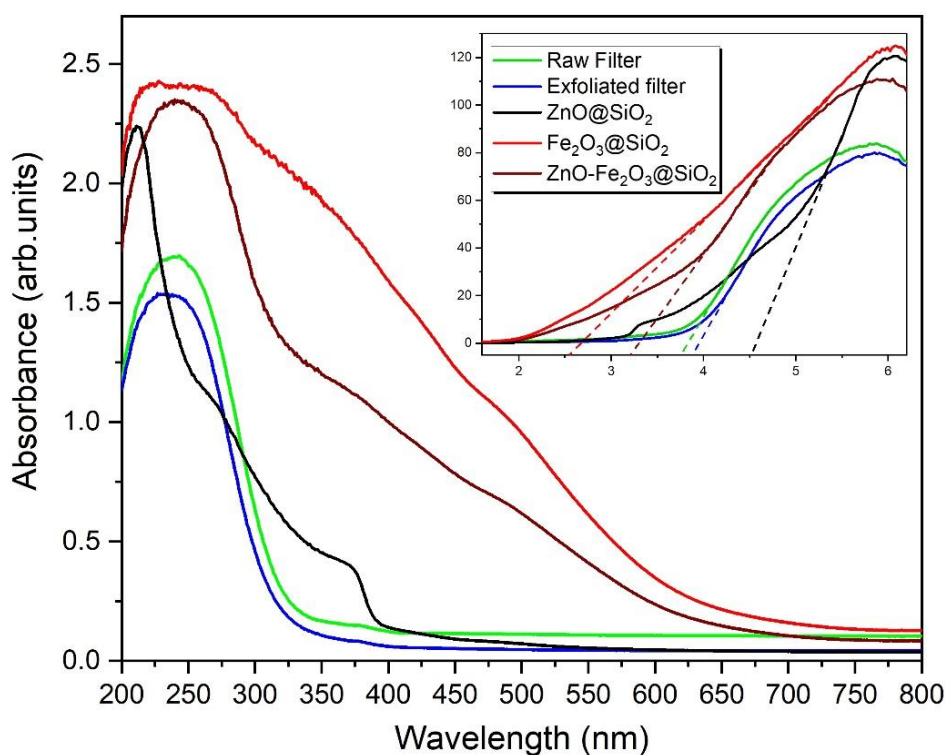


Figura 78. Espectro de absorción ultravioleta-visible de los filtros monolíticos

3.3.6 Degradación fotocatalítica del azul de metileno (MB) en reactor tipo batch

La eficiencia fotocatalítica de los filtros se evaluó en la degradación del colorante MB a 10 ppm, utilizando una lámpara de xenón de 35W colocada sobre la solución tal y como se detalla en la sección 2.3.2. En la figura 79 se puede observar que el depósito de los óxidos metálicos influye directamente en la capacidad de adsorción de la molécula sobre la superficie, y posteriormente en la degradación del colorante, mejorando la eficiencia de degradación del raw filter en un 43 y 57% para los filtros depositados con ZnO y α -Fe₂O₃, respectivamente.

La capacidad de adsorción de los filtros ZnO@SiO₂ y Fe₂O₃@SiO₂ está correlacionada con el ancho de banda y el tamaño de partícula de los óxidos metálicos depositados en la superficie del filtro. Las partículas de α -Fe₂O₃, al mostrar un tamaño inferior a 1 μ m, permitieron una mayor generación de sitios activos donde puede adherirse la molécula orgánica y reaccionar con el semiconductor (Nguyen-Phan et al., 2015). Por lo tanto, los filtros que contienen partículas de α -Fe₂O₃ mostraron una mejor absorción que mejora la decoloración del colorante. Por otro lado, el filtro ZnO-Fe₂O₃@SiO₂ muestra una capacidad de adsorción en la primera hora de reacción superior al filtro monolítico puro y el filtro ZnO@SiO₂, y ligeramente inferior que el filtro exfoliado FM4 y el filtro Fe₂O₃@SiO₂. De manera que, el depósito de las partículas en prisma hexagonal de ZnO, provocó una pérdida en la porosidad y adsorción del colorante. Sin embargo, la presencia de los semiconductores (ZnO- α -Fe₂O₃) en la superficie del filtro mejora los procesos de óxido-reducción durante todo el proceso de reacción, manteniendo una cinética constante y una elevada eficiencia de degradación fotocatalítica (94%) para el filtro ZnO-Fe₂O₃@SiO₂.

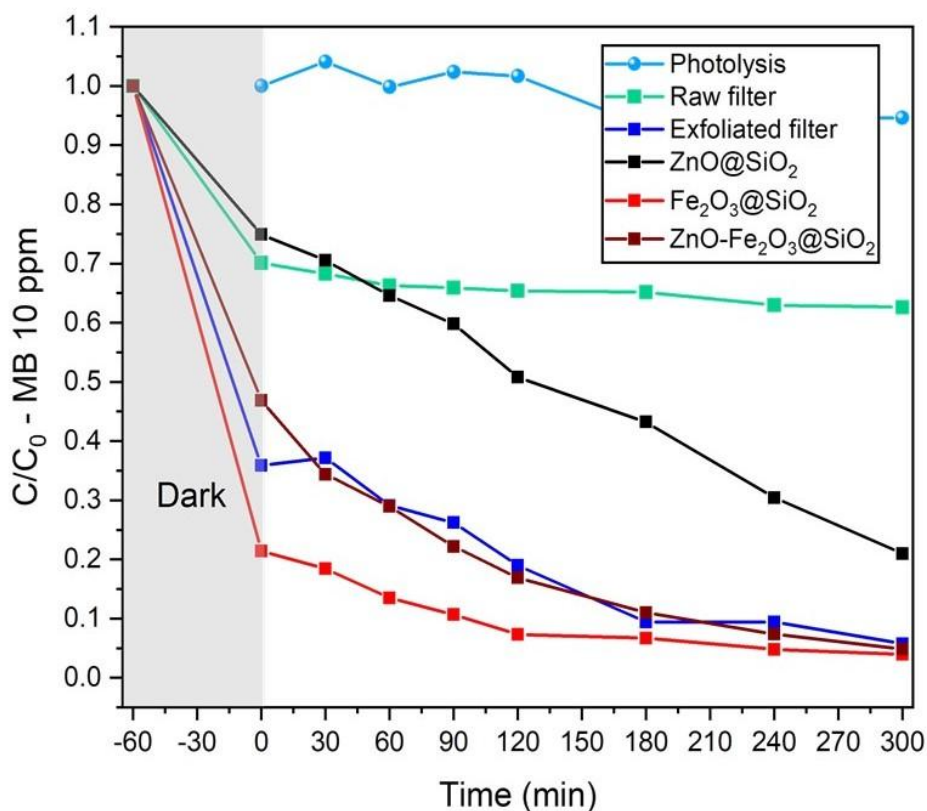


Figura 79. Degradación fotocatalítica de MB utilizando el filtro monolítico de sílice puro, el filtro exfoliado FM4, y los filtros con partículas de Fe₂O₃ y ZnO

Para dar seguimiento a la reacción fotocatalítica se identificaron los cambios en el espectro de absorción del colorante MB durante la degradación fotocatalítica, usando ZnO-Fe₂O₃@SiO₂. En la figura 800 se observó que, el proceso de adsorción de la primera hora de reacción ocasiona un efecto batocrómico en el espectro de máxima absorbancia del colorante a 663 nm. Este efecto está correlacionado con el rompimiento de los enlaces bencénicos del colorante (Chatterjee & Dasgupta, 2005). De manera que, a diferencia del filtro exfoliado FM4, el filtro ZnO-Fe₂O₃@SiO₂ tiende a romper los enlaces de la molécula orgánica desde la primera hora de reacción, debido a una mayor generación de especies oxidantes, mismas que se pueden notar en el espectro de UV-Vis a bajas longitudes de onda, entre 200 y 250 nm, que se atribuye a la

generación de radicales oxidativos y la inserción de OH en la molécula orgánica. Por lo tanto, el depósito de los óxidos metálicos (ZnO, Fe₂O₃) proporciona al filtro monolítico una capacidad de degradación de la molécula orgánica de forma instantánea y constante al iniciar la reacción fotocatalítica, sin perder la capacidad de adsorción del filtro de sílice.

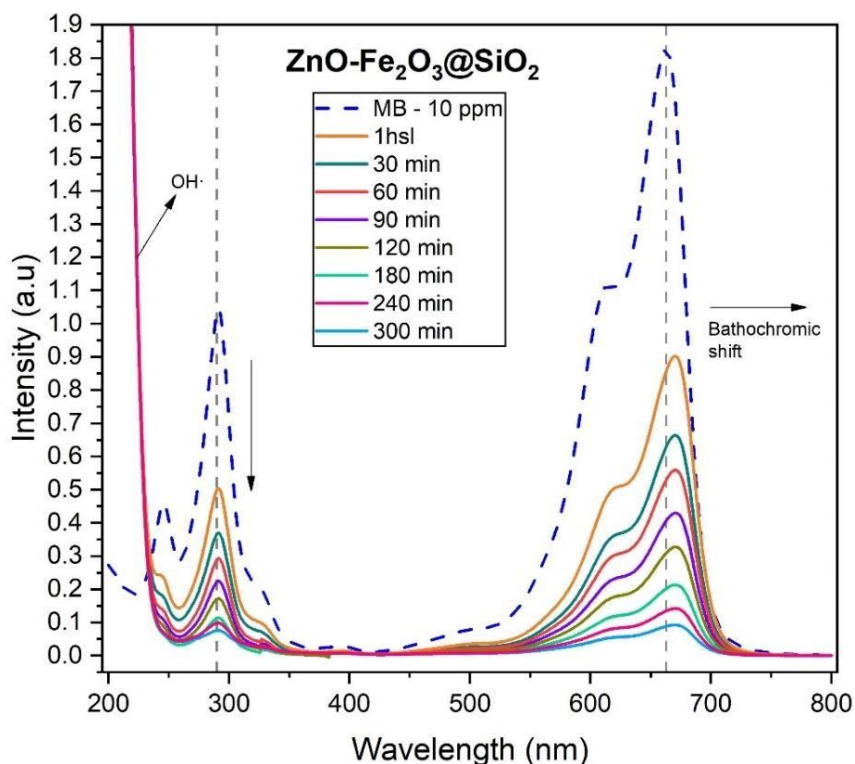


Figura 80. Espectro UV-Vis del colorante MB utilizando el filtro monolítico ZnO-Fe₂O₃@SiO₂

Por otro lado, la figura 81 muestra la cinética de reacción de los filtros monolíticos, lo cual demostró que el filtro ZnO-Fe₂O₃@SiO₂ muestra un comportamiento lineal con la velocidad de reacción más alta y el tiempo de vida media más baja (25 veces menor que el filtro puro), lo que indica un decaimiento exponencial con valores cercanos a una reacción de primer orden.

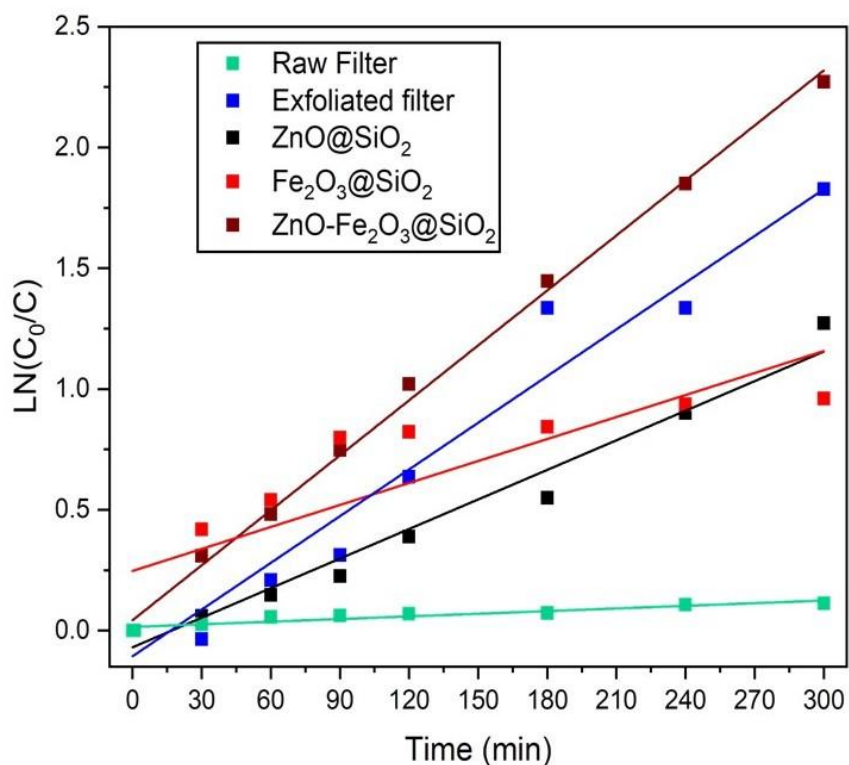


Figura 81. Espectro UV-Vis del colorante MB utilizando el filtro monolítico ZnO-Fe₂O₃@SiO₂

Además, se realizaron pruebas de reciclabilidad utilizando el filtro ZnO-Fe₂O₃@SiO₂, donde se puede observar que después de tres ciclos de reacción la eficiencia se mantiene intacta ($94 \pm 1\%$ después de cada ciclo), figura 82. Este resultado indica que la combinación de ZnO y α -Fe₂O₃ depositados en filtros de superficie para obtener filtros monolíticos ZnO-Fe₂O₃@SiO₂ son una opción viable que mejora los procesos de reciclabilidad y mantiene la eficiencia de degradación, que podría facilitar aplicaciones prácticas en la escala de procesos fotocatalíticos.

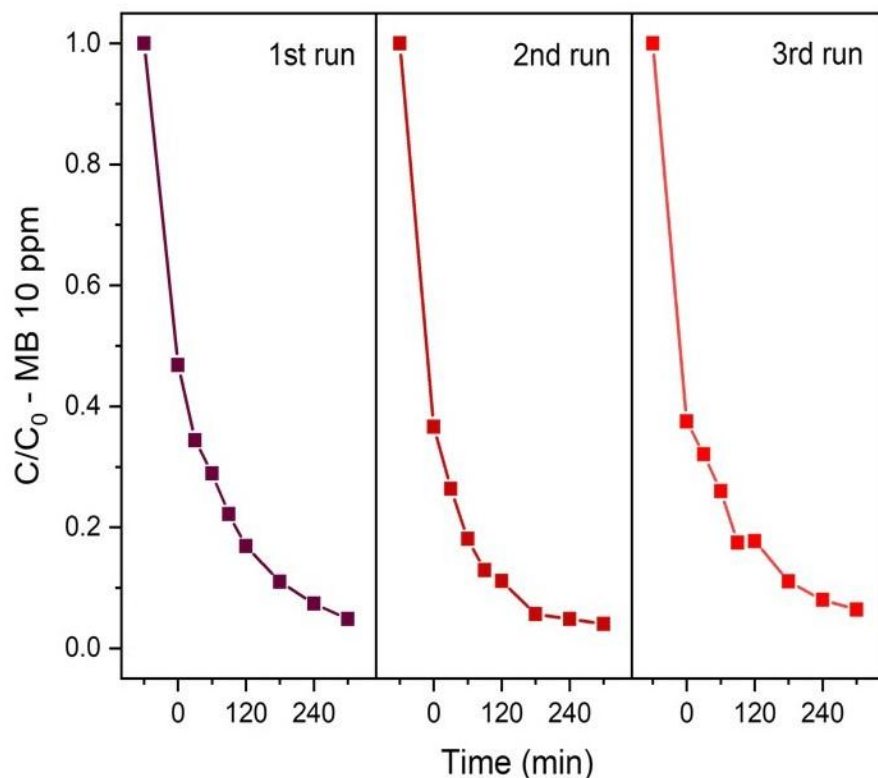


Figura 82. Eficiencia fotocatalítica el filtro ZnO-Fe₂O₃@SiO₂ durante 3 ciclos de reciclabilidad en la degradación del colorante MB

La tabla 15 muestra el porcentaje de degradación y el tiempo de vida media de cada filtro monolítico evaluado durante los tres ciclos consecutivos de degradación fotocatalítica. Los resultados indican que el filtro ZnO-Fe₂O₃@SiO₂ mantiene intacto el porcentaje de degradación después de tres ciclos de reacción, en comparación con el filtro exfoliado debido a el ZnO@SiO₂ y el Fe₂O₃@SiO₂ disminuyen su eficiencia en un 34, 13 y 30%, respectivamente, después del tercer ciclo de reacción. Del mismo modo, el filtro ZnO-Fe₂O₃@SiO₂ mantiene un menor tiempo de vida media en todos los ciclos de reacción, mostrando una velocidad de reacción de $k = 0.0075$ y $R^2=0.997$, notablemente superior al resto de los filtros sintetizados.

Tabla 15. Porcentaje de degradación, cinética de reacción y tiempo de vida media después de tres ciclos de reacción.

Filtro	Degradación ciclo 1-3			$t_{1/2}$ (min) ciclo 1-3			Parámetros cinéticos de reacción	
	%D-1	%D-2	%D-3	C-1	C-2	C-3	R^2	k
Raw filter	37	35	24	2310	2657	2763	0.893	0.0003
Exfoliated filter	94	70	60	105	330	385	0.959	0.0066
ZnO@SiO ₂	79	70	66	165	231	239	0.973	0.0042
Fe ₂ O ₃ @SiO ₂	96	94	66	224	150	239	0.701	0.0026
ZnO-Fe ₂ O ₃ @SiO ₂	95	96	94	92	77	112	0.997	0.0075

Para determinar el porcentaje de mineralización de la molécula se realizó un análisis TOC del producto de reacción a los 360 min de reacción, utilizando los diferentes filtros monolíticos. En la figura 83 se muestra el porcentaje TOC obtenido durante cada ciclo de reacción, donde el filtro ZnO-Fe₂O₃@SiO₂ logró mineralizar el 66% del colorante MB durante el primer ciclo, disminuyendo únicamente el 10% para el tercer ciclo. La eficiencia del filtro ZnO-Fe₂O₃@SiO₂ incrementó el porcentaje de mineralización en un 48 y 51%, en comparación con los filtros Fe₂O₃@SiO₂ y ZnO@SiO₂, respectivamente, demostrando que, el proceso de adsorción y degradación del filtro monolítico es alto, y que la incorporación de los óxidos metálicos de ZnO y α -Fe₂O₃ contribuyen a su estabilidad y a la vez favorecen la capacidad de mineralización de la molécula orgánica. Lo anterior indica que, el filtro monolítico de sílice es un excelente material que actúa como “template” para la deposición de materiales semiconductores y su aplicación en la degradación fotocatalítica de contaminantes orgánicos.

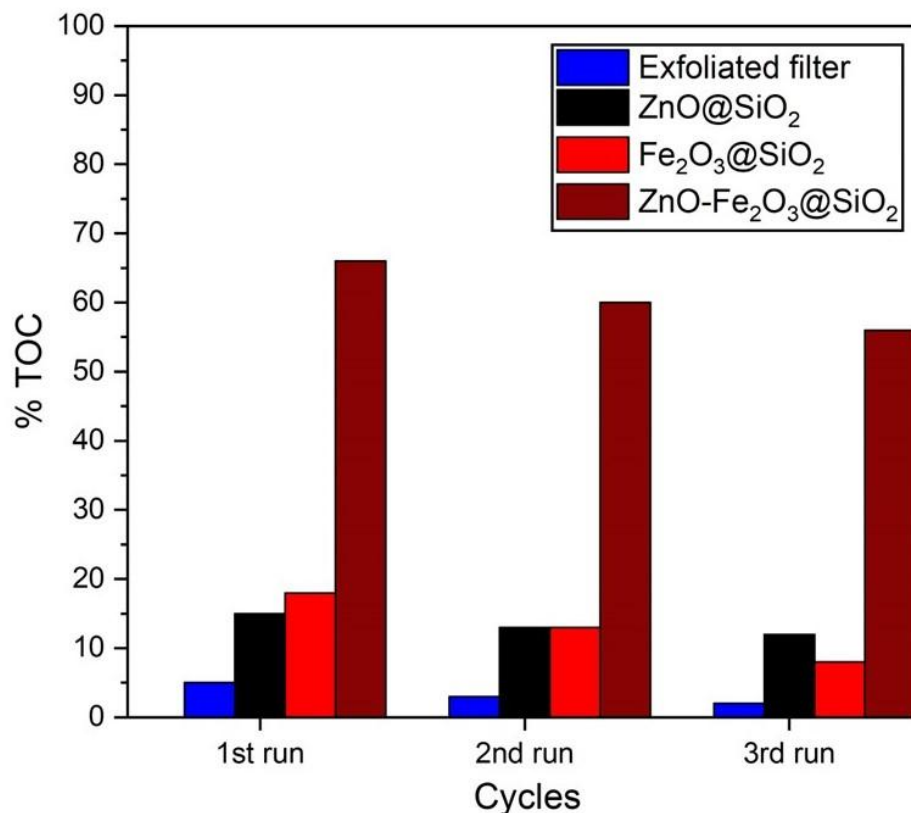


Figura 83. Análisis TOC de los filtros monolíticos durante tres ciclos de reacción en la degradación del colorante MB

En la tabla 16 se muestra una comparación respecto a algunos trabajos de investigación reportados con catalizadores similares empleados en la degradación fotocatalítica del colorante azul de metileno, pero con diferentes parámetros de reacción, tales como: la concentración de la solución, el tiempo de reacción y el tipo de lámpara empleada. Se puede mencionar que los resultados obtenidos en el presente trabajo de investigación muestran una eficiencia similar y por encima de algunos trabajos reportados. Si bien, el tiempo de reacción empleado en este trabajo de investigación es superior al de los otros trabajos reportados, la concentración del colorante y el tipo de lámpara empleada es distinta lo cual muestra una mayor eficiencia al tener condiciones más desfavorables en las condiciones de reacción.

Tabla 16. Eficiencia reportada de catalizadores similares a los reportados en el actual trabajo de investigación en la degradación de MB

Catalizador	C (ppm)	Lámpara	Tiempo	Eficiencia	Ref.
ZnO	2 ppm	UV	120 min	90%	(Nipane et al., 2013)
ZnO@SiO ₂	5 ppm	UV	120 min	92%	(Abdel Messih et al., 2019)
Ag-ZnO	5 ppm	UV	110 min	96%	(Alharthi et al., 2020)
SiO ₂ @Fe ₂ O ₃	5 ppm	Visible	130 min	47%	(Balu et al., 2018)
Fe ₂ O ₃ /ZnO	5 ppm	Visible	170 min	95%	(Yu Liu et al., 2012)
ZnO-Fe ₂ O ₃ @SiO ₂	10 ppm	Visible	360 min	95%	Este trabajo

Para comprender el mecanismo reacción, se identificaron las especies reactivas responsables del proceso de degradación fotocatalítica. Se realizó la adición de yoduro de potasio como eliminador de huecos (h^+), isopropanol para la captura de los radicales hidroxilos ($\bullet OH$), la catalasa como secuestrador de los radicales peróxido (H_2O_2) y la benzoquinona como eliminador de los radicales superóxido (O_2^-). La figura 84 muestra los resultados obtenidos, comparados con la eficiencia del filtro sin especies reactivas como punto de control. Se determinó que los radicales peróxido e hidroxilo, son aquellos que tienen una mayor injerencia en la degradación del colorante MB, mientras que los huecos y radicales superóxidos influyen en menor porcentaje en la actividad fotocatalítica.

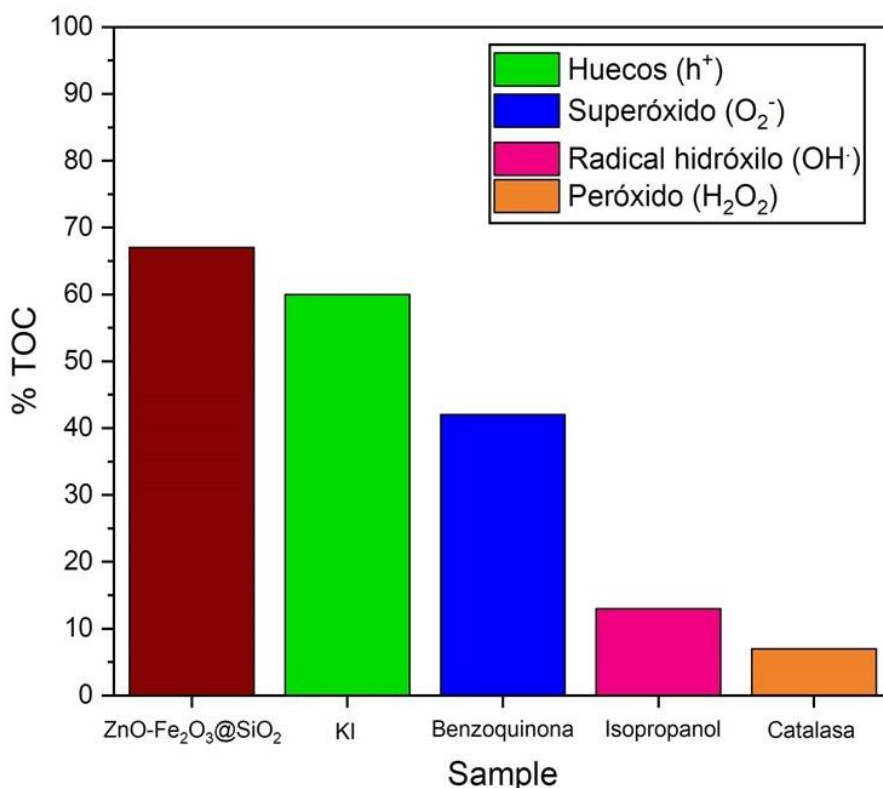


Figura 84. Análisis “scavengers” en la degradación fotocatalítica del colorante MB utilizando el filtro ZnO-Fe₂O₃@SiO₂

Adicionalmente, se realizó una extracción líquido-líquido al producto de reacción, para darle seguimiento al rompimiento de la molécula, utilizando la técnica de FTIR. En la figura 85, se muestran los espectros del producto de reacción del filtro exfoliado (FM4), y los filtros Fe₂O₃@SiO₂, ZnO@SiO₂ y ZnO-Fe₂O₃@SiO₂. Se observa que las reflexiones correspondientes a los grupos alcano (CH) en 2971 cm⁻¹, aminas secundarias (CH-NH-CH) en 1463 cm⁻¹, aldehídos alifáticos (CH₂-CHO) en 1369 cm⁻¹ y éteres alifáticos (CH₂-O-CH₂) en 954 cm⁻¹, son las únicas reflexiones que permanecen después de 360 min de reacción utilizando el filtro ZnO-Fe₂O₃@SiO₂. La figura 74e, mostró que los enlaces presentan reflejos de muy baja intensidad, indicando la ausencia de la molécula de colorante después del proceso de degradación, corroborando la eficiencia del filtro monolítico de sílice ZnO-

$\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$ para la degradación del colorante MB, como se observó en los análisis UV-Vis y TOC, lo que comprueba la eficiencia del filtro monolítico de sílice $\text{ZnO}-\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$ para la degradación del colorante MB.

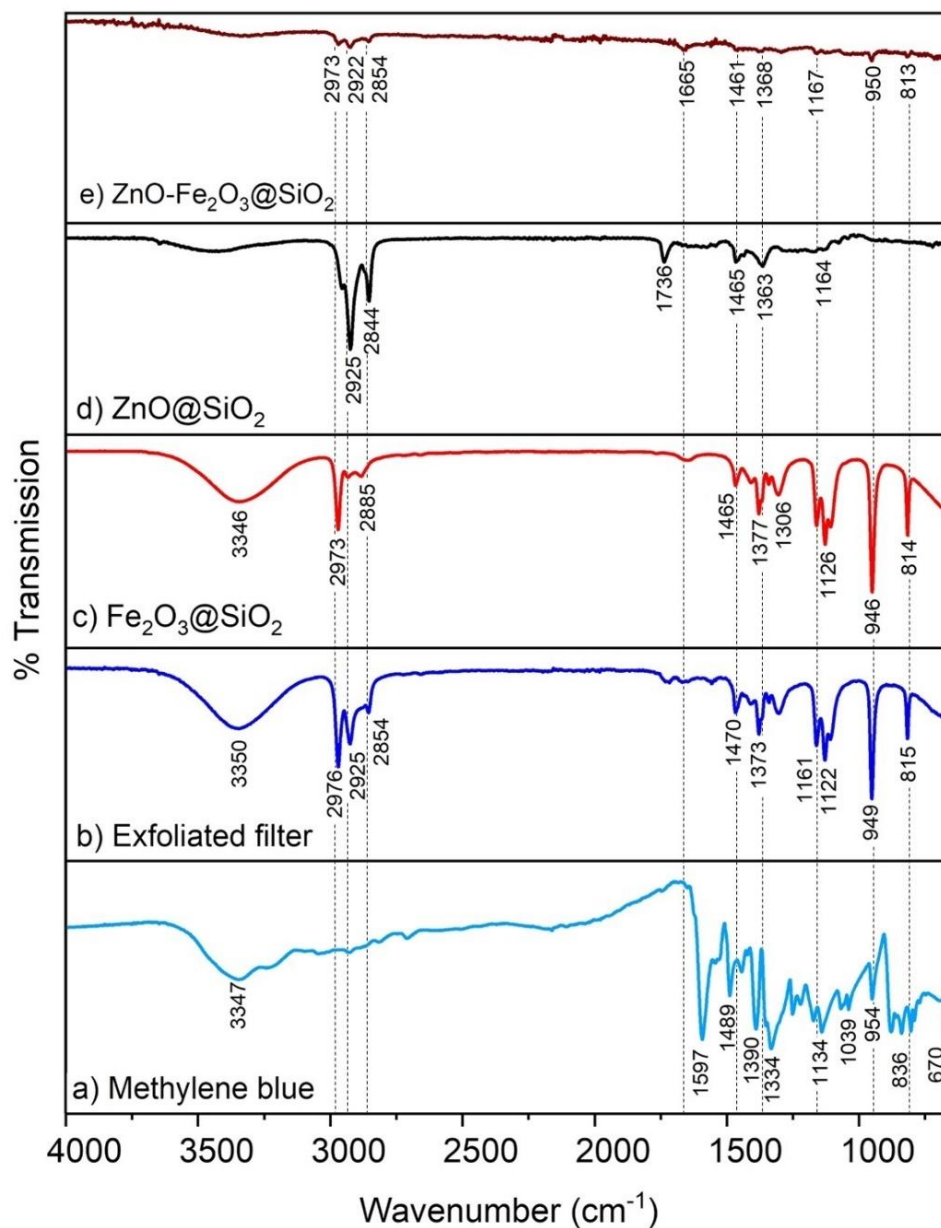


Figura 85. Espectro IR del producto de reacción de los diferentes filtros monolíticos

En la tabla 17, se muestra los resultados reportados de diversos autores de especies oxidativas responsables del proceso de fotodegradación del colorante azul de metileno. Cada uno de los autores reporta la especie responsable en la degradación de azul de metileno que interactuó con el catalizador utilizado. La diferencia del por qué actúan diferentes especies oxidantes en la degradación de colorante MB depende de los procesos de oxidación-reducción del catalizador. Si el acomodo de las bandas de los catalizadores favorece o no la producción de ciertas especies por el potencial de oxidación.

Tabla 17. Radicales oxidativos reportados como posibles especies responsables del proceso de fotodegradación de la molécula MB

Catalizador	Reactivo	Especie Resp.	Ref.
N-B-Mn ₂ O ₃	EDTA	Huecos (h ⁺)	(Shah et al., 2020)
rGO/Ag/Fe-TiO ₂	CH ₂ O ₂	Huecos (h ⁺)	(Jaihindh et al., 2018)
MoS ₂ /TiO ₂	Benzoquinona	Superóxido (O ₂ ⁻)	(Li et al., 2017)
ZnO/LSAC	Dimetilsulfóxido	Electrones (e ⁻)	(Van Hung et al., 2021)
Fe ₃ O ₄ -GO-TiO ₂	Isopropanol	Radicales hidroxilo (OH [·])	(Q. Zhang et al., 2017)
ZnO-Fe ₂ O ₃ @SiO ₂	Catalasa	Peróxido (H ₂ O ₂)	Este trabajo

La interacción entre el filtro monolítico ZnO-Fe₂O₃@SiO₂ con la solución de azul de metileno, al momento de irradiar con la lámpara de luz visible, sugiere que el mecanismo de transferencia de cargas fotogeneradas, indicado en la figura 86, se transfieren de la banda de valencia (VB) del ZnO a la banda de valencia (VB) del α -Fe₂O₃, y otros pasan a la CB del mismo ZnO. De igual forma, los electrones fotogenerados en VB del α -Fe₂O₃ pasan a la CB de α -Fe₂O₃ para llevar a cabo los procesos de oxidación y reducción. Los electrones fotogenerados y en la CB del ZnO son electrones más negativos (-0.96 eV) que el potencial de O₂/•O₂⁻ (-0.33 eV).

Esto podría indicar que el O_2 a $\bullet O_2^-$ superóxido, y los radicales superóxido podrían estar reaccionando con las moléculas de H_2O en la superficie del filtro monolítico para formar los radicales OH, debido a lo observado por UV-Vis, donde el filtro monolítico tiene una alta capacidad de absorción de la solución contaminada, podría ser la razón por la cual el radical superóxido sea la mayor especie responsable en la degradación del colorante, siendo que, posterior a ese tiempo de contacto prolongado, producto de la adsorción, los OH se insertan en la molécula, tal y como se vio en el espectro de UV-VIS, para continuar con la ruptura de enlaces de la molécula orgánica.

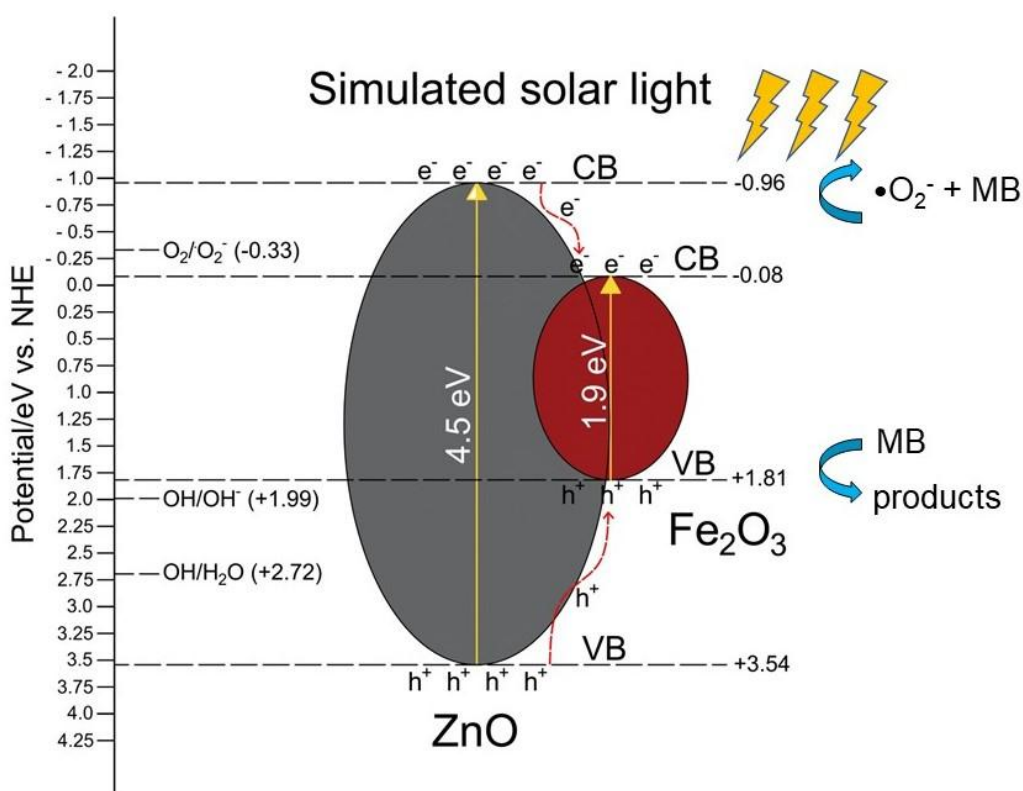


Figura 86. Diagrama de bandas propuesto presente en el filtro $ZnO-Fe_2O_3@SiO_2$

De acuerdo con los resultados obtenidos, en la figura 87 se propone un posible mecanismo del rompimiento de la molécula de colorante azul de metileno, usando el filtro $ZnO-Fe_2O_3@SiO_2$. Se propone que el rompimiento de los enlaces

del colorante comienza en la parte central de la molécula, destruyendo el doble enlace del anillo bencénico. Este análisis está apoyado por el efecto batocrómico observado por UV-Vis, de manera que ocasiona una pérdida de color durante los primeros minutos de reacción. La elevada generación de especies oxidantes, gracias a los semiconductores depositados de ZnO y α -Fe₂O₃, ayudó a una posible mayor producción de OH· que se insertan en la molécula, lo que provoca el rompimiento de los enlaces de manera constante hasta llevar a la molécula hasta CO₂ + H₂O (Mondal et al., 2017) (Mohammad & Morrison, 2000) (Z. Yu & Chuang, 2007).

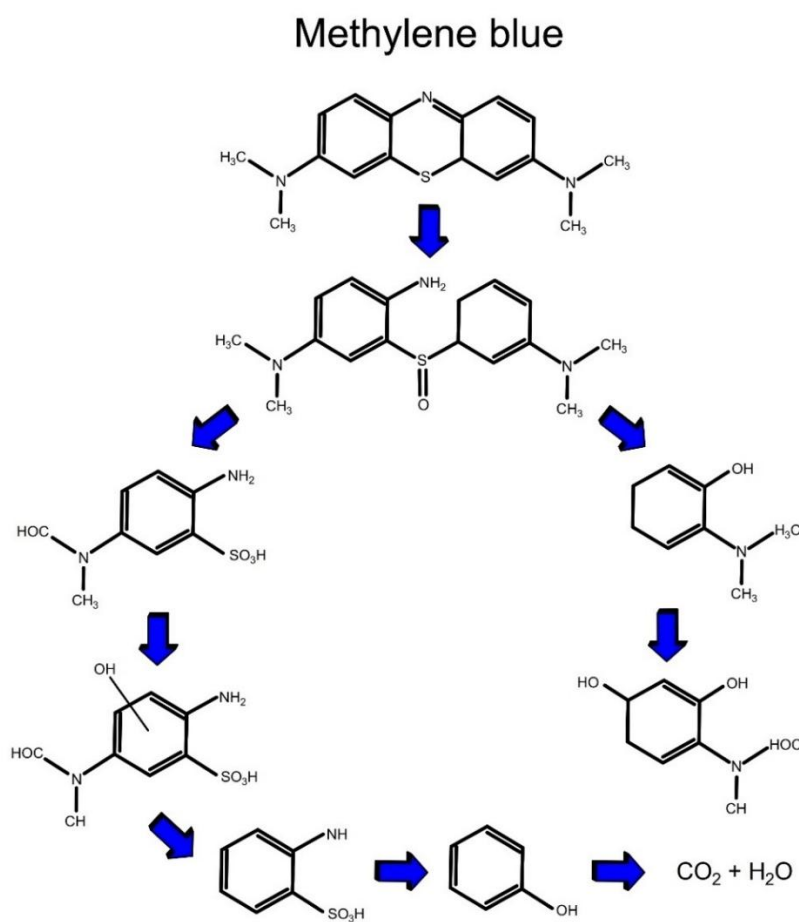


Figura 87. Posible mecanismo del rompimiento de la molécula orgánica de MB usando el filtro monolítico ZnO-Fe₂O₃@SiO₂

3.3.7 Degradación fotocatalítica de acetaminofén (ACT)

La eficiencia de los filtros monolíticos fue evaluada en la degradación del fármaco acetaminofén (5 ppm) para determinar la adsorción y la cinética de reacción, utilizando una molécula aniónica incolora, con características diferentes a un colorante.

Para la degradación del fármaco ACT se utilizó el “raw filter”, SiO₂ exfoliated (FM4), ZnO@SiO₂, Fe₂O₃@SiO₂, y el filtro ZnO-Fe₂O₃@SiO₂. En la figura 88 se muestran los espectros de UV-Vis de los diferentes filtros monolíticos en la degradación de ACT. En el inciso a), correspondiente al filtro monolítico puro se observa que el pico de máxima absorbancia del ACT en 242 nm presenta un efecto hipercrómico, sin alteraciones en el perfil del espectro. Sin embargo, el proceso indica una nula disminución en la concentración del contaminante durante la reacción fotocatalítica. En el inciso b), se muestra el espectro de UV-Vis utilizando el filtro exfoliado FM4. En este caso, y en comparación con el filtro puro, existe una modificación en la banda de emisión entre 275-300 nm, mostrando un efecto hipercrómico y batocrómico. Sin embargo, el pico de máxima absorbancia del ACT no tiene ningún desplazamiento, que puede indicar que no existe una disminución en la concentración del contaminantes, pero la modificación del perfil puede ser ocasionada por un cambio en el pH de la solución durante la reacción fotocatalítica, tal como lo mencionan M. Daescu y col. (Daescu et al., 2020). En el inciso c), que corresponde al filtro ZnO@SiO₂ el perfil de ACT sufre un efecto hipercrómico en el pico de máxima absorbancia, además de un evidente incremento en el espectro a bajas longitudes de onda. El pico señalado entre 200-240 nm puede estar relacionado con la inserción de OH[•]. Al utilizar un filtro monolítico con el semiconductor ZnO sobre la superficie, se propicia la generación de especies oxidantes debido a la excitación de electrones del proceso fotocatalítico. Estas especies se manifiestan en el espectro para evidenciar la interacción del semiconductor con la molécula de ACT. Se ha reportado que, para la degradación del fármaco acetaminofén, en ocasiones existe un proceso hipercrómico previo a la disminución de la concentración del fármaco, tal y como lo reportan Lavinia Lupa y

col. (Lupa et al. 2020). Por tal motivo, el filtro ZnO@SiO_2 muy probablemente, no tiene la capacidad suficiente la degradación de la molécula ACT, pero sí se encuentra en interacción constante en la inserción de $\text{OH}\cdot$.

Por último, el inciso d) que corresponde al filtro $\text{ZnO-Fe}_2\text{O}_3\text{@SiO}_2$ muestra un espectro modificado donde es complicado identificar el pico de máxima absorbancia. En este caso se puede identificar un efecto hipercrómico en longitudes de 275-300 nm. Sin embargo, el pico a 242 nm impide determinar la presencia del fármaco ACT. El efecto del filtro $\text{ZnO-Fe}_2\text{O}_3\text{@SiO}_2$ puede ser similar al filtro ZnO@SiO_2 , la producción de radicales oxidantes es tan alta que, en el espectro de UV-Vis sólo se alcanza a observar la inserción de $\text{OH}\cdot$ sobre la molécula orgánica. Por otro lado, es probable que los enlaces de la molécula orgánica se hayan destruido durante el proceso fotocatalítico, y se está observado la presencia de los productos intermediarios de reacción (Benzoquinona, hidroquinona, p-aminofenol, 1,2,4-trihidroxibenceno) (Moctezuma et al., 2012).

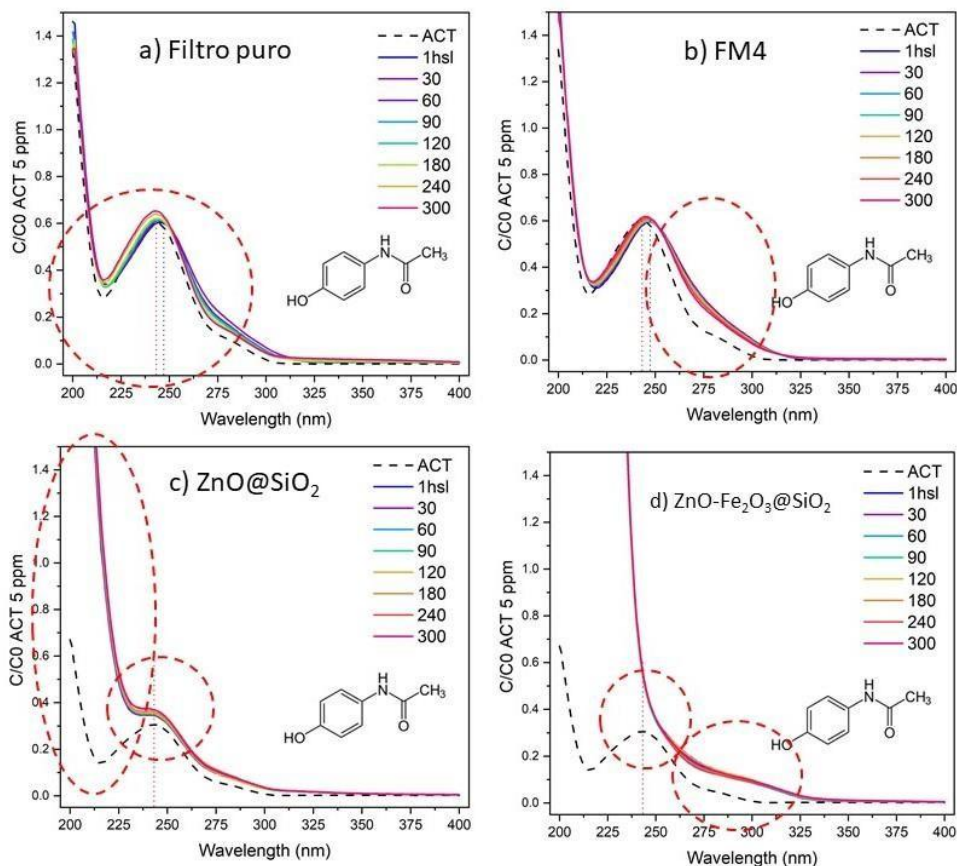


Figura 88. Espectros de UV-Vis del fármaco ACT utilizando los filtros monolíticos: a) puro, b) FM4, c) ZnO@SiO₂, d) ZnO-Fe₂O₃@SiO₂

En la figura 89 se muestran los resultados de degradación del ACT obtenidos mediante la técnica de HPLC de los diferentes filtros monolíticos. El proceso de fotólisis muestra que la radiación de la lámpara no tiene influencia sobre la degradación de la molécula. De igual forma, el proceso de adsorción del filtro de sílice no representa un factor considerable durante el proceso de reacción. El comportamiento de los filtros monolíticos en la degradación del fármaco ACT indica que el proceso de adsorción durante la primera hora de reacción determina en gran parte la eficiencia del filtro. La interacción entre las partículas depositadas sobre la superficie del filtro y cómo estas partículas interactúan con la molécula de ACT, permite elucidar que al depositar los óxidos metálicos (ZnO, α -Fe₂O₃) sobre la

superficie se lleva a cabo un proceso de degradación, en comparación con el filtro de sílice puro y exfoliado.

En la figura 89 se muestra cómo el filtro monolítico $\text{ZnO-Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$ logró el 52% en la degradación del ACT, mostrando una eficiencia superior respecto al resto de los filtros evaluados. Por otro lado, a diferencia del comportamiento que muestran los filtros con el colorante MB, para la degradación del fármaco ACT la cinética y la velocidad de reacción que muestra el espectro son menores, por la forma en que interactúan los semiconductores con la molécula aniónica, teniendo una menor capacidad de adsorción y consecuentemente de degradación.

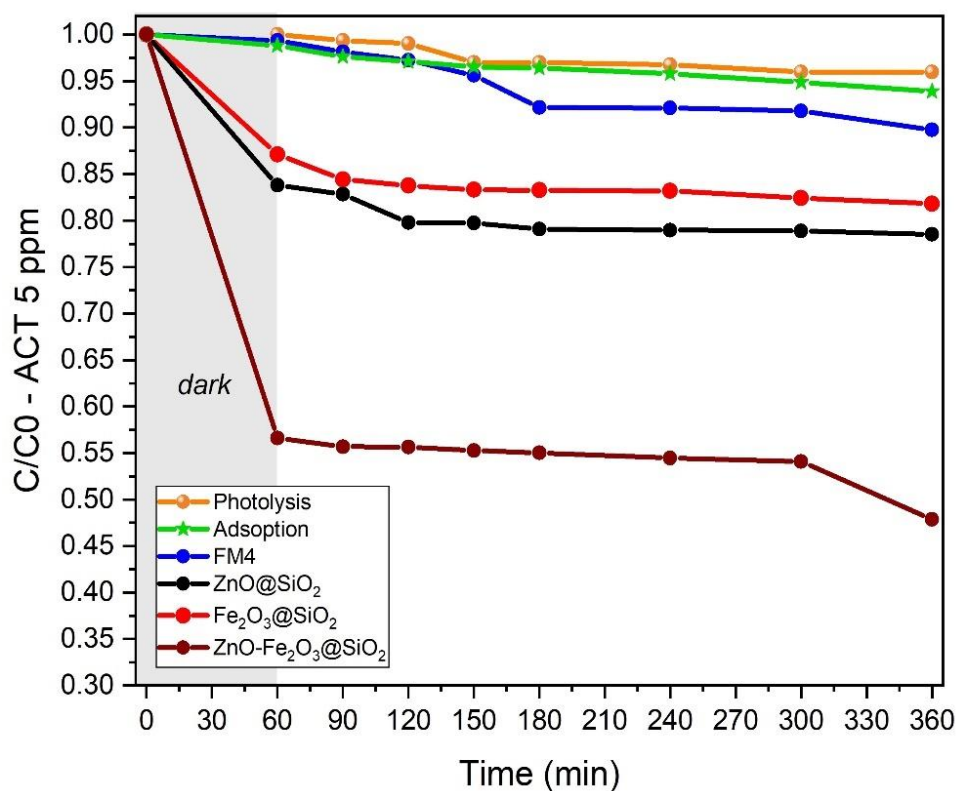


Figura 89. Degradación fotocatalítica del fármaco ACT utilizando los diferentes filtros monolíticos de base sílice

De igual forma, se evaluó la reciclabilidad del filtro en tres ciclos de reacción consecutivos. La figura 90 muestra que el filtro $\text{ZnO-Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$ disminuyó su eficiencia en un 4 y 22%, después del segundo y tercer ciclo de reacción, respectivamente. La disminución de la eficiencia ha sido estudiada con anterioridad, y los resultados previamente obtenidos indican que la pérdida en la porosidad conlleva a una menor generación de sitios activos sobre la superficie del filtro que impide que las partículas de ZnO y $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ continúen el proceso de óxido-reducción.

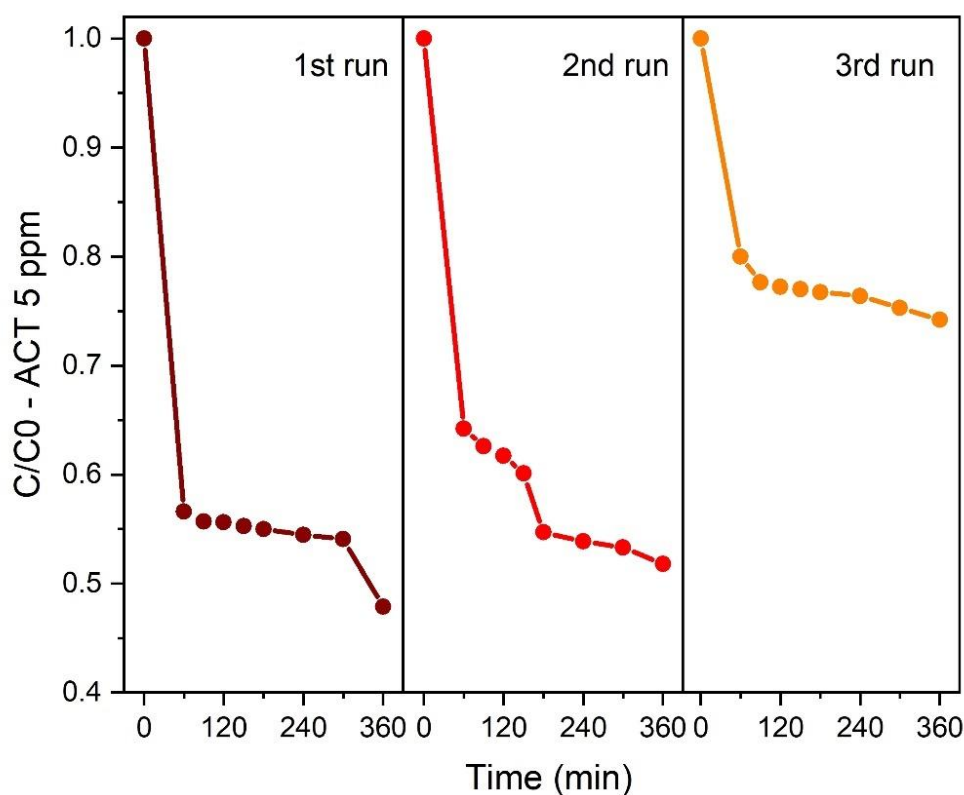


Figura 90. Ciclos de reciclabilidad en la degradación de ACT usando el filtro $\text{ZnO-Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$

En la tabla 18 se comparan los resultados reportados en la degradación fotocatalítica del fármaco acetaminofén, comparados con los resultados del presente trabajo. La concentración del contaminante en algunos reportes suele ser menor y la lámpara que suelen reportar es de luz UV-Visible, para aprovechar

el espectro de absorción del fotocatalizador. Trabajos como los reportados por Yanyan y col., que utilizan $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ como catalizador, con una concentración y tiempo de reacción es muy similar al utilizado en este trabajo, por el acomodo de bandas que puede formar su fotocatalizador y las condiciones de reacción, dando como resultado una eficiencia similar a la reportada, mostrando que los resultados obtenidos en la degradación del fármaco acetaminofén, utilizando el filtro monolítico $\text{ZnO-Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$, resultan de una opción viable para la degradación de este tipo de fármacos.

Tabla 18. Eficiencia reportada de catalizadores similares a los reportados en el actual trabajo de investigación en la degradación de ACT

Catalizador	C (ppm)	Lámpara	Tiempo	Eficiencia	Ref.
TiO_2	10 ppm	Visible	250 min	39%	(Abdullah et al., 2023)
$\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$	5 ppm	UV-Visible	240 min	56%	(Yanyan et al., 2017)
Ag/ZnO	2 ppm	UV-Visible	120 min	90%	(Ramasamy et al., 2021)
TiO_2	2 ppm	UV	180 min	33%	(Shaban & Fallata, 2019)
C- TiO_2	5 ppm	UV-Visible	300 min	99%	(Gómez-Avilés et al., 2019)
$\text{ZnO-Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$	5 ppm	Visible	360 min	52%	Este trabajo

3.3.8 Degradación fotocatalítica de dexametasona (DXT)

La eficiencia de los filtros monolíticos también fue evaluada en la degradación del fármaco dexametasona (DXT), que es un potente glucocorticoide que actúa como antiinflamatorio e inmunosupresor, que durante inicios de la pandemia de COVID-19 fue muy utilizado como tratamiento para el

COVID-19. Se utilizó una solución de DXT a 5 ppm, para poder determinar la cinética de reacción utilizando los filtros monolíticos sintetizados.

El espectro de absorción del fármaco durante la prueba fotocatalítica se muestra en la figura 91. En él se puede observar el pico de máxima absorbancia del DXT en 242 nm, y cómo el proceso de degradación altera el espectro del fármaco, a tal punto que no se puede distinguir el pico de máxima absorbancia. El filtro $\text{ZnO-Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$ provoca un efecto batocrómico e hipercrómico, un efecto similar con el fármaco ACT, en donde la producción de radicales oxidantes es tan alta que en el espectro de UV-Vis sólo se alcanza a observar la inserción de $\text{OH}\cdot$ al bajar longitudes de onda que se adhieren sobre la molécula orgánica.

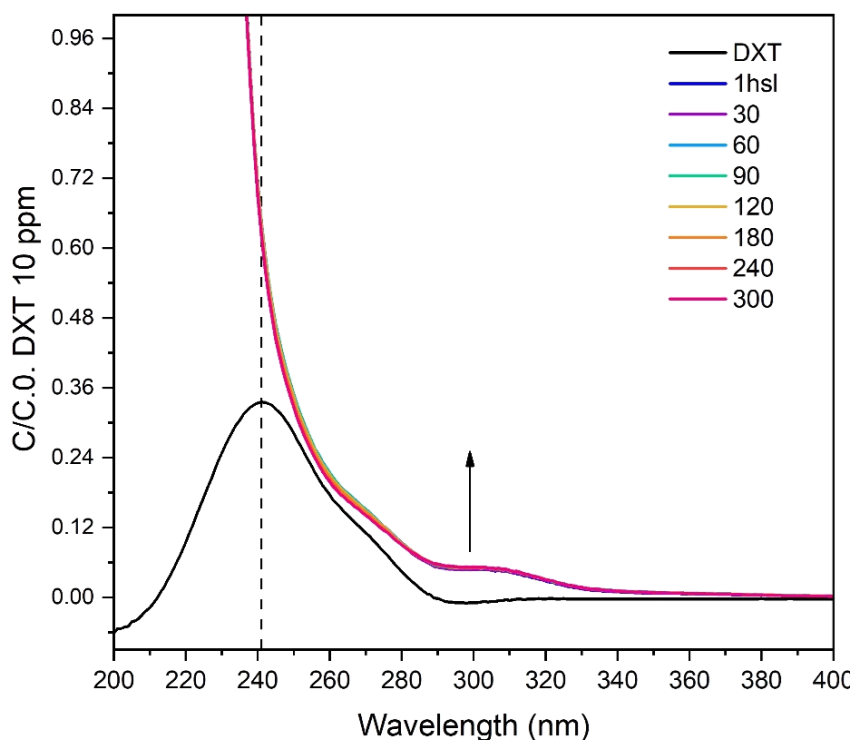


Figura 91. Espectro de reacción por UV-Vis del fármaco DXT utilizando el filtro $\text{ZnO-Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$.

En la figura 92 se muestran los espectros de degradación de la DXT obtenidos mediante la técnica de HPLC de los diferentes filtros monolíticos. El

proceso de fotólisis muestra que la radiación de la lámpara tiene una ligera influencia sobre la degradación de la molécula, mostrando un 16% de degradación, en interacción con la lámpara de xenón de 35W durante el proceso de reacción. Por otro lado, el proceso de adsorción del filtro de sílice representa una influencia menor del 11% en contacto con la solución de DXT.

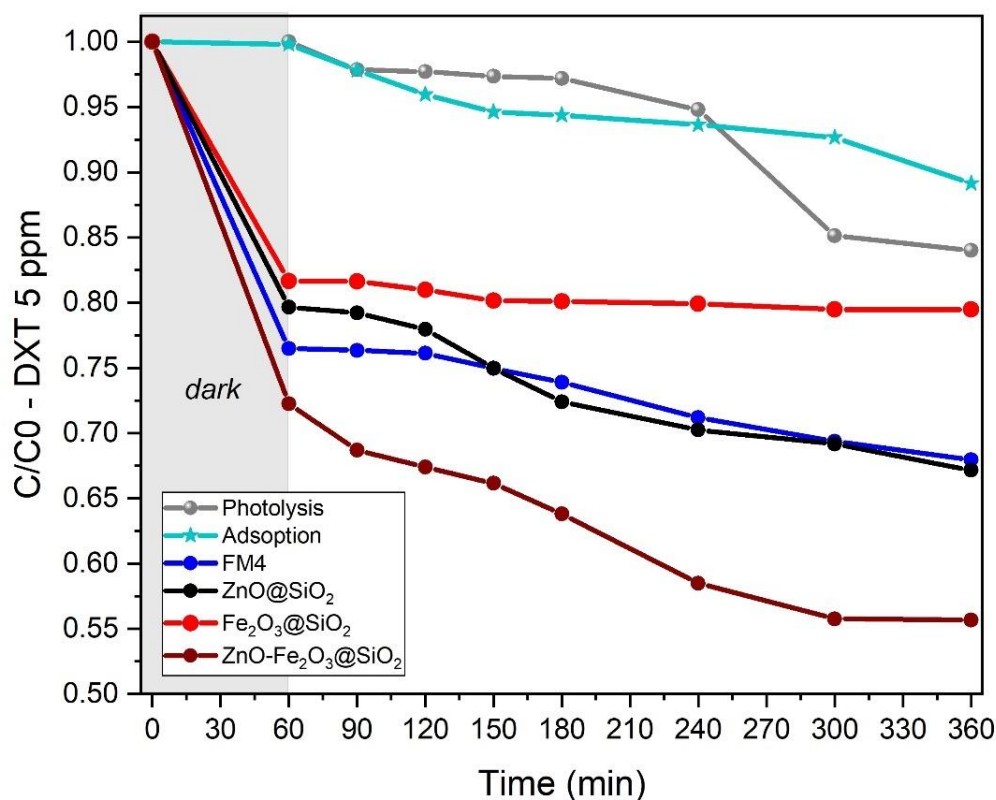


Figura 92. Degradación fotocatalítica del fármaco DXT utilizando los diferentes filtros monolíticos de base sílice

Los resultados de los filtros monolíticos indican que el filtro de sílice exfoliado (FM4) logró mejorar el proceso de adsorción de la molécula. De igual forma, al depositar partículas de ZnO y α -Fe₂O₃ los filtros lograron degradar el 33 y 21% del fármaco, respectivamente, siendo el filtro ZnO@SiO₂ quien mostró una cinética de reacción constante durante el tiempo de reacción, en comparación

con el filtro $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$, donde, gran parte del porcentaje de degradación sucede durante la primera hora de reacción.

Por otro lado, el filtro $\text{ZnO-Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$ mostró una eficiencia del 44%, siendo ligeramente superior que el resto de los filtros monolíticos, con una cinética de reacción constante, debido a la interacción de los semiconductores depositados sobre la superficie del filtro y su interacción con la molécula orgánica, mejorando los procesos de adsorción y fotodegradación. De igual forma, se evaluó la reciclabilidad del filtro $\text{ZnO-Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$ en tres ciclos de reacción consecutivos. La figura 93 muestra que el filtro $\text{ZnO-Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$ obtuvo una eficiencia de degradación del 44, 40 y 36% durante los tres ciclos de reacción, respectivamente, disminuyendo su eficiencia únicamente el 8% después del tercer ciclo, de manera que muestra una buena estabilidad para la degradación del fármaco DXT.

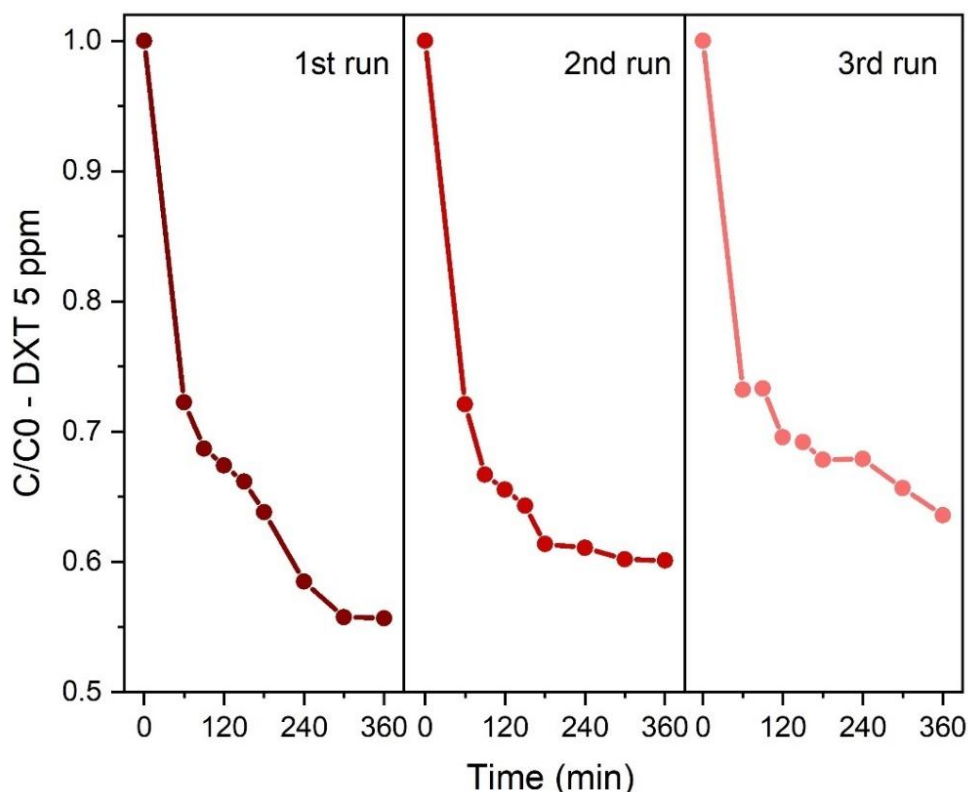


Figura 93. Ciclos de reciclabilidad en la degradación de DXT usando el filtro $\text{ZnO-Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$

En la tabla 19 se comparan los resultados reportados en la degradación fotocatalítica del fármaco dexametasona, comparados con los resultados del presente trabajo. Los resultados reportados por Ghenaatgar y col., muestran que en igualdad de condiciones: concentración de fármaco y relación catalizador-contaminante, la eficiencia del filtro ZnO-Fe₂O₃@SiO₂ es superior a lo reportado por el autor. Por otra parte, el uso de otros métodos similares con la adición de yoduro o la adición de H₂O₂ muestran porcentajes de degradación elevados en un corto periodo de tiempo, de manera que, el filtro ZnO-Fe₂O₃@SiO₂ muestra una eficiencia competitiva respecto a algunos reportes en la degradación fotocatalítica del fármaco DXT sin la modificación de pH, con una relación 1:1 de catalizador-contaminante y utilizando una lámpara con un espectro mayormente en el visible.

Tabla 19. Eficiencia reportada de catalizadores similares a los reportados en el actual trabajo de investigación, en la degradación de DXT

Catalizador	C (ppm)	Lámpara	Tiempo	Eficiencia	Ref.
ZrO ₂	5 ppm	UV	200 min	19%	(Ghenaatgar et al., 2019)
WO ₃	5 ppm	UV	200 min	8%	(Ghenaatgar et al., 2019)
Yoduro	5 ppm	UV	15 min	82%	(Rasolevandi et al., 2019)
H ₂ O ₂ /MgO	5 ppm	UV	30 min	60%	(Asgari et al., 2022)
ZnO-Fe ₂ O ₃ @SiO ₂	5 ppm	Visible	360 min	44%	Este trabajo

A partir de los resultados obtenidos fue posible determinar las propiedades fisicoquímicas del filtro monolítico exfoliado, y los filtros con el depósito de los óxidos metálicos (ZnO@SiO₂, Fe₂O₃@SiO₂, ZnO-Fe₂O₃@SiO₂) y determinar la

influencia que tienen en la actividad fotocatalítica para la degradación de contaminantes orgánicos (azul de metileno, acetaminofén y dexametasona). El depósito de óxidos metálicos (ZnO , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) sobre la superficie del filtro monolítico mejora la estabilidad del material en procesos de reciclabilidad, manteniendo la capacidad de adsorción después de tres ciclos de reacción, y mejorando la cinética de degradación, debido a la generación de los radicales $\bullet\text{OH}$ y H_2O_2 que actúan como las principales especies oxidantes en la reacción de degradación del colorante MB, logrando la mineralización de la molécula en un 66%, y manteniendo intacta su capacidad de degradación después del tercer ciclo. Un resultado similar fue obtenido al ser evaluados en la degradación de los fármacos ACT y DXT degradando el 52 y 44%, respectivamente, demostrando que el uso de filtros monolíticos con partículas de ZnO y $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ son una alternativa altamente eficiente para la degradación de contaminantes orgánicos, además de ser un material altamente atractivo por su reciclabilidad y estabilidad para el escalamiento de procesos fotocatalíticos.

3.4 Degradación fotocatalítica del colorante MB utilizando el reactor CPC

3.4.1 Degradación fotocatalítica del colorante MB utilizando el reactor CPC mediante luz solar simulada

Las pruebas fotocatalíticas a escala semi-piloto se realizaron utilizando el reactor CPC previamente diseñado y construido. Para determinar los parámetros operacionales del reactor CPC se utilizó el fotocatalizador TiO_2 P25 en forma de polvo y se realizaron las pruebas bajo luz solar simulada, utilizando una lámpara LED de 100W de 10 000 lúmenes y 6500 K, la cual se coloca en el módulo adaptativo del reactor a 45 cm de la superficie reflectante, y con un ángulo de apertura de 90° que garantiza la radiación sobre los fotorreactores del sistema. En la tabla 20, se muestran las características del reactor fotocatalítico CPC.

Tabla 20. Características del reactor fotocatalítico CPC

Reactor fotocatalítico CPC	
Número de tubos de borosilicato	4
Área total irradiada (cm^2)	2500
Longitud expuesta por el fotorreactor (cm)	66
Diámetro externo del tubo (mm)	32
Espesor de la pared del tubo (mm)	14
Volumen irradiado (L)	1.8
Volumen de trabajo total (L)	10
Velocidad del flujo (cm/s)	99.5
Flujo volumétrico (LPM)	40
Tiempo de residencia (s)	8.06
Factor de concentración (FC)	1
Ángulo de aceptación	90°

Se realizaron pruebas preliminares en el reactor CPC para determinar la concentración ideal del contaminante y la cantidad del catalizador necesario para observar la cinética de reacción y determinar los parámetros operacionales óptimos para la degradación del colorante MB, además de comparar el comportamiento con las pruebas realizadas en el reactor CPC con el reactor tipo batch. Dado que, en las pruebas realizadas en los reactores tipo batch, se utiliza una relación 1:1 entre el catalizador (filtro monolítico) y el contaminante, se parte de ese parámetro para realizar 4 pruebas fotocatalíticas en el reactor, variando la relación de catalizador-contaminante y la concentración de la solución contaminada. En la tabla 21 se especifica la concentración de cada prueba realizada.

Tabla 21. Concentración del catalizador y contaminante de las pruebas de operatividad del reactor CPC

Corrida	Catalizador (g/L)	Contaminante (ppm)	Relación
Fotólisis	-	10	-
Run #1	5	5	1:1
Run #2	10	5	2:1
Run #3	10	10	1:1
Run #4	5	20	1:4

Los resultados obtenidos en las pruebas operacionales del reactor CPC utilizando una lámpara LED de 100W se muestran en la figura 94. Los resultados muestran que el colorante tiene buena estabilidad ante la radiación de la lámpara LED utilizada. Al utilizar el catalizador TiO₂ P25 con una lámpara que emite en el espectro visible, el porcentaje de degradación no muestra una diferencia considerable. Los resultados indican que la relación 1:4 identificada como Run#4, fue la única prueba que muestra un incremento en la concentración del contaminante cercana al 2%. Esto puede estar relacionado con la pérdida de

H₂O por el uso de la bomba centrífuga o incluso la posible contaminación de un residuo de materiales del reactor.

Los otros resultados, al no presentar diferencia significativa, se opta por elegir la prueba Run #1, con una relación catalizador-contaminante 1:1, similar al sistema que se sigue en procesos de degradación en un reactor tipo batch de 100 ml. Además, la prueba Run #1 utilizó la menor cantidad de catalizador y menor concentración de contaminante. Por tal motivo será la relación utilizada para futuras pruebas fotocatalíticas en el reactor CPC.

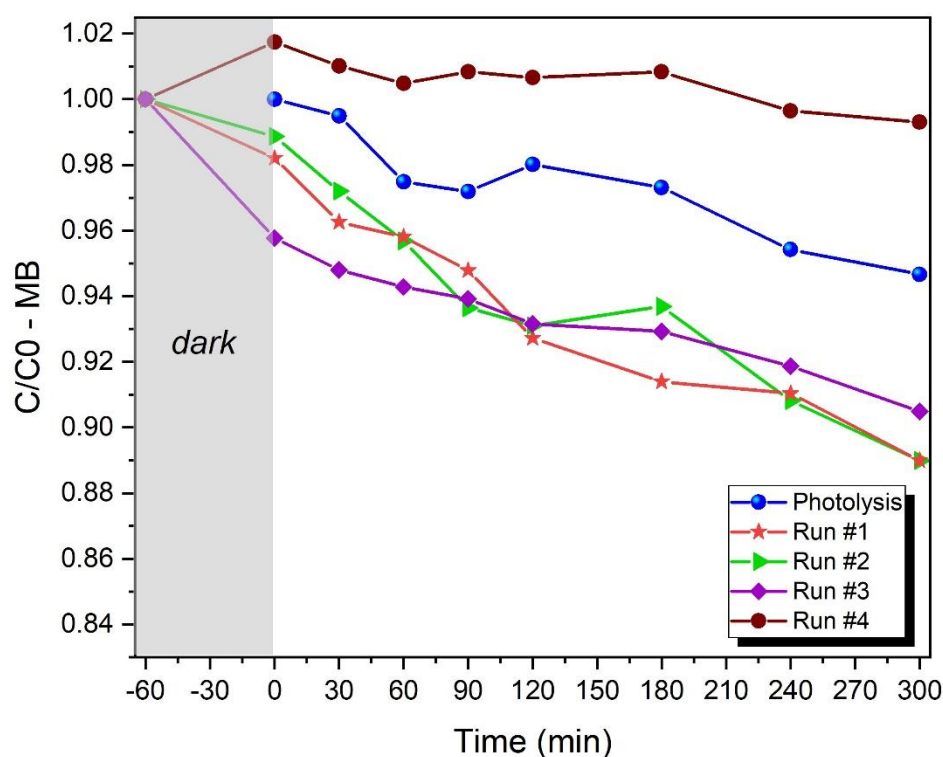


Figura 94. Fotólisis y degradación fotocatalítica de MB utilizando el filtro monolítico puro, el filtro exfoliado (FM4) y el filtro ZnO- Fe₂O₃@SiO₂

Una vez elegida la relación catalizador-contaminante, se fijan los filtros monolíticos dentro del fotorreactor, utilizando un hilo de polipropileno, como se muestra en la figura 95, el cual se introduce en la parte interna del filtro y se sujeta con nudos en los extremos. El hilo se pega en los extremos del fotorreactor con

cinta y silicón industrial para asegurar que se mantenga fijo durante el flujo del agua.



Figura 95. Montaje de los filtros monolíticos dentro del fotorreactor utilizando un hilo de polipropileno

Los resultados obtenidos en la prueba preliminar utilizando TiO_2 P25 se comparó utilizando los filtro monolíticos de sílice puro. La eficiencia de los materiales se evaluó en la degradación fotocatalítica de azul de metileno a 5 ppm. Los resultados se muestran en la figura 96, la cual indican que la capacidad de degradación del TiO_2 P25 y los filtros de sílice puros son similares durante los 360 min de reacción. Sin embargo, los filtros monolíticos de sílice muestran una mejor cinética de reacción al permanecer casi constante durante el tiempo de reacción. Si bien, la eficiencia es baja debido a que la irradiación se realizó bajo una longitud de onda en el espectro visible, cabe señalar que ambos materiales se caracterizan por un ancho de banda por encima de los 3.0 eV, que los hace más activos en la región del ultravioleta.

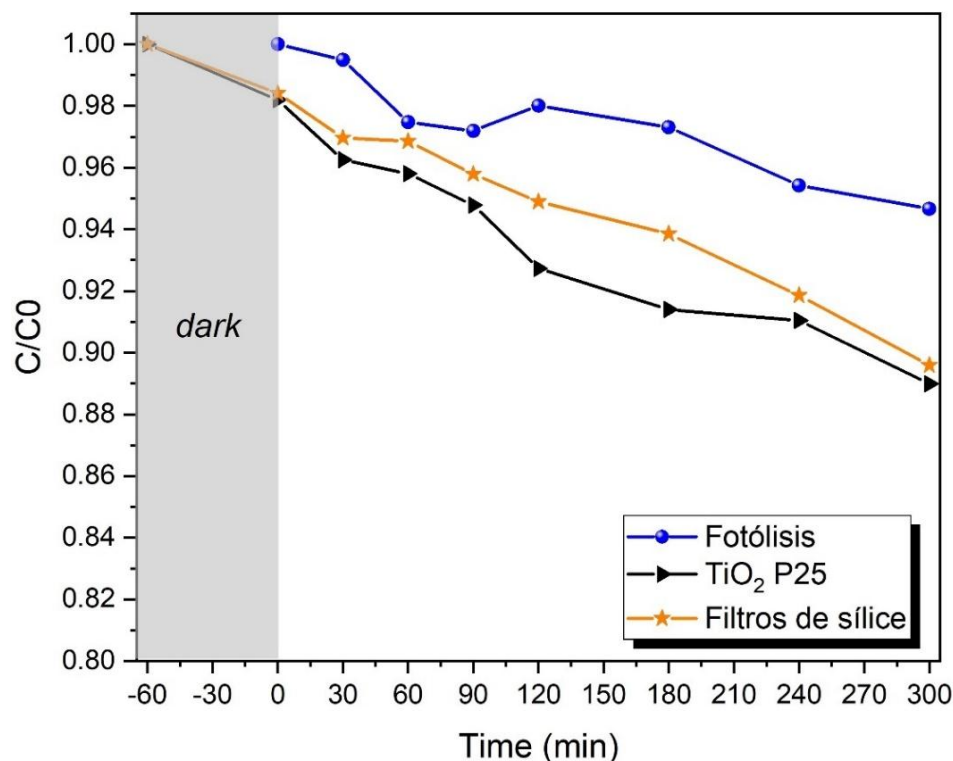


Figura 96. Degradación fotocatalítica del colorante MB utilizando TiO₂ P25 en polvo y los filtros monolíticos de sílice

3.4.2 Degradación fotocatalítica del colorante MB utilizando el reactor CPC mediante luz solar natural

Con los resultados obtenidos en las pruebas preliminares se obtuvieron las condiciones óptimas para realizar las pruebas fotocatalíticas bajo irradiación de luz natural. Se utilizó una solución de azul de metileno a 5 ppm, utilizando 100 filtros de sílice, distribuidos en los cuatro fotorreactores expuestos a la irradiación de luz natural. Se evaluó la eficiencia fotocatalítica de los filtros monolíticos dentro del reactor CPC en tres ciclos consecutivos, para evaluar la reciclabilidad de los filtros y su eficiencia en la degradación del colorante. Los filtros monolíticos evaluados en el reactor CPC bajo irradiación de luz natural fueron los siguientes: filtros de sílice puros, filtros exfoliados (FM4) y los filtros con ambos óxidos metálicos depositados sobre la superficie (ZnO-Fe₂O₃@SiO₂). Los datos

operacionales del reactor, tales como; la temperatura, la radiación solar y la nubosidad, se obtuvieron de la página weatherspark.com.

En la figura 97, se muestra la fotólisis del colorante expuesto a una radiación natural en el reactor CPC, y la degradación fotocatalítica de los filtros monolíticos de sílice puros, filtros monolíticos exfoliados (FM4) y los filtros depositados con ZnO y α -Fe₂O₃. Los resultados indican que, la radiación solar logró degradar el 46% del colorante en 240 min, mostrando una influencia considerable debido a la intensidad de radiación que la superficie reflectante logra captar y redirigir hacia los fotorreactores. Los filtros monolíticos puros mostraron una cinética constante de degradación durante el tiempo de reacción, logrando una eficiencia del 77%. Por otro lado, los filtros monolíticos exfoliados mediante el método de hidrotérmico mostraron una eficiencia superior al lograr degradar el 90% del colorante. Por último, los filtros depositados con ZnO y α -Fe₂O₃ lograron degradar el 99% del colorante en 180 min, siendo 10% superior a los filtros exfoliados, en un 25% menos tiempo.

El rendimiento mostrado por los filtros exfoliados es similar al obtenido en un reactor tipo batch, donde la exfoliación de la superficie permite el incremento del área superficial, el volumen de poro y la generación de sitios activos, logrando un mayor rendimiento en la adsorción de la molécula, y su posterior degradación fotocatalítica, siendo la radiación solar natural clave en la activación fotocatalítica del filtro depositado con los semiconductores ZnO y α -Fe₂O₃ que, al tener un ancho de banda activo en el espectro ultravioleta y visible, permite un mejor aprovechamiento del espectro solar al ser irradiado de manera natural.

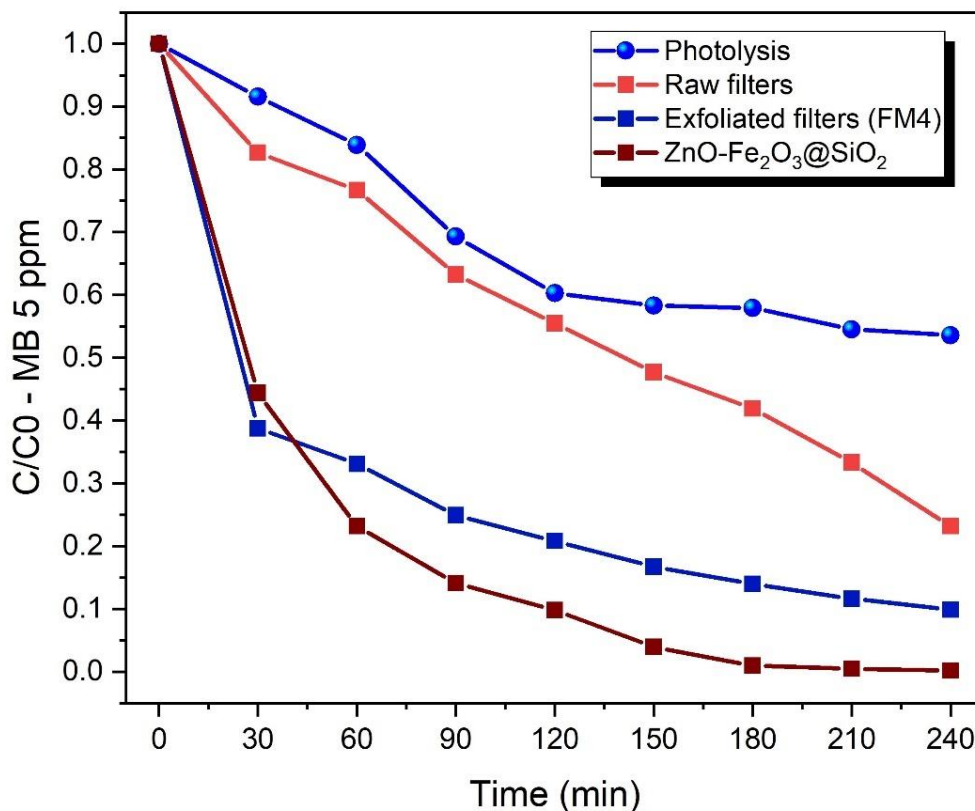


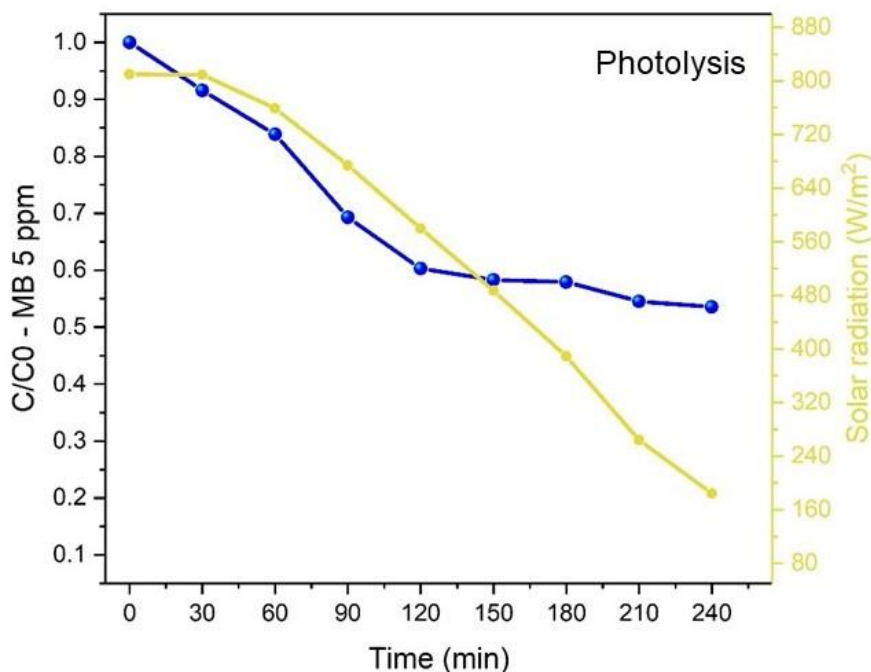
Figura 97. Fotólisis y degradación fotocatalítica de MB utilizando el filtro monolítico puro, el filtro exfoliado (FM4) y el filtro ZnO- Fe₂O₃@SiO₂

El porcentaje de degradación, el tiempo de vida media, la cinética de reacción y la velocidad de reacción de cada uno de los filtros evaluados en el reactor CPC bajo luz solar natural, se muestran en la tabla 22. Los filtros con ambos óxidos depositados en la superficie (ZnO-Fe₂O₃@SiO₂) logró eliminar el 90% del colorante con un tiempo de vida media de 40 min, con una cinética de reacción de $R^2=0.978$ y una velocidad de reacción casi dos veces mayor que los filtros FM4 y hasta 3 veces más rápido que los filtros puros.

Tabla 22. Porcentaje de degradación, cinética de reacción y velocidad de degradación del colorante MB utilizando los diferentes filtros monolíticos de sílice en el reactor fotocatalítico CPC

Filtro	Degradación (%)	$t_{1/2}$ (min)	R^2	k
Photolysis	46	248	0.910	0.0028
Raw filter	77	124	0.972	0.0056
FM4	90	78	0.901	0.0089
ZnO-Fe ₂ O ₃ @SiO ₂	99	40	0.978	0.0175

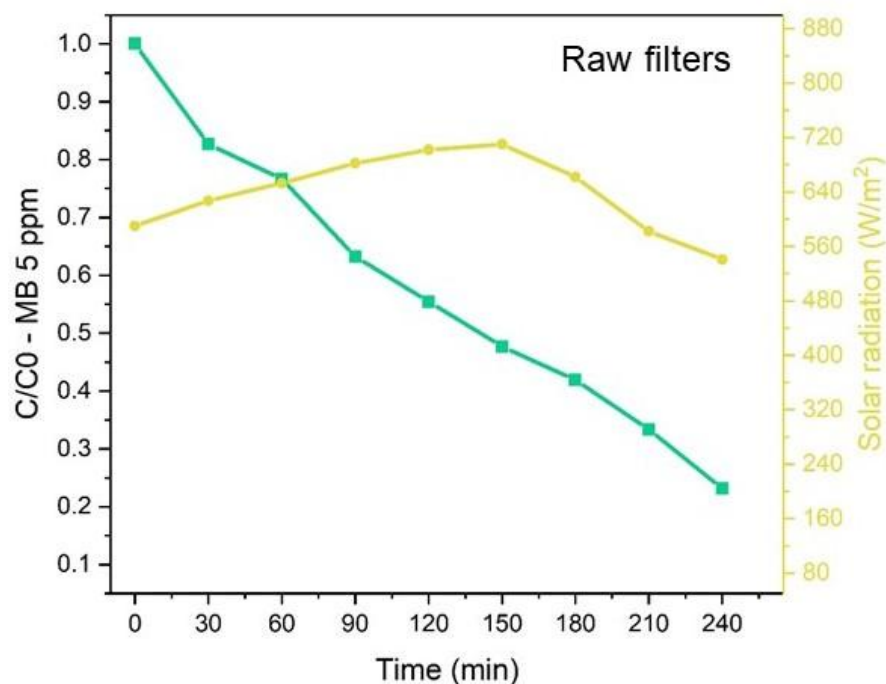
Se realizó una comparación de la radiación que hubo durante el día que se realizó cada una de las pruebas fotocatalíticas utilizando el reactor CPC para relacionar la cinética de reacción y el porcentaje de degradación con la intensidad de la radiación. La figura 98 muestra la degradación fotocatalítica y la intensidad de la radiación (W/m^2) durante el periodo de fotólisis. Durante la prueba fotocatalítica la temperatura máxima no fue mayor que 24°C, y la nubosidad durante el periodo de reacción fue similar en cada prueba. Sin embargo, la radiación solar a la cual estuvieron expuestas las tres pruebas fotocatalíticas, marcó una diferencia significativa. Durante la prueba de fotólisis, se recibió una mayor cantidad de radiación solar, recibiendo cerca de 810 W/m^2 , sin embargo, el intervalo de reacción y medición se realizó comenzando con el pico máximo de radiación. Por tal motivo, la tendencia de radiación fue decreciendo. Esto mostró repercusiones en la eficiencia en la degradación del contaminante, debido que a partir del minuto 120, la tendencia de degradación se mantuvo ligeramente constante porque disminuyó la cantidad de fotones que recibían los fotorreactores.



22 de febrero del 2022				
Intervalo de medición 12:30 a 16:30 hrs				
	Temperatura °C	Radiación solar (W/m^2)	Radiación Max (W/m^2)	Nubosidad
Inicio	22.4	810	810	68%
Final	22.6	76		

Figura 98. Degradación fotocatalítica del colorante MB comparando la intensidad de radiación solar durante la fotólisis.

Por otro lado, en la figura 99 se muestran los resultados de degradación fotocatalítica en el reactor CPC utilizando los filtros monolíticos puros. La prueba se inició más temprano para que el pico de mayor radiación se emitiera justo a la mitad de la prueba fotocatalítica, para un mayor aprovechamiento de la radiación solar. Al tener una radiación casi constante durante el tiempo de dura la prueba fotocatalítica, se logró recibir una mayor cantidad de radiación que puede estar relacionado directamente con la eficiencia fotocatalítica



11 de noviembre del 2021				
Intervalo de medición				
9:00 a 13:00 hrs				
	Temperatura °C	Radiación solar (W/m²)	Radiación Max (W/m²)	Nubosidad
Inicio	21.9	590	710	71%
Final	24.5	390		

Figura 99. Degradación fotocatalítica y radiación solar emitida durante el primer ciclo de reacción del filtro monolítico puro

Por otra parte, la reciclabilidad del filtro monolítico puro en el reactor fotocatalítico CPC demuestra que para el segundo ciclo de reacción la eficiencia disminuyó únicamente un 7% (figura 100). Sin embargo, para el tercer ciclo el filtro puro solo es capaz de degradar cerca del 50% de colorante en 270 min de reacción por lo que disminuye un tercio su eficiencia respecto al primer ciclo de reacción.

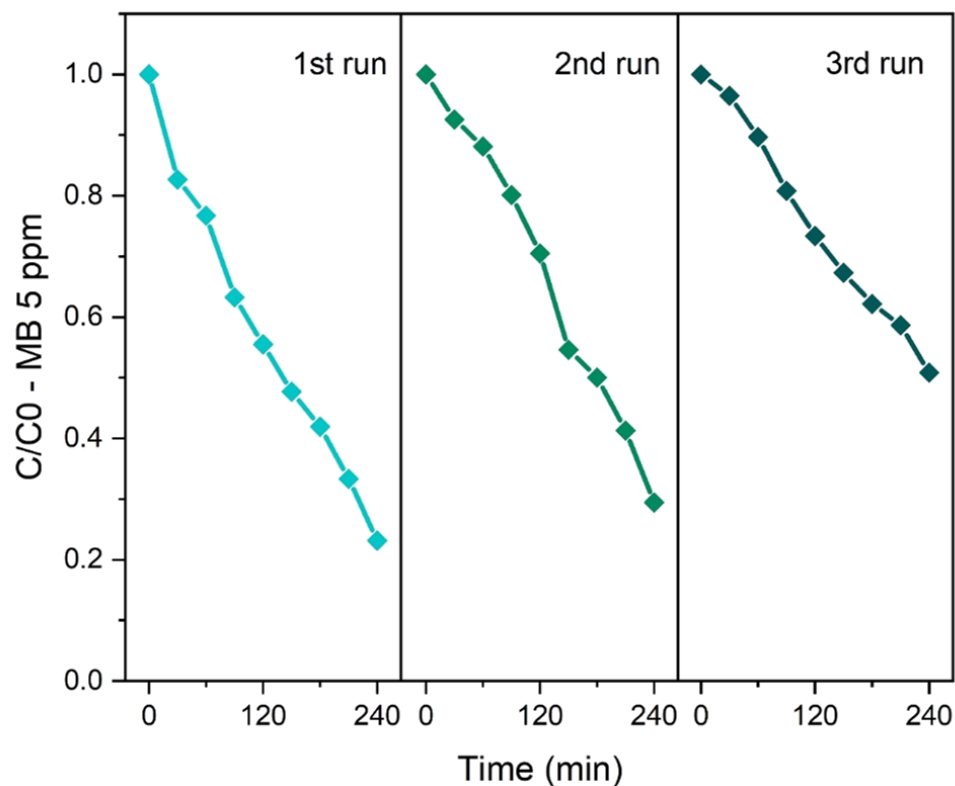
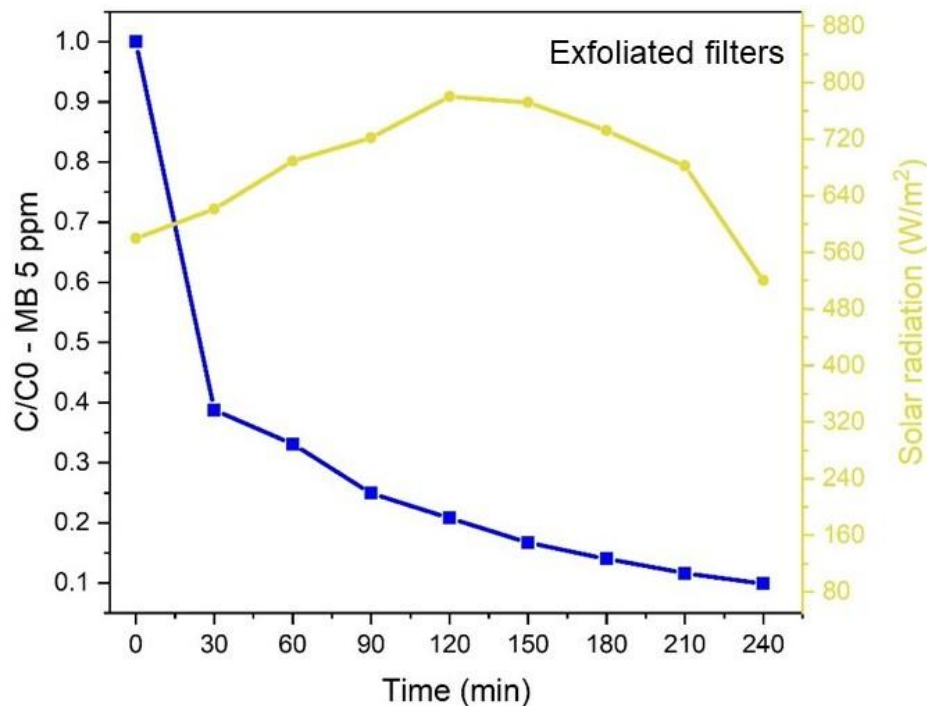


Figura 100. Análisis de reciclabilidad de los filtro puros de sílice en la degradación de MB a 5 ppm utilizando el reactor fotocatalítico CPC

En la figura 101 se muestran los resultados de degradación fotocatalítica del colorante MB utilizando los filtros exfoliados (FM4) dentro del reactor fotocatalítico CPC. Durante la prueba se pudo observar una mayor intensidad de radiación, con valores de 780 W/m^2 , teniendo su pico de mayor intensidad entre los 90 y 180 min de la prueba fotocatalítica. Se observa que, la intensidad tiene un rol importante en la degradación del colorante que le permite tener una cinética constante después del proceso de absorción que es notable en los primeros 30 min de reacción.



16 de febrero del 2022				
Intervalo de medición				
10:15 a 14:15 hrs				
	Temperatura °C	Radiación solar (W/m²)	Radiación Max (W/m²)	Nubosidad
Inicio	18.5	580	780	67%
Final	23	520		

Figura 101. Degradación fotocatalítica y radiación solar emitida durante el primer ciclo de reacción de los filtros monolíticos exfoliados (FM4)

En el análisis de reciclabilidad de los filtros exfoliados (FM4) (figura 102) se observó que, si bien la degradación es mayor respecto a los filtros puros, para el segundo ciclo la eficiencia fotocatalítica disminuye 15% y para el tercer ciclo un 25% adicional. La alta eficiencia durante el primer ciclo y la disminución del 50% de su eficiencia para el tercer ciclo se puede deber a un efecto saturación de poros del filtro exfoliado, en la sección 3.2.7.2 observamos que en un sistema tipo batch el filtro llegaba a un punto de saturación cercano al 3 ciclo de reacción, por tal motivo, los espectros de degradación indica que los filtros exfoliados

muestran como entre cada ciclo una notable disminución en su adsorción y por ende en su degradación del colorante.

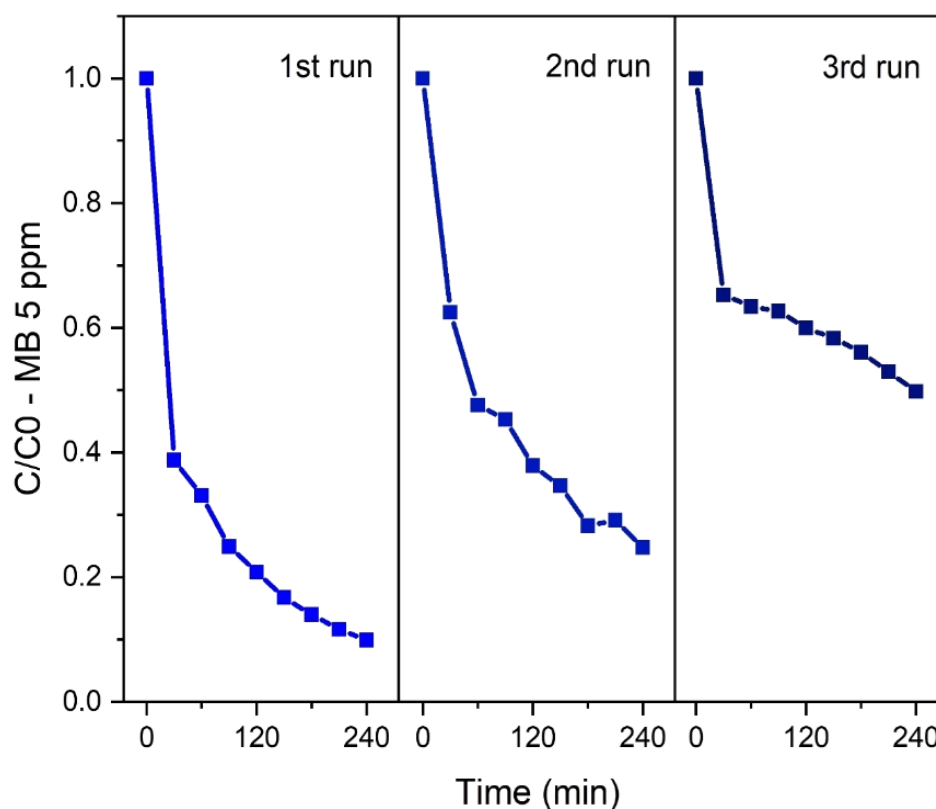
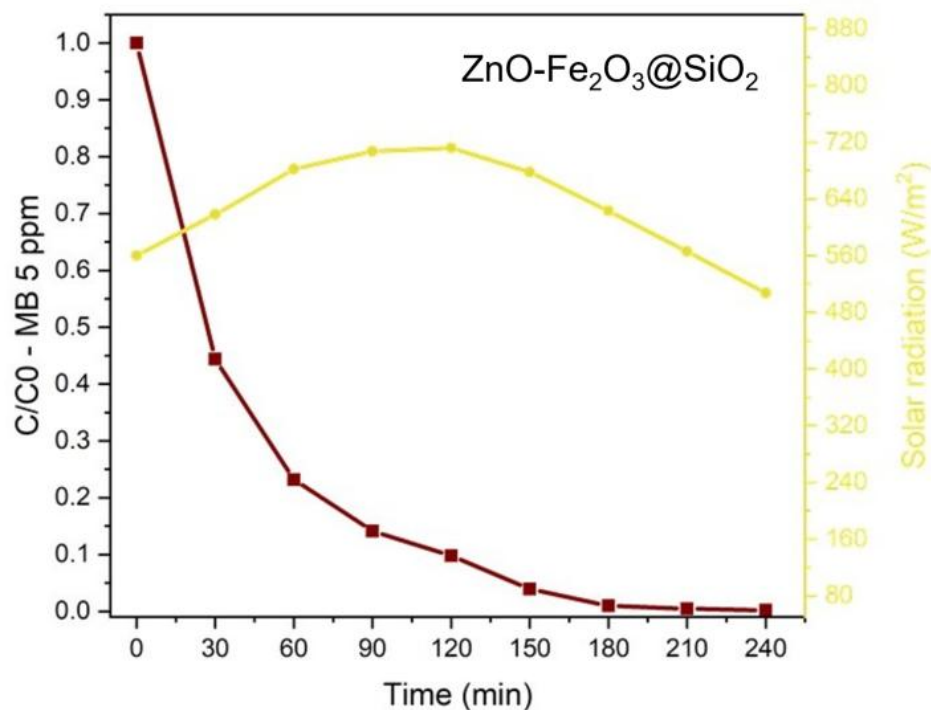


Figura 102. Análisis de reciclabilidad de los filtro exfoliados (FM4) en la degradación de MB a 5 ppm utilizando el reactor fotocatalítico CPC

Por último, en la figura 103, los filtros $\text{ZnO-Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$ mostraron tener una gran eficiencia en un menor tiempo de reacción dentro del reactor fotocatalítico CPC. Si bien la radiación fue de 712 W/m^2 no mayor al de otros días de reacción, sí fue constante. La razón por la cual el filtro $\text{ZnO-Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$ tuvo buenos resultados se debe a un mejor aprovechamiento de la radiación debido a que los fotocatalizadores forman una heteroestructura capaz de absorber en longitudes de onda dentro del espectro ultravioleta y visible, lo cual permitió degradar cerca del 100% del colorante en 240 min.



08 de abril del 2022				
Intervalo de medición				
10:45 a 13:45 hrs				
	Temperatura °C	Radiación solar (W/m²)	Radiación Max (W/m²)	Nubosidad
Inicio	19.5	560	712	72%
Final	24	603		

Figura 103. Degradación fotocatalítica y radiación solar emitida durante el primer ciclo de reacción de los filtros monolíticos $\text{ZnO-Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$

De igual forma, la reciclabilidad del filtro permite observar una mejor estabilidad debido que mantiene el porcentaje de adsorción en un $\pm 5\%$, y como se ha observado en procesos fotocatalíticos con el filtro monolítico, el proceso de adsorción resulta imprescindible para que la molécula orgánica de azul de metileno esté en contacto con el fotocatalizador, para llevar a cabo los procesos de oxidación-reducción permitiendo la degradación del colorante (figura 104).

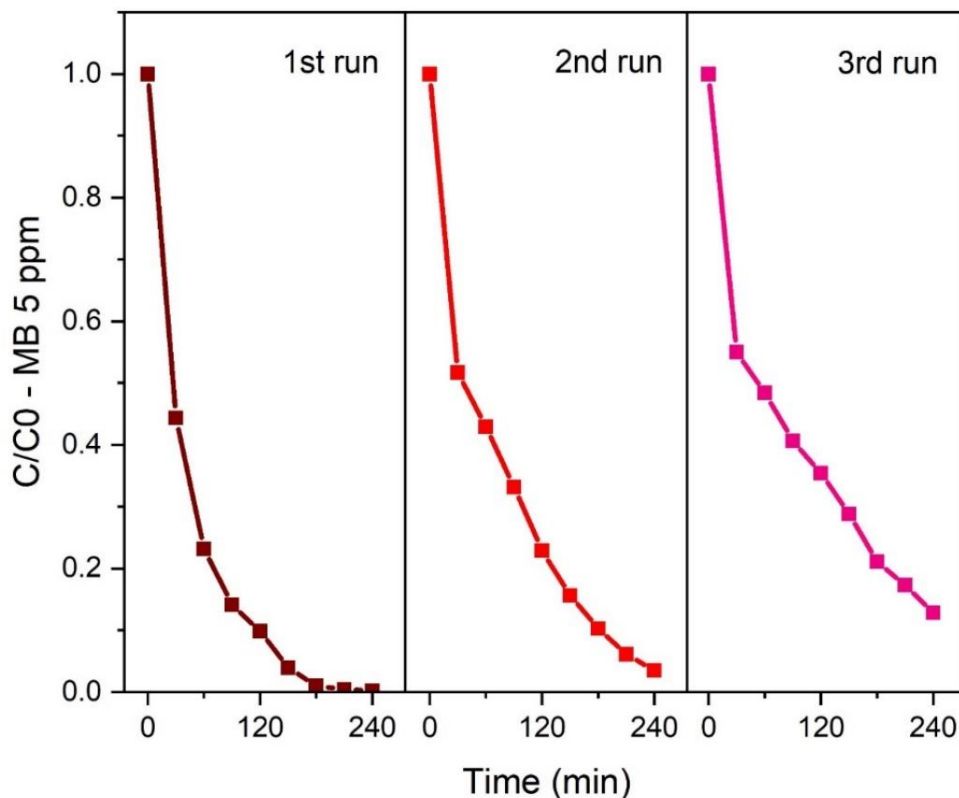


Figura 104. Análisis de reciclabilidad de los filtros $\text{ZnO-Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$ en la degradación de MB a 5 ppm utilizando el reactor fotocatalítico CPC

Debido a que los factores naturales de reacción son de las diferencias significativas más importantes que se tratan de discutir en los procesos fotocatalíticos a escala semi-piloto, se procura realizar cada una de las pruebas fotocatalíticas bajo las mismas condiciones de reacción y recabar la mayor cantidad de información para correlacionar los resultados que permitan elucidar el comportamiento de reacción de las pruebas fotocatalíticas. Por otro lado, se realiza una comparación con los procesos en un sistema tipo batch. De manera que, los resultados previamente obtenidos en el laboratorio permiten entender el comportamiento de los materiales evaluados en el reactor a escala semi-piloto CPC.

La figura 105 muestra una comparación de los resultados obtenidos durante las pruebas en un reactor tipo batch y el reactor CPC en un periodo de

reacción de 180 min, que es el tiempo que el filtro monolítico $\text{ZnO-Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$ logró degradar la molécula de MB cercano al 100%. Una de las diferencias más notables se muestra en la fotólisis del sistema tipo batch, en donde la radiación de la lámpara de xenón (35W), no tiene influencia significativa en los procesos de degradación. Mientras que, la radiación natural en sistema CPC contribuye en un 42% en la degradación del colorante. Considerando la influencia de la radiación sobre el reactor CPC, la eficiencia de los filtros monolíticos puros tiene un desempeño inferior en el reactor CPC que en un sistema tipo batch. El mismo efecto se puede observar con los filtros exfoliados, que mostraron una capacidad de degradación similar en un sistema tipo batch y en el sistema CPC, logrado una eficiencia del 86 y 91%, respectivamente. Sin embargo, cerca del 50% de la degradación del colorante se debe a la radiación solar natural. Por último, al utilizar los filtros $\text{ZnO-Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$ se observó que la eficiencia es mayor en el reactor CPC que en el reactor tipo batch, esto está relacionado por la capacidad de absorción del luz de la heteroestructura formada entre el ZnO y $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

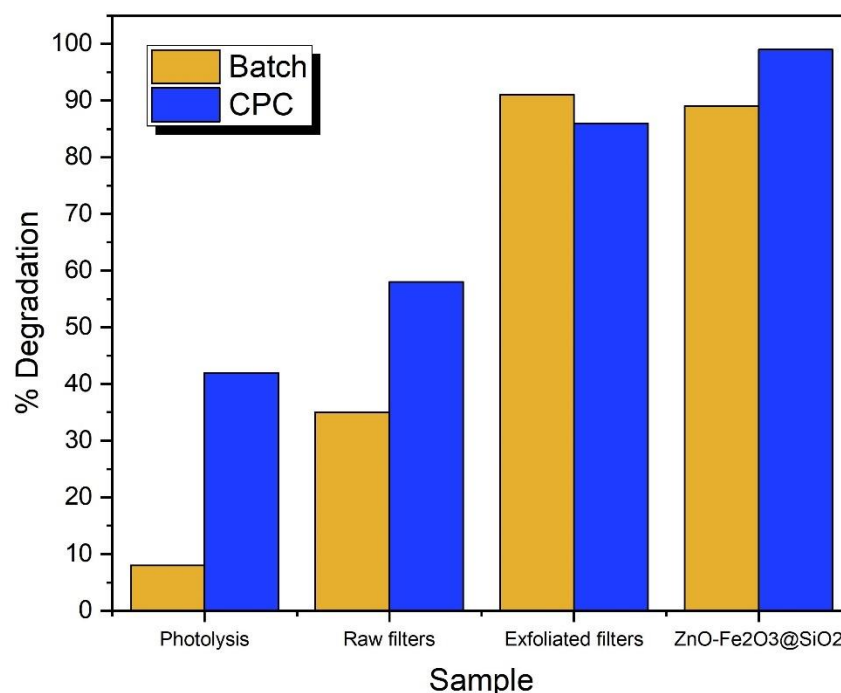


Figura 105. Porcentaje de degradación fotocatalítica en un sistema tipo batch y CPC usando los diferentes filtros monolíticos

Tal y como se discutió anteriormente, el proceso de exfoliación mostró el mismo comportamiento en ambos sistemas, siendo la absorción un proceso clave para una mayor degradación del colorante y en la reciclabilidad del filtro. Además, se pudo demostrar que el diseño del reactor fotocatalítico CPC con un factor de concentración $FC=1$ le permite al colector captar una mayor cantidad de radiación, comparado con un sistema tipo batch, mostrando que el diseño en los colectores beneficia en la concentración de fotones de luz para que los procesos fotocatalíticos incrementen su eficiencia estando irradiación bajo luz solar natural.

A partir de la discusión anterior, fue posible determinar las propiedades fisicoquímicas de los filtros monolíticos de base sílice exfoliados por el tratamiento de hidrotérmico, y la influencia del depósito de los óxidos metálicos de ZnO y α -Fe₂O₃ sobre la superficie. Se realizaron diversos análisis para determinar los cambios en la cristalinidad, la morfología, el ancho de banda de los materiales y la eficiencia fotocatalítica en la adsorción de diversos contaminantes orgánicos. Siendo el proceso de exfoliación hidrotérmica pieza clave para aumentar la capacidad de adsorción de los filtros de sílice y, en conjunto con los semiconductores de ZnO y α -Fe₂O₃, obtener una mayor degradación fotocatalítica y mineralización de las moléculas orgánicas. La actividad fotocatalítica del filtro ZnO-Fe₂O₃@SiO₂ en un sistema tipo batch, obtuvo una eficiencia de degradación fotocatalítica del colorante azul de metileno del 95%, 55% en la degradación del fármaco acetaminofén y 44% en la degradación de la dexametasona. Por otro lado, los resultados obtenidos en el reactor fotocatalítico CPC muestran una eficiencia del 99% en la degradación del fármaco en un periodo de reacción menor que el sistema tipo batch. El incremento en la eficiencia está relacionado con la radiación concentrada en el reactor fotocatalítico CPC, debido al diseño de la involuta ordinaria $FC=1$, y la capacidad del fotocatalizador depositado sobre el filtro monolítico ZnO-Fe₂O₃@SiO₂, que demuestra tener una capacidad de adsorción en el espectro UV-Vis, lo que resulta benéfico en un sistema CPC, para captar la mayor cantidad de fotones

emitidos por la luz solar natural, mostrando así que los filtros monolíticos a base de sílice son una alternativa innovadora en las reacciones de fotocátalisis debido a su eficacia, practicidad y reciclabilidad para su aplicación en el escalamiento de procesos.

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

- Se logró diseñar, construir y poner en marcha un sistema fotocatalítico de captadores parabólicos compuestos (CPC), a escala semi-piloto, utilizando un sistema de filtración de membrana monolítica.
- Se identificó mediante rayos-X las fases cristalinas presentes en los filtros exfoliados y sin exfoliar, y la presencia de los elementos químicos en la superficie fue corroborada por medio de análisis de XPS.
- A través del análisis de microscopía electrónica de barrido se observó la morfología de los filtros, determinando que el proceso de exfoliación de la superficie ocurre en 4 fases; (1) cracking: proceso de agrietamiento leve; (2) breakup: agrietamiento fuerte con ligeras escamas; (3) exfoliation: la superficie se agrieta en forma de escamas y algunas grietas rompen la superficie en partículas esféricas; (4) agglomeration: las partículas esféricas se aglomeran en forma piramidal
- Se determinó que, de acuerdo con el análisis del diseño de experimentos (DOE) 2^k, la temperatura durante el proceso hidrotérmico es el factor más influyente para la modificación por exfoliación de la superficie del filtro monolítico. Incluso, la capacidad de adsorción de los filtros monolíticos DOE es superior a la degradación debido a la exfoliación de la superficie provocada por el método de hidrotermal.
- Se llevaron a cabo pruebas fotocatalíticas con los filtros monolíticos de sílice mostrando un excelente comportamiento para la adsorción y degradación del colorante azul de metileno (MB a 10 ppm)) bajo irradiación de luz UV-Visible con una lámpara de Xenón de 35 W en un reactor tipo batch.
- Se determinó que los filtros monolíticos de sílice mostraron una eficiencia de degradación del colorante azul de metileno a 10 ppm, alcanzando un 94% tras 5 horas de reacción, y mantuvieron la eficiencia por encima del 60% después de tres ciclos.

- Con respecto a las pruebas fotocatalíticas realizadas con los filtros exfoliados, se determinó que la eficacia del filtro exfoliado (FM4) después de tres ciclos de reacción disminuyó en un 35% debido a la saturación de los poros.
- Se propuso un mecanismo de descomposición de la molécula de colorante azul de metileno utilizando el filtro exfoliado (FM4), donde todavía algunos anillos aromáticos permanecen inalterados debido a las inserciones de $\text{OH}\cdot$. La eficiencia fotocatalítica se atribuye a la exfoliación y presencia de poros en la superficie, producto de la reacción hidrotermal y el aumento de la fase de α -cristobalita, que permite una mayor adsorción de la molécula.
- Se consiguió depositar partículas de ZnO y $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ sobre filtros monolíticos de sílice mediante el método de hidrotermal y la presencia de estos elementos depositados fue verificada por medio del análisis de EDS.
- Se determinó que el depósito de los óxidos metálicos ZnO y $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ sobre la superficie del filtro, mejoran la estabilidad de reacción en la degradación del colorante azul de metileno (MB), permaneciendo intacta la eficiencia del 95% después de tres ciclos de reacción. Además, los semiconductores depositados mejoraron la cinética de reacción al lograr mineralizar el 66% del colorante en el primer ciclo y disminuyendo el 10% para el tercer ciclo de reacción.
- Los filtros monolíticos puros y exfoliados mostraron eficiencias en el reactor CPC similares comparados con los resultados obtenidos en un sistema tipo batch.
- Los filtros $\text{ZnO-Fe}_2\text{O}_3\text{@SiO}_2$ mostraron ser altamente efectivos al ser utilizados en el reactor fotocatalítico CPC
- Los filtros monolíticos a base de sílice son una alternativa innovadora en las reacciones de fotocatálisis debido a su eficacia, practicidad y reciclabilidad

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Abdel Messih, M. F., Shalan, A. E., Sanad, M. F., & Ahmed, M. A. (2019). Facile approach to prepare ZnO@SiO₂ nanomaterials for photocatalytic degradation of some organic pollutant models. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 30(15), 14291–14299. <https://doi.org/10.1007/s10854-019-01798-9>
- Abdullah, M., Iqbal, J., Ur Rehman, M. S., Khalid, U., Mateen, F., Arshad, S. N., Al-Sehemi, A. G., Algarni, H., Al-Hartomy, O. A., & Fazal, T. (2023). Removal of ceftriaxone sodium antibiotic from pharmaceutical wastewater using an activated carbon based TiO₂ composite: Adsorption and photocatalytic degradation evaluation. *Chemosphere*, 317(January), 137834. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.137834>
- Adinaveen, T., Judith Vijaya, J., & John Kennedy, L. (2014). Studies on the structural, morphological, optical, and magnetic properties of α -Fe₂O₃ nanostructures by a simple one-step low temperature reflux condensing method. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, 27(7), 1721–1727. <https://doi.org/10.1007/s10948-014-2497-0>
- Al-Gaashani, R., Radiman, S., Daud, A. R., Tabet, N., & Al-Douri, Y. (2013). XPS and optical studies of different morphologies of ZnO nanostructures prepared by microwave methods. *Ceramics International*, 39(3), 2283–2292. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.08.075>
- Alharthi, F. A., Alghamdi, A. A., Al-Zaqri, N., Alanazi, H. S., Alsyahi, A. A., Marghany, A. El, & Ahmad, N. (2020). Facile one-pot green synthesis of Ag–ZnO Nanocomposites using potato peel and their Ag concentration dependent photocatalytic properties. In *Scientific Reports* (Vol. 10, Issue 1). <https://doi.org/10.1038/s41598-020-77426-y>
- Ali, M., Tehseen, U., Ali, M., Ali, L., & Mumtaz, M. (2018). Study of uncoated and silica-coated hematite (α -Fe₂O₃) nanoparticles. In *Surfaces and Interfaces* (Vol. 13, pp. 196–204). <https://doi.org/10.1016/j.surf.2018.09.011>
- Alvi, M. A., Al-Ghamdi, A. A., & Shaheer Akhtar, M. (2017). Synthesis of ZnO nanostructures via low temperature solution process for photocatalytic degradation of rhodamine B dye. *Materials Letters*, 204, 12–15. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2017.06.005>
- Aquino, P., Osorio, A. M., Ninán, E., & Torres, F. (2018). Caracterización de nanopartículas de ZnO sintetizadas por el método de precipitación y su evaluación en la incorporación en pinturas esmalte. *Revista de La Sociedad Química Del Perú*, 84(1), 5–17. <https://doi.org/10.37761/rsqp.v84i1.151>
- Asgari, G., Salari, M., Molla Mahmoudi, M., Jamshidi, R., Dehdar, A., Faraji, H., Zabiollahi, S., & Alizadeh, S. (2022). Kinetic studies of dexamethasone degradation in aqueous solution via a photocatalytic UV/H₂O₂/MgO process. *Scientific Reports*, 12(1), 1–11. <https://doi.org/10.1038/s41598-022-25577-5>
- Bagus, P. S., Nelin, C. J., Brundle, C. R., Lahiri, N., Ilton, E. S., & Rosso, K. M. (2020). Analysis of the Fe 2p XPS for hematite α Fe₂O₃: Consequences of covalent bonding and orbital splittings on multiplet splittings. *Journal of Chemical Physics*, 152(1). <https://doi.org/10.1063/1.5135595>

- Balu, S., Uma, K., Pan, G. T., Yang, T. C. K., & Ramaraj, S. K. (2018). Degradation of methylene blue dye in the presence of visible light using SiO₂@ α -Fe₂O₃ nanocomposites deposited on SnS₂ flowers. *Materials*, 11(6). <https://doi.org/10.3390/ma11061030>
- Bao, Y., & Chen, K. (2017). A novel Z-scheme visible light driven Cu₂O/Cu/g-C₃N₄ photocatalyst using metallic copper as a charge transfer mediator. *Molecular Catalysis*, 432, 187–195. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2017.01.008>
- Becerril, J. (2009). Contaminantes emergentes en el agua. *Revista Digital Universitaria*, 10(8), 1–7. <http://www.revista.unam.mx/vol.10/num8/art54/int54.htm>
- Blanco-Gálvez, J. (2005). El reactor solar fotocatalítico: estado del arte. In *Solar Safe Water* (pp. 277–283). https://www.psa.es/es/projects/solarsafewater/documents/libro/17_Capitulo_17.pdf
- Blanco Gálvez, J. (2005). El reactor solar fotocatalítico: estado del arte. *Solar Safe Water*, 277–302. http://www.psa.es/es/projects/solarsafewater/documents/libro/17_Capitulo_17.pdf
- Borges, M. E., García, D. M., Hernández, T., Ruiz-Morales, J. C., & Esparza, P. (2015). Supported photocatalyst for removal of emerging contaminants from wastewater in a continuous packed-bed photoreactor configuration. *Catalysts*, 5(1), 77–87. <https://doi.org/10.3390/catal5010077>
- Bywalez, R., Karacuban, H., Nienhaus, H., Schulz, C., & Wiggers, H. (2012). Stabilization of mid-sized silicon nanoparticles by functionalization with acrylic acid. *Nanoscale Research Letters*, 7(1), 76. <https://doi.org/10.1186/1556-276X-7-76>
- Calza, P., Minella, M., Demarchis, L., Sordello, F., & Minero, C. (2020). Photocatalytic rate dependence on light absorption properties of different TiO₂ specimens. *Catalysis Today*, 340, 12–18. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.10.013>
- Can, M. M., Ismat Shah, S., Doty, M. F., Haughn, C. R., & Frat, T. (2012). Electrical and optical properties of point defects in ZnO thin films. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 45(19). <https://doi.org/10.1088/0022-3727/45/19/195104>
- Cao, F., Wei, Q., Liu, H., Lu, N., Zhao, L., & Guo, L. (2018). Development of the direct solar photocatalytic water splitting system for hydrogen production in Northwest China: Design and evaluation of photoreactor. *Renewable Energy*, 121, 153–163. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2018.01.016>
- Chatterjee, D., & Dasgupta, S. (2005). Visible light induced photocatalytic degradation of organic pollutants. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 6(2–3), 186–205. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2005.09.001>
- Chkirida, S., Zari, N., Achour, R., Hassoune, H., Lachehab, A., Qaiss, A. el kacem, & Bouhfid, R. (2021). Highly synergic adsorption/photocatalytic efficiency of Alginate/Bentonite impregnated TiO₂ beads for wastewater treatment. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 412(June 2020), 113215. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2021.113215>
- Colina-Márquez, J. A., & Marrugo-Negrete, J. L. (2012). Degradación fotocatalitica solar de cipermetrina comercial usada en el baño de ganado. *Revista Ciencias e Ingenieria Al Dia*, 7(2), 41–54.

- Colina-Márquez, J., Machuca-Martínez, F., & Li Puma, G. (2009). Photocatalytic mineralization of commercial herbicides in a pilot-scale solar CPC reactor: Photoreactor modeling and reaction kinetics constants independent of radiation field. *Environmental Science and Technology*, 43(23), 8953–8960. <https://doi.org/10.1021/es902004b>
- Correcher, V., Garcia-Guinea, J., Bustillo, M. A., & Garcia, R. (2009). Study of the thermoluminescence emission of a natural α -cristobalite. *Radiation Effects and Defects in Solids*, 164(1), 59–67. <https://doi.org/10.1080/10420150802270995>
- Daescu, M., Matea, A., Negrila, C., Serbschi, C., Ion, A. C., & Baibarac, M. (2020). Photoluminescence as a valuable tool in the optical characterization of acetaminophen and the monitoring of its photodegradation reactions. *Molecules*, 25(19). <https://doi.org/10.3390/molecules25194571>
- Debate, E. (2017). *No Title*. ONU Advierte de Escasez de Agua Potable Para 2050. <https://agua.org.mx/onu-advierte-escasez-agua-potable-2050/>
- Dilson Juan, Valeria P. Ferrari, J. M. A. P. (2021). *Influencia de las vacancias de oxígeno en la estructura electrónica de manganitas ferromagnético-metálicas* (p. 176). Universidad Nacional de General San Martín.
- El-Mekkawi, D. M., Nady, N., Abdelwahab, N. A., Mohamed, W. A. A., & Abdel-Mottaleb, M. S. A. (2016). Flexible bench-scale recirculating flow CPC photoreactor for Solar photocatalytic degradation of methylene blue using removable tioimmobilized on pet sheets. *International Journal of Photoenergy*, 2016. <https://doi.org/10.1155/2016/9270492>
- Feng, S. H., & Li, G. H. (2017). Hydrothermal and Solvothermal Syntheses. In *Modern Inorganic Synthetic Chemistry: Second Edition*. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63591-4.00004-5>
- Films, T., Morales-mejía, J. C., Almanza, R., & Gutiérrez, F. (2014). *Solar Photocatalytic Oxidation of Hydroxy Phenols in a CPC Reactor with Thick ScienceDirect Solar photocatalytic oxidation of hydroxy phenols in a CPC reactor with thick TiO 2 films. December*. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2014.10.214>
- Fu, Y., Chen, Q., He, M., Wan, Y., Sun, X., Xia, H., & Wang, X. (2012). Copper ferrite-graphene hybrid: A multifunctional heteroarchitecture for photocatalysis and energy storage. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 51(36), 11700–11709. <https://doi.org/10.1021/ie301347j>
- Fuentes, K. M., Betancourt, P., Marrero, S., & García, S. (2016). Photocatalytic degradation of phenol using doped titania supported on photonic SiO₂ spheres. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 120(1), 403–415. <https://doi.org/10.1007/s11144-016-1097-3>
- Gao, X., Shang, Y., Liu, L., & Nie, W. (2019). A plasmonic Z-scheme three-component photocatalyst g-C₃N₄/Ag/LaFeO₃ with enhanced visible-light photocatalytic activities. *Optical Materials*, 88(September 2018), 229–237. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2018.11.030>
- García-Gil, Á., Casado, C., Pablos, C., & Marugán, J. (2019). Novel procedure for the numerical simulation of solar water disinfection processes in flow reactors. *Chemical Engineering Journal*, 376. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.10.131>

- García-Gómez C., G.-M. P. y D. P. (2011). Contaminantes emergentes: efectos y tratamientos de remoción Emerging contaminants: effects and removal treatments. *Revista Química Viva*, 10, 96–105.
- Ghenaatgar, A., M.A.Tehrani, R., & Khadir, A. (2019). Photocatalytic degradation and mineralization of dexamethasone using WO₃ and ZrO₂ nanoparticles: Optimization of operational parameters and kinetic studies. *Journal of Water Process Engineering*, 32(September), 100969. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2019.100969>
- Gómez-Avilés, A., Peñas-Garzón, M., Bedia, J., Rodriguez, J. J., & Bolver, C. (2019). C-modified TiO₂ using lignin as carbon precursor for the solar photocatalytic degradation of acetaminophen. *Chemical Engineering Journal*, 358, 1574–1582. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.10.154>
- Guan, S., Hao, L., Murayama, M., Xie, X., Komuro, S., & Zhao, X. (2019). Influence of anneal temperature in air on surface morphology and photoluminescence of ZnO thin films. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 522(1). <https://doi.org/10.1088/1757-899X/522/1/012004>
- Gurin, M., & Chaer, R. (2014). Modelado de radiación solar y planta solar fotovoltaica aplicable a la planificación de la expansión de la generación. *IntegraCIER Congreso Iberoamericano de Energía*, 1–9.
- Han, T., Wei, Y., Jin, X., Jiu, H., Zhang, L., Sun, Y., Tian, J., Shang, R., Hang, D., & Zhao, R. (2019). Hydrothermal self-assembly of α -Fe₂O₃ nanorings@graphene aerogel composites for enhanced Li storage performance. *Journal of Materials Science*, 54(9), 7119–7130. <https://doi.org/10.1007/s10853-019-03371-5>
- Hao, S., Wang, H., Yang, R. et al. (2021). Corn-like mesoporous SnO₂ / α -Fe₂O₃ heterostructure for superior TEA sensing performance. *Applied Physics A*, 252, 127:252. <https://doi.org/10.1007/s00339-021-04350-x>
- Huang, J., Jiang, Y., Li, G., Xue, C., & Guo, W. (2017). Hetero-structural NiTiO₃/TiO₂ nanotubes for efficient photocatalytic hydrogen generation. *Renewable Energy*, 111, 410–415. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2017.04.024>
- Ilkhechi, N. N., & Kaleji, B. K. (2017). Temperature Stability and Photocatalytic Activity of Nanocrystalline Cristobalite Powders with Cu Dopant. *Silicon*, 9(6), 943–948. <https://doi.org/10.1007/s12633-015-9363-y>
- Jaihindh, D. P., Chen, C. C., & Fu, Y. P. (2018). Reduced graphene oxide-supported Ag-loaded Fe-doped TiO₂ for the degradation mechanism of methylene blue and its electrochemical properties. *RSC Advances*, 8(12), 6488–6501. <https://doi.org/10.1039/c7ra13418e>
- Janczarek, M., & Kowalska, E. (2021). Computer Simulations of Photocatalytic Reactors. *Catalysts*, 11(198). <https://doi.org/10.3390/catal11020198>
- Jaramillo, C., & Taborda, G. (2006). La Fotocatálisis: Aspectos Fundamentales Para Una Buena Remoción De Contaminantes. *Revista Universidad de Caldas*, 71–88. http://s3.amazonaws.com/academia.edu.documents/51430200/ART_2006_La_fotocatalisis_remocion.pdf?AWSAccessKeyId=AKIAIWOWYYGZ2Y53UL3A&Expires=1494367295&Signature=vkUM00qEYAv1CxKOL1Kqc53ZqS4%3D&response-content-disposition=inline%3B filename%3DPHOTOCATYSIS

- Jing, D., Guo, L., Zhao, L., Zhang, X., Liu, H., Li, M., Shen, S., Liu, G., Hu, X., Zhang, X., Zhang, K., Ma, L., & Guo, P. (2010). Efficient solar hydrogen production by photocatalytic water splitting: From fundamental study to pilot demonstration. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35(13), 7087–7097. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.01.030>
- Kan, J., & Wang, Y. (2013). Large and fast reversible Li-ion storages in Fe₂O₃-graphene sheet-on-sheet sandwich-like nanocomposites. *Scientific Reports*, 3, 1–10. <https://doi.org/10.1038/srep03502>
- Kaur, A., Chahal, P., & Hogan, T. (2016). Selective fabrication of SiC/Si diodes by excimer laser under ambient conditions. *IEEE Electron Device Letters*, 37(2), 142–145. <https://doi.org/10.1109/LED.2015.2508479>
- Khan, Y., Durrani, S. K., Siddique, M., & Mehmood, M. (2011). Hydrothermal synthesis of alpha Fe₂O₃ nanoparticles capped by Tween-80. *Materials Letters*, 65(14), 2224–2227. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2011.04.068>
- Kim, D., Jin, Y. H., Jeon, K. W., Kim, S., Kim, S. J., Han, O. H., Seo, D. K., & Park, J. C. (2015). Blue-silica by Eu²⁺-activator occupied in interstitial sites. *RSC Advances*, 5(91), 74790–74801. <https://doi.org/10.1039/c5ra15641f>
- Kim, H. J., Tak, Y. J., Park, S. P., Na, J. W., Kim, Y. G., Hong, S., Kim, P. H., Kim, G. T., Kim, B. K., & Kim, H. J. (2017). The self-activated radical doping effects on the catalyzed surface of amorphous metal oxide films. *Scientific Reports*, 7(1), 1–10. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-12818-1>
- Kumar, S. G., & Rao, K. S. R. K. (2015). Zinc oxide based photocatalysis: Tailoring surface-bulk structure and related interfacial charge carrier dynamics for better environmental applications. *RSC Advances*, 5(5), 3306–3351. <https://doi.org/10.1039/c4ra13299h>
- Kumpan, N., Poonsawat, T., Chaicharoenwimolkul, L., Pornsuwan, S., & Somsook, E. (2017). Ferrocenated nanocatalysts derived from the decomposition of ferrocenium in basic solution and their aerobic activities for the rapid decolorization of methylene blue and the facile oxidation of phenylboronic acid. *RSC Advances*, 7(10), 5759–5763. <https://doi.org/10.1039/c6ra25515a>
- Lee, T., Othman, R., & Yeoh, F. Y. (2013). Development of photoluminescent glass derived from rice husk. *Biomass and Bioenergy*, 59, 380–392. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2013.08.028>
- Lekshmi Mohan, V., Shiva Nagendra, S. M., & Maiya, M. P. (2019). Photocatalytic degradation of gaseous toluene using self-assembled air filter based on chitosan/activated carbon/TiO₂. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7(6), 103455. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103455>
- Li, C., Zhang, S., Zhou, Y., & Li, J. (2017). A situ hydrothermal synthesis of a two-dimensional MoS₂/TiO₂ heterostructure composite with exposed (001) facets and its visible-light photocatalytic activity. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 28(12), 9003–9010. <https://doi.org/10.1007/s10854-017-6631-1>
- Liang, Q., Li, Z., Yu, X., Huang, Z. H., Kang, F., & Yang, Q. H. (2015). Macroscopic 3D Porous Graphitic Carbon Nitride Monolith for Enhanced Photocatalytic Hydrogen Evolution. *Advanced Materials*, 27(31), 4634–4639.

<https://doi.org/10.1002/adma.201502057>

- Liu, R., Jiang, Y., Lu, Q., Du, W., & Gao, F. (2013). Al₃ controlled synthesis and magnetic property of α -Fe₂O₃ nanoplates. *CrystEngComm*, 15(3), 443–446. <https://doi.org/10.1039/c2ce26111a>
- Liu, Yanjun, Sun, L., Wu, J., Fang, T., Cai, R., & Wei, A. (2015). Preparation and photocatalytic activity of ZnO/Fe₂O₃ nanotube composites. *Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology*, 194, 9–13. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2014.12.021>
- Liu, Yu, Yu, L., Hu, Y., Guo, C., Zhang, F., & Wen Lou, X. (2012). A magnetically separable photocatalyst based on nest-like γ -Fe₂O₃/ZnO double-shelled hollow structures with enhanced photocatalytic activity. *Nanoscale*, 4(1), 183–187. <https://doi.org/10.1039/c1nr11114k>
- Lops, C., Ancona, A., Di Cesare, K., Dumontel, B., Garino, N., Canavese, G., Hernández, S., & Cauda, V. (2019). Sonophotocatalytic degradation mechanisms of Rhodamine B dye via radicals generation by micro- and nano-particles of ZnO. *Applied Catalysis B: Environmental*, 243, 629–640. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.10.078>
- Malato, S., Maldonado, M. I., Fernández-Ibáñez, P., Oller, I., Polo, I., & Sánchez-Moreno, R. (2016). Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: The pilot plants of the Plataforma Solar de Almería. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 42, 15–23. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2015.07.017>
- María Margarita-Guerra, Rodinson Arrieta-Pérez, J. C.-M. (2019). Modeling of a Solar Heterogeneous Photocatalytic Reactor with TiO₂ for Treatment of Wastewater Contaminated By Albendazole. *Ingeniería y Competitividad*, 21(2). <https://doi.org/10.25100/iyc.v22i2i.8105>
- Martínez-García, A., Vincent, M., Rubiolo, V., Domingos, M., Canela, M. C., Oller, I., Fernández-Ibáñez, P., & Polo-López, M. I. (2020). Assessment of a pilot solar V-trough reactor for solar water disinfection. *Chemical Engineering Journal*, 399(June), 125719. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.125719>
- Miriam Janet Gil, Adriana María Soto, Jorge Iván Usma, O. D. G. (2012). Contaminantes emergentes en aguas, efectos y posibles tratamientos. *Producción + Limpia*, 7, 52–73.
- Moctezuma, E., Leyva, E., Aguilar, C. A., Luna, R. A., & Montalvo, C. (2012). Photocatalytic degradation of paracetamol: Intermediates and total reaction mechanism. *Journal of Hazardous Materials*, 243, 130–138. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.10.010>
- Mohamed, W. S., & Abu-Dief, A. M. (2018). Synthesis, characterization and photocatalysis enhancement of Eu₂O₃-ZnO mixed oxide nanoparticles. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 116(October 2017), 375–385. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2018.02.008>
- Mohammad, T., & Morrison, H. (2000). Simultaneous Photoconjugation of Methylene Blue and cis-Rh(phen)₂Cl₂⁺ to DNA via a Synergistic Effect. In *Photochemistry and Photobiology* (Vol. 71, Issue 4, p. 369). [https://doi.org/10.1562/0031-8655\(2000\)071<0369:spomba>2.0.co;2](https://doi.org/10.1562/0031-8655(2000)071<0369:spomba>2.0.co;2)

- Mondal, S., De Anda Reyes, M. E., & Pal, U. (2017). Plasmon induced enhanced photocatalytic activity of gold loaded hydroxyapatite nanoparticles for methylene blue degradation under visible light. *RSC Advances*, 7(14), 8633–8645. <https://doi.org/10.1039/C6RA28640B>
- Morales, R., Alberto, J., Carolina, M., Velazquez-castillo, V., & Rafael, R. (2018). Diseño y construcción de un reactor solar para remoción de benceno contenido en agua residual tratada mediante un sistema foto fenton. *Revista de Energía Química y Física*, 5(16), 23–36.
- Munasir, Triwikantoro, Zainuri, M., & Darminto. (2015). Synthesis of SiO₂ nanopowders containing quartz and cristobalite phases from silica sands. *Materials Science-Poland*, 33(1), 47–55. <https://doi.org/10.1515/msp-2015-0008>
- Muñoz-Batista, M. J., Ballari, M. M., Kubacka, A., Alfano, O. M., & Fernández-García, M. (2019). Braiding kinetics and spectroscopy in photo-catalysis: the spectro-kinetic approach. *Chemical Society Reviews*, 48(2), 637–682. <https://doi.org/10.1039/c8cs00108a>
- Nguyen-Phan, T. D., Huy, C. N., Kim, C. K., & Shin, E. W. (2015). Facile microwave-assisted synthesis and controllable architecture of three-dimensional nickel titanate. *CrystrEngComm*, 17(24), 4562–4574. <https://doi.org/10.1039/c5ce00154d>
- Nguyen, C. C., Vu, N. N., & Do, T. O. (2015). Recent advances in the development of sunlight-driven hollow structure photocatalysts and their applications. *Journal of Materials Chemistry A*, 3(36), 18345–18359. <https://doi.org/10.1039/c5ta04326c>
- Nipane, D., Thakare, S. R., & Khatri, N. T. (2013). Synthesis of Novel ZnO Having Cauliflower Morphology for Photocatalytic Degradation Study. *Journal of Catalysts*, 2013, 1–8. <https://doi.org/10.1155/2013/940345>
- Olleros, J. C. (2013). *Aplicación de la fotocatálisis solar a la degradación de contaminantes orgánicos en fase acuosa con catalizadores nanoestructurados de TiO₂*. Universidad Autónoma de Madrid.
- Ortiz Portillo, I. M., & Rodríguez Canacas, A. C. (2009). *Diseño y construcción de un reactor a escala de planta piloto para el tratamiento fotocatalítico de azul de metileno y cromo VI en aguas*.
- Otálvaro-Marín, H. L., Mueses, M. A., Crittenden, J. C., & Machuca-Martinez, F. (2017). Solar photoreactor design by the photon path length and optimization of the radiant field in a TiO₂-based CPC reactor. *Chemical Engineering Journal*, 315, 283–295. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.01.019>
- Pal, U., & Santiago, P. (2005). Controlling the morphology of ZnO nanostructures in a low-temperature hydrothermal process. *Journal of Physical Chemistry B*, 109(32), 15317–15321. <https://doi.org/10.1021/jp052496i>
- Papamija, M., & Sarria, V. (2010). Photocatalytic Degradation of Ibuprofen Using Titanium Dioxide. *Revista de Ingeniería*, 31, 47–53.
- Pélisson, C. H., Nakanishi, T., Zhu, Y., Morisato, K., Kamei, T., Maeno, A., Kaji, H., Muroyama, S., Tafu, M., Kanamori, K., Shimada, T., & Nakanishi, K. (2017). Grafted polymethylhydrosiloxane on hierarchically porous silica monoliths: A new path to monolith-supported palladium nanoparticles for continuous flow catalysis

- applications. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 9(1), 406–412. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b12653>
- Phanichphant, S., Nakaruk, A., & Channei, D. (2016). Photocatalytic activity of the binary composite CeO₂/SiO₂ for degradation of dye. *Applied Surface Science*, 387, 214–220. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.06.072>
- Polo-López, M. I., Fernández-Ibáñez, P., Ubomba-Jaswa, E., Navntoft, C., García-Fernández, I., Dunlop, P. S. M., Schmid, M., Byrne, J. A., & McGuigan, K. G. (2011). Elimination of water pathogens with solar radiation using an automated sequential batch CPC reactor. *Journal of Hazardous Materials*, 196, 16–21. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.08.052>
- Puma, G. L., & Yue, P. L. (1998). A laminar falling film slurry photocatalytic reactor. Part I - Model development. *Chemical Engineering Science*, 53(16), 2993–3006. [https://doi.org/10.1016/S0009-2509\(98\)00120-1](https://doi.org/10.1016/S0009-2509(98)00120-1)
- Qian, K. J., Chen, S., Zhu, B., Chen, L., Ding, S. J., Lu, H. L., Sun, Q. Q., Zhang, D. W., & Chen, Z. (2012). Atomic layer deposition of ZnO on thermal SiO₂ and Si surfaces using N₂-diluted diethylzinc and H₂O₂ precursors. *Applied Surface Science*, 258(10), 4657–4666. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.01.054>
- Ramalla, I., Gupta, R. K., & Bansal, K. (2015). Effect on superhydrophobic surfaces on electrical porcelain insulator, improved technique at polluted areas for longer life and reliability. *International Journal of Engineering & Technology*, 4(4), 509. <https://doi.org/10.14419/ijet.v4i4.5405>
- Ramasamy, B., Jeyadharman, J., & Chinnaiyan, P. (2021). Novel organic assisted Ag-ZnO photocatalyst for atenolol and acetaminophen photocatalytic degradation under visible radiation: performance and reaction mechanism. *Environmental Science and Pollution Research*, 28(29), 39637–39647. <https://doi.org/10.1007/s11356-021-13532-2>
- Ramos, G., Bolivar, A., & Ayala, E. (2020). Modelo electromagnético para LVRPA en el proceso fotocatalítico. *Ciencia y Tecnología*, 36(2), 37–44. <https://revistas.ucr.ac.cr/index.php/cienciaytecnologia/article/view/45502/45658>
- Rasolevandi, T., Naseri, S., Azarpira, H., & Mahvi, A. H. (2019). Photo-degradation of dexamethasone phosphate using UV/Iodide process: Kinetics, intermediates, and transformation pathways. *Journal of Molecular Liquids*, 295, 111703. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.111703>
- Ren, M., Chen, J., Wang, P., Hou, J., Qian, J., Wang, C., & Ao, Y. (2018). Construction of silver iodide/silver/bismuth tantalate Z-scheme photocatalyst for effective visible light degradation of organic pollutants. *Journal of Colloid and Interface Science*, 532, 190–200. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2018.07.141>
- Rocha, R. X. G. (2016). *Base Teórico-Metodológica para el modelado y construcción de dos reactores solar-modulares (tipo CPC y tipo W) para tratamiento de agua contaminada*. (Número 8. Mejoras para ahorro y uso eficiente de energía.; Formación En El Manejo de La Componente Tecnológica Desarrollada, Issue 8).
- Sadat-Shojai, M., Atai, M., & Nodehi, A. (2011). Design of experiments (DOE) for the optimization of hydrothermal synthesis of hydroxyapatite nanoparticles. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 22(3), 571–582. <https://doi.org/10.1590/S0103->

- Saggiaro, E. M., Oliveira, A. S., Pavesi, T., Tototzintle, M. J., Maldonado, M. I., Correia, F. V., & Moreira, J. C. (2015). Solar CPC pilot plant photocatalytic degradation of indigo carmine dye in waters and wastewaters using supported-TiO₂: Influence of photodegradation parameters. *International Journal of Photoenergy*, 2015(November). <https://doi.org/10.1155/2015/656153>
- Salgado-Tránsito, I., Jiménez-González, A. E., Ramón-García, M. L., Pineda-Arellano, C. A., & Estrada-Gasca, C. A. (2015). Design of a novel CPC collector for the photodegradation of carbaryl pesticides as a function of the solar concentration ratio. *Solar Energy*, 115, 537–551. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2015.02.034>
- Sánchez-Orozco, R., Martínez-Juan, M., García-Sánchez, J. J., & Ureña-Núñez, F. (2018). Removal of methylene blue from aqueous solution using Typha stems and leaves. *BioResources*, 13(1), 1696–1710. <https://doi.org/10.15376/biores.13.1.1696-1710>
- Saravanan, S., & Dubey, R. S. (2020). Synthesis of SiO₂ nanoparticles by sol-gel method and their optical and structural properties. *Romanian Journal of Information Science and Technology*, 23(1), 105–112.
- Shaban, Y. A., & Fallata, H. M. (2019). Sunlight-induced photocatalytic degradation of acetaminophen over efficient carbon doped TiO₂ (CTiO₂) nanoparticles. *Research on Chemical Intermediates*, 45(5), 2529–2547. <https://doi.org/10.1007/s11164-019-03750-2>
- Shah, J. H., Fiaz, M., Athar, M., Ali, J., Rubab, M., Mehmood, R., Jamil, S. U. U., & Djellabi, R. (2020). Facile synthesis of N/B-double-doped Mn₂O₃ and WO₃ nanoparticles for dye degradation under visible light. *Environmental Technology (United Kingdom)*, 41(18), 2372–2381. <https://doi.org/10.1080/09593330.2019.1567604>
- Sharma, M., Singh, J., & Basu, S. (2019). Efficient metal ion adsorption and photodegradation of Rhodamine-B by hierarchical porous Fe-Ni@SiO₂ monolith. *Microchemical Journal*, 145(November 2018), 708–717. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2018.11.042>
- Sharma, S., & Basu, S. (2020). Highly reusable visible light active hierarchical porous WO₃/SiO₂ monolith in centimeter length scale for enhanced photocatalytic degradation of toxic pollutants. *Separation and Purification Technology*, 231(June 2019), 115916. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.115916>
- Silas, K., Ghani, W. A. W. A. K., Choong, T. S. Y., & Rashid, U. (2018). Breakthrough studies of Co₃O₄ supported activated carbon monolith for simultaneous SO₂/NO_x removal from flue gas. *Fuel Processing Technology*, 180(May), 155–165. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2018.08.018>
- Singh, J., Sharma, S., Aanchal, & Basu, S. (2019). Synthesis of Fe₂O₃/TiO₂ monoliths for the enhanced degradation of industrial dye and pesticide via photo-Fenton catalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 376(November 2018), 32–42. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2019.03.004>
- Sorathiya, K., Mishra, B., Kalarikkal, A., Reddy, K. P., Gopinath, C. S., & Khushalani, D. (2016). Enhancement in Rate of Photocatalysis Upon Catalyst Recycling. *Scientific*

- Sordo, C., Van Grieken, R., Marugán, J., & Fernández-Ibáñez, P. (2010). Solar photocatalytic disinfection with immobilised TiO₂ at pilot-plant scale. *Water Science and Technology*, 61(2), 507–512. <https://doi.org/10.2166/wst.2010.876>
- Sun, T. W., Zhu, Y. J., Qi, C., Ding, G. J., Chen, F., & Wu, J. (2016). α -Fe₂O₃ nanosheet-assembled hierarchical hollow mesoporous microspheres: Microwave-assisted solvothermal synthesis and application in photocatalysis. *Journal of Colloid and Interface Science*, 463, 107–117. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2015.10.038>
- Tang, C., Zhu, J., Li, Z., Zhu, R., Zhou, Q., Wei, J., He, H., & Tao, Q. (2015). Surface chemistry and reactivity of SiO₂ polymorphs: A comparative study on α -quartz and α -cristobalite. *Applied Surface Science*, 355, 1161–1167. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.07.214>
- Teixeira, S., Mora, H., Blasse, L. M., Martins, P. M., Carabineiro, S. A. C., Lanceros-Méndez, S., Kühn, K., & Cuniberti, G. (2017). Photocatalytic degradation of recalcitrant micropollutants by reusable Fe₃O₄/SiO₂/TiO₂ particles. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 345, 27–35. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2017.05.024>
- Thomas, E., Mendonça, F., Xavier, T. P., Souza, D. R. De, De, J. A., Eduardo, A., Jung, C., Oliveira, L. De, Zentrum, D., Höhe, L., & Porz, D.-K. (2005). CONSTRUÇÃO E ESTUDOS DE PERFORMANCE DE UM REATOR FOTOQUÍMICO TIPO CPC (“COMPOUND PARABOLIC CONCENTRATOR”). *Química Nova*, 28(5), 921–926.
- Torimoto, T., Aburakawa, Y., Kawahara, Y., Ikeda, S., & Ohtani, B. (2004). Light intensity dependence of the action spectra of photocatalytic reactions with anatase titanium(IV) oxide. *Chemical Physics Letters*, 392(1–3), 220–224. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2004.05.077>
- Tran, T. N., Pham, T. V. A., Le, M. L. P., Nguyen, T. P. T., & Tran, V. M. (2013). Synthesis of amorphous silica and sulfonic acid functionalized silica used as reinforced phase for polymer electrolyte membrane. *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*, 4(4). <https://doi.org/10.1088/2043-6262/4/4/045007>
- Tránsito, I. S. (2011). *Diseño, construcción y puesta en marcha de una planta solar de degradación fotocatalítica de aguas contaminadas*. Universidad Autónoma Nacional de México^o.
- Van Hung, N., Nguyet, B. T. M., Nghi, N. H., & Khieu, D. Q. (2021). Photocatalytic Degradation of Methylene Blue by Using ZnO/Longan Seed Activated Carbon Under Visible-Light Region. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 31(1), 446–459. <https://doi.org/10.1007/s10904-020-01734-z>
- Varela, M., Daniel, P., Reyes, L., Maria, A., Crítico, A., Diseño, D. E. L., Sobre, F., & Aplicados, C. (2011). *Análisis crítico del diseño factorial 2k sobre casos aplicados*. 17(0122–1701), 101–106.
- Wang, W., An, T., Li, G., Li, Y., Yu, J. C., & Wong, P. K. (2018). Free-standing red phosphorous/silver sponge monolith as an efficient and easily recyclable macroscale photocatalyst for organic pollutant degradation under visible light irradiation. *Journal of Colloid and Interface Science*, 518, 130–139. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2018.02.008>

- Xu, H. Y., Wang, H., Zhang, Y. C., He, W. L., Zhu, M. K., Wang, B., & Yan, H. (2004). Hydrothermal synthesis of zinc oxide powders with controllable morphology. *Ceramics International*, 30(1), 93–97. [https://doi.org/10.1016/S0272-8842\(03\)00069-5](https://doi.org/10.1016/S0272-8842(03)00069-5)
- Yan, J., Wu, G., Guan, N., & Li, L. (2014). Nb₂O₅/TiO₂ heterojunctions: Synthesis strategy and photocatalytic activity. *Applied Catalysis B: Environmental*, 152–153(1), 280–288. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.01.049>
- Yan, L., Yu, R., Chen, J., & Xing, X. (2008). Template-free hydrothermal synthesis of CeO₂ nano-octahedrons and nanorods: Investigation of the morphology evolution. *Crystal Growth and Design*, 8(5), 1474–1477. <https://doi.org/10.1021/cg800117v>
- Yang, C., Yang, J., Duan, X., Hu, G., Liu, Q., Ren, S., Li, J., & Kong, M. (2020). Roles of photo-generated holes and oxygen vacancies in enhancing photocatalytic performance over CeO₂ prepared by molten salt method. *Advanced Powder Technology*, 31(9), 4072–4081. <https://doi.org/10.1016/j.appt.2020.08.017>
- Yanyan, L., Kurniawan, T. A., Ying, Z., Albadarin, A. B., & Walker, G. (2017). Enhanced photocatalytic degradation of acetaminophen from wastewater using WO₃/TiO₂/SiO₂ composite under UV–VIS irradiation. *Journal of Molecular Liquids*, 243, 761–770. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.08.092>
- Yu, Y. H., Chen, Y. P., & Cheng, Z. (2015). Microwave-assisted synthesis of rod-like CuO/TiO₂ for high-efficiency photocatalytic hydrogen evolution. *International Journal of Hydrogen Energy*, 40(46), 15994–16000. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.09.115>
- Yu, Z., & Chuang, S. S. C. (2007). Probing methylene blue photocatalytic degradation by adsorbed ethanol with in situ IR. *Journal of Physical Chemistry C*, 111(37), 13813–13820. <https://doi.org/10.1021/jp0715474>
- Zhang, Q., Zhang, Y., Meng, Z., Tong, W., Yu, X., & An, Q. (2017). Constructing the magnetic bifunctional graphene/titania nanosheet-based composite photocatalysts for enhanced visible-light photodegradation of MB and electrochemical ORR from polluted water. *Scientific Reports*, 7(1), 1–12. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-12504-2>
- Zhang, Y. C., Li, Z., Zhang, L., Pan, L., Zhang, X., Wang, L., Fazal-e-Aleem, & Zou, J. J. (2018). Role of oxygen vacancies in photocatalytic water oxidation on ceria oxide: Experiment and DFT studies. *Applied Catalysis B: Environmental*, 224, 101–108. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.10.049>
- Zhang, Yang, Zhu, L., Chen, L., Liu, L., & Ye, G. (2019). Influence of Magnesia on Demoulding Strength of Colloidal Silica-Bonded Castables. *Reviews on Advanced Materials Science*, 58(1), 32–37. <https://doi.org/10.1515/rams-2019-0008>
- Zhang, Ying, Gu, J., Murugananthan, M., & Zhang, Y. (2015a). Development of novel α -Fe₂O₃/NiTiO₃ heterojunction nanofibers material with enhanced visible-light photocatalytic performance. *Journal of Alloys and Compounds*, 630, 110–116. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.12.193>
- Zhang, Ying, Gu, J., Murugananthan, M., & Zhang, Y. (2015b). Development of novel α -Fe₂O₃/NiTiO₃ heterojunction nanofibers material with enhanced visible-light photocatalytic performance. *Journal of Alloys and Compounds*, 630, 110–116.

<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.12.193>

- Zhao, J., Ge, S., Pan, D., Pan, Y., Murugadoss, V., Li, R., Xie, W., Lu, Y., Wu, T., Wujcik, E. K., Shao, Q., Mai, X., & Guo, Z. (2019). Microwave Hydrothermal Synthesis of In₂O₃-ZnO Nanocomposites and Their Enhanced Photoelectrochemical Properties. *Journal of The Electrochemical Society*, 166(5), H3074–H3083. <https://doi.org/10.1149/2.0071905jes>
- Zheng, H., Zhu, K., Onda, A., & Yanagisawa, K. (2021). Hydrothermal synthesis of various shape-controlled europium hydroxides. *Nanomaterials*, 11(2), 1–10. <https://doi.org/10.3390/nano11020529>
- Zhenzhen Li, H. C. and W. L. (2018). Full-Spectrum Photocatalytic Activity of ZnO/CuO/ZnFe₂O₄ Nanocomposite as a PhotoFenton-Like Catalyst. *Catalysts*, 8, 557. <https://doi.org/10.3390/catal8110557>
- Zhu, H., Chen, D., Li, N., Xu, Q., Li, H., He, J., & Lu, J. (2018). Cyclodextrin-functionalized Ag/AgCl foam with enhanced photocatalytic performance for water purification. *Journal of Colloid and Interface Science*, 531, 11–17. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2018.07.045>

ANEXOS

PRODUCCIÓN CIENTÍFICA

1. REGISTROS DE PROPIEDAD INTELECTUAL

- **Registro de Patente:** FILTROS MONOLÍTICOS BASE SÍLICE DEPOSITADOS CON UN FOTOCATALIZADOR DE ÓXIDO METÁLICO, PROCESO DE OBTENCIÓN Y USO



Economía
Secretaría de Economía



IMPI
INSTITUTO MEXICANO
DE LA PROPIEDAD
INDUSTRIAL

TÍTULO DE PATENTE No. 422868



Titular(es):	UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
Domicilio:	Av. Pedro De Alba, Torre De Rectoría, Piso 4, Ciudad Universitaria, 66455, San Nicolás De Los Garza, Nuevo León, MÉXICO
Denominación:	FILTROS MONOLÍTICOS BASE SÍLICE DEPOSITADOS CON UN FOTOCATALIZADOR DE ÓXIDO METÁLICO, PROCESO DE OBTENCIÓN Y USO.
Clasificación:	CIP: B01J35/39; B01D46/10; B01J21/08; B01J23/06; B01J23/745; B01J35/00 CPC: B01J35/39; B01D46/106; B01J21/08; B01J23/06; B01J23/745
Inventor(es):	MARÍA ELVIRA ZARAZÚA MORÍN; ARTURO SEBASTIÁN GALINDO LUNA; ISAÍAS JUÁREZ RAMÍREZ

- **Registro de Modelo de Utilidad:** REACTOR FOTOCATALÍTICO MÓVIL DE CILINDRO PARABÓLICO COMPUESTO CON ÁNGULO DE INCLINACIÓN VARIABLE

1 Ejemplar: Julio de 2024

Gaceta: Patentes, Registros de Modelos de Utilidad y de Diseños Industriales

Sección: Registros de Modelos de Utilidad

Fecha Puesta Circulación: 12/08/2024

Oficina, No de Patente y Tipo de documento: MX 5561 B

[12] Tipo de documento: Modelo de Utilidad

Fecha de concesión: 17/07/2024

[21] Número de solicitud: MX/u/2022/000592

[54] Título: REACTOR FOTOCATALÍTICO MÓVIL DE CILINDRO PARABÓLICO COMPUESTO CON ÁNGULO DE INCLINACIÓN VARIABLE

[57] Resumen: La presente invención describe un reactor fotocatalítico móvil de cilindro parabólico compuesto (CPC) con ángulo de inclinación variable, que permite cambiar el ángulo de una base de inclinación para modificar el efecto de la incidencia de los rayos solares y mejorar la captación de luz en una superficie reflectante que soporta fotorreactores tubulares, además el reactor posee diversos aditamentos que facilitan el traslado de este a diferentes sitios según la necesidad del usuario.

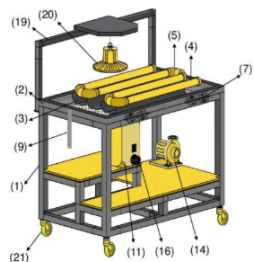
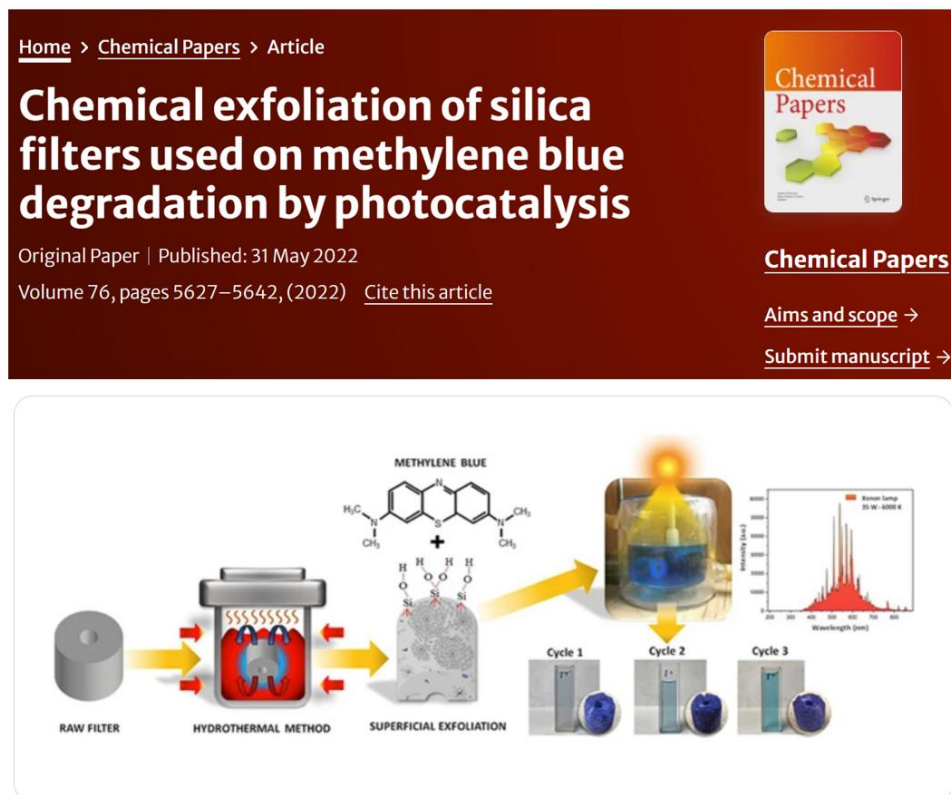


Figura 1

2. ARTÍCULOS PUBLICADOS

- María E. Zarazúa-Morín, Arturo S. Galindo-Luna, Víctor J. Gallegos-Sánchez, Isaías Juárez-Ramírez, Chemical exfoliation of silica filters used on methylene blue degradation by Photocatalysis, Chemical Papers (2022), 76, 5627–5642 <https://doi.org/10.1007/s11696-022-02253-6>



CONGRESOS

- Arturo S. Galindo-Luna (2020). *Evaluación fotocatalítica de heteroestructuras SiC/ (ZnO,Nb₂O₅) para la remoción de contaminantes orgánicos bajo irradiación de luz visible*. **Taller de Tratamiento de Agua con Tecnologías Sustentables**, en la modalidad de poster, organizado por el Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional, Ciudad de México, México.
- Arturo S. Galindo-Luna (2020). *Improved photocatalytic efficiency of ZnO-silica-base monolithic filters throught expoeirmental design (DOE)*. **XIII Intenational confrence**

on Surfaces, materials and Vacuum, en la modalidad de presentación oral, organizado por la Sociedad Mexicana de Ciencia y Tecnología de Superficies y Materiales (SMCTSM), conferencia virtual.

- Arturo S. Galindo-Luna (2020). *Degradación fotocatalítica de colorantes mediante filtros monolíticos de sílice tratados químicamente*. **1er Encuentro científico entre estudiantes de posgrado de la FIC – UANL**, en la modalidad de presentación oral, organizado por el Instituto de Ingeniería Civil de la Facultad de Ingeniería Civil – UANL, Monterrey, México.
- Arturo S. Galindo-Luna (2020). Asistencia en el workshop *Estrategias de Protección Acelerada*. **9no Congreso de Red OTT México**, organizado por Red OTT en colaboración con la Universidad Autónoma de Nuevo León.
- Arturo S. Galindo-Luna (2021). *Diseño y construcción de un reactor fotocatalítico CPC a escala semi-piloto empleando un sistema de filtración de membranas monolíticas, para la degradación de contaminantes emergentes*. **En el marco de ciclo de seminarios de investigación febrero-junio 2021**, en la modalidad de presentación oral, organizado por el Instituto de Ingeniería Civil, Monterrey, México.
- Arturo S. Galindo-Luna (2021). *Tratamiento de agua mediante el uso de filtros monolíticos de $\text{ZnO-Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$ como una alternativa de alta eficiencia fotocatalítica y reciclabilidad*. **Día Mundial del Agua 2021: La valoración del Agua**, en la modalidad de poster, obteniendo el 1er. lugar, organizado por Institución de educación superior: Instituto Interamericano de Tecnología y Ciencias del Agua de la UAEMex y El Instituto de Ingeniería Civil de la UANL, conferencia virtual.
- Arturo S. Galindo-Luna (2021). *Monolithic filters of $\text{ZnO-Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$ for degradation of organic pollutants*. **International Materials Research Congress 2021**, en la modalidad de presentación oral, organizado por The Sociedad Mexicana de Materiales, modalidad virtual.

FORMACIÓN DE EMPRENDIMIENTO CIENTÍFICO

- **Diplomado de Formación Permanente de Emprendimiento Científico CREALTII 2020**, con el proyecto SOLAGUA: *Soluciones sustentables para el tratamiento*

de residuos de laboratorio. Organizado por la Dirección de Innovación y Emprendimiento de la Universidad Autónoma de Nuevo León.

- **Programa de formación y acompañamiento Tiger Tank 2021**, con el proyecto *SOLAGUA: Soluciones sustentables para el tratamiento de residuos de laboratorio*. Organizado por la Dirección de Innovación y Emprendimiento de la Universidad Autónoma de Nuevo León.