



EDUCACIÓN
SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA



TECNOLÓGICO
NACIONAL DE MÉXICO

Instituto Tecnológico de Orizaba

DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN

OPCIÓN I.- TESIS

TRABAJO PROFESIONAL

**“Fotodegradación de la piridina en un reactor de lecho
fluidizado utilizando como catalizador óxido de zinc
dopado con nano partículas de platino soportado en
alúmina (Pt-ZnO/Al₂O₃)”**

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:
DOCTORA EN CIENCIAS
DE LA INGENIERÍA**

PRESENTA:

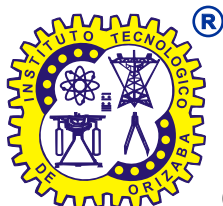
M.C.I.Q. RUBY SHEILA GINES PALESTINO

DIRECTOR DE TESIS:

DR. DENIS CANTÚ LOZANO

CODIRECTOR DE TESIS:

DR. CARLOS MONTALVO ROMERO



ORIZABA, VERACRUZ, MÉXICO.

MARZO 2024



Orizaba, Veracruz, 07/03/2024
Dependencia: División de Estudios de
Posgrado e Investigación
Asunto: Autorización de Impresión
OPCION: I

C. RUBY SHEILA GINES PALESTINO
Candidato a Grado de Doctor en:
CIENCIAS DE LA INGENIERÍA
P R E S E N T E.-

De acuerdo con el Reglamento de Titulación vigente de los Centros e Institutos Tecnológicos Federales del Tecnológico Nacional de México, de la Secretaría de Educación Pública y habiendo cumplido con todas las indicaciones que la Comisión Revisora le hizo respecto a su Trabajo Profesional titulado:

"FOTODEGRADACIÓN DE LA PIRIDINA EN UN REACTOR DE LECHO FLUIDIZADO UTILIZANDO COMO CATALIZADOR ÓXIDO DE ZINC DOPADO CON NANO PARTÍCULAS DE PLATINO SOPORTADO EN ALÚMINA (PT- ZNO/ Al_2O_3)"

Comunico a Usted que este Departamento concede su autorización para que proceda a la impresión del mismo.

ATENTAMENTE
Excelencia en Educación Tecnológica®
CIENCIA - TÉCNICA - CULTURA®

DRA. OFELIA LANDETA ESCAMILLA
JEFA DE LA DIVISIÓN DE ESTUDIOS
DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN





Orizaba, Veracruz, **Febrero 01, de 2024.**
Asunto: **Revisión de trabajo escrito**

C. CUAUHTÉMOC SÁNCHEZ RAMÍREZ
JEFE DE LA DIVISIÓN DE ESTUDIOS
DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN
PRESENTE.-

Los que suscriben, miembros del jurado, han realizado la revisión de la Tesis del (la) C.

RUBY SHEILA GINES PALESTINO

La cual lleva el título de:

**"FOTODEGRADACIÓN DE LA PIRIDINA EN UN REACTOR DE LECHO FLUIDIZADO
UTILIZANDO COMO CATALIZADOR ÓXIDO DE ZINC DOPADO CON NANO PARTÍCULAS DE
PLATINO SOPORTADO EN ALÚMINA (Pt- ZnO/ Al₂O₃)"**

Y concluyen que se acepta.

ATENTAMENTE

Excelencia en Educación Tecnológica®
CIENCIA - TÉCNICA - CULTURA®

PRESIDENTE: DR. DENIS CANTU LOZANO


FIRMA

SECRETARIO: DRA. GUADALUPE LUNA SOLANO


FIRMA

VOCAL: DR. GALO URREA GARCÍA


FIRMA

VOCAL: DR. CUAUHTÉMOC SÁNCHEZ RAMÍREZ


FIRMA

VOCAL: DR. GINER ALOR HERNÁNDEZ


FIRMA

VOCAL
SUPLENTE: DR. CARLOS MONTALVO ROMERO


FIRMA

TA-09 -18



Dedicatorias

***El Señor es mi fuerza y mi escudo; mi corazón en él confía; de él recibo ayuda. Mi corazón salta de alegría, y con cánticos le daré gracias.
(Salmo 28:7)***

Gracias a ***DIOS*** por iluminar mi camino, por no abandonarme en los momentos más difíciles, y por brindarme el tesoro más grande que tengo y al que siempre les dedicare mis triunfos y logros: ***MI FAMILIA.***

A MIS PADRES:

***MA. DEL CARMEN PALESTINO
VASQUEZ***

ANGEL GINES HERNANDEZ

Por su amor incondicional, por cuidarme en todo momento y ser mi soporte en los momentos más difíciles, por ser mi inspiración y ejemplo para seguir. Mis éxitos siempre estarán dedicados a ustedes.

A MIS HERMANOS:

CONSUELO GINES PALESTINO

SINUHE GINES PALESTINO

Son los mejores hermanos que la vida me pudo brindar. Gracias por su apoyo incondicional, cariño y consejos, la admiración que siento por ustedes es incommensurable, son un gran ejemplo a seguir.

A MI SOBRINA:

BRISA DEL CARMEN GINES PALESTINO

Gracias por ser mi motivación, alegría y apoyo.

A MI TIO:

HERMILO GINES HERNANDEZ

Por todo tu cariño y compañía.

Agradecimientos

A MIS ASESORES:

**DR. DENIS CANTÚ
LOZANO**

Agradezco su asesoría y apoyo invaluable para la culminación de este proyecto, por confiar nuevamente en mí y permitirme ser parte de su equipo de trabajo.

**DR. CARLOS
MONTALVO ROMERO**

Le agradezco su coasesoría para la realización de este proyecto, por despejar mis dudas, brindarme su asesoría oportuna y permitirme el honor de colaborar con usted

**DRA. GUADALUPE
LUNA SOLANO**

No existen palabras para expresar el profundo agradecimiento que siento por su invaluable apoyo. Ha sido una parte fundamental en el desarrollo de este proyecto y un gran ejemplo a seguir.

**DR. GALO URREA GARCIA
DR. CUAUHTÉMOC SÁNCHEZ RAMÍREZ
DR. GINER ALOR HERNÁNDEZ
DR. AGILEO HERNÁNDEZ GORDILLO
DR. MAURICIO ROMERO MONTOYA**

Gracias por sus consejos, apoyo, tutoría, asesoría y por facilitarme los medios necesarios para el desarrollo experimental,

A MIS AMIGOS:

**M.C. MARIELA ROMERO ROSALES Y DR. LUIS ANTONIO VELAZQUEZ
HERRERA**

Por ser mis lucecitas en el camino, gracias su cariño y apoyo.

A CONACYT

Por el apoyo económico otorgado a través de la beca con clave 508410 con lo cual fue posible la realización de esta investigación.

**AL GOBIERNO DEL ESTADO DE VERACRUZ DE IGNACIO DE LA LLAVE Y
AL CONSEJO VERACRUZANO DE INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA Y
DESARROLLO TECNOLÓGICO (COVEICYDET)**

Por el financiamiento para el desarrollo de esta investigación con numero 15 002

CONTENIDO

RESUMEN	10
INTRODUCCIÓN.....	12
PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.....	14
JUSTIFICACIÓN	16
HIPOTESIS	17
OBJETIVOS.....	18
OBJETIVOS ESPECÍFICOS	18
CONTRIBUCIÓN AL CONOCIMIENTO.....	19
Conocimiento científico.....	19
Conocimiento Tecnológico.....	19
CAPITULO 1. ANTECEDENTES	21
CAPÍTULO 2. ESTADO DEL ARTE	27
1.1 Piridina.....	27
2.1.1 Efectos de la piridina al medio ambiente	28
2.1.2 Efectos de la piridina en la salud.....	29
2.2 Procesos avanzados de oxidación (PAOs).....	30
2.2.1 Fotocatálisis heterogénea	32
2.2.2 Características de los fotocatalizadores	35
2.3 Óxido de zinc (ZnO)	36
2.3.1 Características fisicoquímicas del óxido de zinc (ZnO).....	37
2.3.1.1 Estructura cristalina del óxido de zinc.....	38
2.3.4 Óxido de zinc (ZnO) en la aplicación de fotocátalisis	39
2.4 Reactores fotocatalíticos	40

2.4.1	Reactor de lecho fluidizado.....	40
2.5	Cinética de las reacciones fotocatalíticas.....	41
2.5.1	Cálculo de la constante de reacción (k_1) y constante de adsorción (k_2) mediante la cinética de Langmuir-Hinshelwood.....	41
CAPÍTULO 3. METODOLOGÍA.....		47
3.1	Síntesis del catalizador Pt-ZnO/ Al ₂ O ₃	47
3.1.1	Síntesis del semiconductor ZnO.....	47
3.1.2	Síntesis del catalizador Pt- ZnO.....	51
3.1.3	Síntesis del catalizador Pt- ZnO/Al ₂ O ₃	51
3.2	Caracterización fisicoquímica del catalizador Pt-ZnO/Al ₂ O ₃	50
3.2.1	Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR).....	50
3.2.2	Difracción de rayos X (XRD).....	50
3.2.3	Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).....	54
2.2.4	Determinación band-gap por espectroscopia UV-Vis.....	54
3.3	Diseño y construcción del fotorreactor de lecho fluidizado.....	55
3.4	Corridas de degradación de piridina.....	56
3.4.1	Experimento fotocatalítico.....	56
CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....		59
4.1	Síntesis del catalizador.....	59
4.1.1	Síntesis del catalizador ZnO.....	59
4.1.2	Síntesis del catalizador Pt-ZnO.....	60
4.1.3	Síntesis del catalizador Pt-ZnO/ Al ₂ O ₃	60
4.2	Caracterización fisicoquímica del catalizador Pt-ZnO/Al ₂ O ₃	60
4.2.1	Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR).....	61
4.2.2	Difracción de rayos X (XRD).....	65

4.2.2.1 ZnO agente precipitante KOH	65
4.2.2. ZnO agente precipitante NaOH.....	67
4.2.2.3 Pt-ZnO agente precipitante KOH.....	68
4.2.2.4 ZnO agente precipitante NaOH.....	70
4.2.2.5 Análisis estructural de la síntesis del catalizador.....	72
4.2.3 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).....	76
4.2.4 Determinación de band-gap por espectroscopia UV-Vis.....	84
4.3 Diseño y construcción del fotorreactor de lecho fluidizado.....	89
4.4 Corridas de degradación de piridina.....	93
4.4.1 Experimento fotocatalítico (corridas preliminares).....	93
4.4.2 Corridas de degradación de piridina.....	95
4.4.2.1 Degradación de piridina en medio sintético 4 pH/160 ppm/20 g.....	95
4.4.2.2 Degradación de piridina en medio sintético 4 pH/20 ppm/ 60 g.....	96
4.4.2.3 Degradación de piridina en medio sintético 7pH/ 160ppm/ 60 g.....	97
4.4.2.4 Degradación de piridina en medio sintético 7pH/ 20ppm/ 20g.....	98
4.4.2.5 Degradación de piridina en medio sintético 4pH/ 160ppm/ 100g.....	99
4.4.2.6 Degradación de piridina en medio sintético 7pH/ 160ppm/ 60g.....	100
4.4.2.7 Degradación de piridina en medio sintético 10pH/ 160ppm/ 100g.....	101
4.4.2.8 Degradación de piridina en medio sintético 10pH/ 160ppm/ 20g.....	102
4.4.2.9 Degradación de piridina en medio sintético 10 pH/ 160 ppm/ 20 g.....	103
4.4.2.10 Degradación de piridina en medio sintético 7pH/ 20ppm/ 100g.....	105
4.4.2.11 Degradación de piridina en medio sintético 10pH/ 20ppm/ 60g.....	106
4.4.2.12 Degradación de piridina en medio sintético 7pH/ 300ppm/ 100g.....	107

4.4.2.13	Degradación de piridina en medio sintético 7pH/ 160ppm/ 60g.....	108
4.4.2.14	Degradación de piridina en medio sintético 7pH/ 300ppm/ 20g.....	109
4.4.2.15	Degradación de piridina en medio sintético 10pH/ 300ppm/ 60g.....	110
4.5	Determinación parámetros cinéticos.....	113
4.5.1	Cálculo de la constante aparente de velocidad de reacción.....	113
CONCLUSIONES.....		114
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS		122
PRODUCTOS ACADÉMICOS.....		130

LISTA DE FIGURAS

2.1 Estructura química de la piridina (Zalat et al., 2013)	27
2.2 Esquema del proceso fotocatalítico de un semiconductor (Gómez- Jareño, 2012).....	33
2.3 Energía para llevar a cabo reacciones catalizadas y no catalizadas (Zanella, 2014).....	36
2.4 a) Celda hexagonal con planos y familias de planos que la conforman, b) estructura tipo wurtzita de ZnO (Rosales- González, 2017)	38
2.5 a) Estructura tipo zinc blenda y b) Estructura sal de roca (Rosales- González, 2017)...	39
3.1 Metodología general.....	47
3.2 Metodología para la síntesis de ZnO utilizando los precursores $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ con KOH.....	49
3.3 Metodología para la síntesis de ZnO utilizando los precursores $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ con NaOH.....	50
3.4 Metodología para la síntesis de Pt- ZnO para los dos semiconductores de ZnO obtenidos.....	51
3.5 Metodología para la síntesis de Pt-ZnO/ Al_2O_3	51
3.6 Diagrama del reactor fotocatalítico de lecho fluidizado vista transversal: (1) Cuerpo del reactor, (2) Lámparas UV, (3) Celda del reactor, (4) Bomba de recirculación, (5) Lecho de catalizador, (6) Ventilador.....	55
4.1 Semiconductor óxido de zinc (ZnO) utilizando como precursores nitrato de zinc hexahidratado ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) e hidróxido de potasio (KOH).....	48
4.2 Semiconductor óxido de zinc (ZnO) utilizando como precursores nitrato de zinc hexahidratado ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) e hidróxido de sodio (NaOH).....	49
4.3 Catalizador Pt-ZnO a base de nitrato de zinc hexahidratado ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) e hidróxido de potasio (KOH).....	50
4.4 Catalizador Pt-ZnO a base de nitrato de zinc hexahidratado ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) e hidróxido de sodio (NaOH).....	51
4.5 Catalizador obtenido Pt-ZnO/ Al_2O_3 a) Precursor KOH, b) Precursor NaOH.....	52
4.6 FTIR de la síntesis ZnO con precipitante KOH y NaOH.....	53
4.7 FTIR de la síntesis Pt-ZnO con precipitante KOH y NaOH.....	54

4.8 FTIR de la síntesis Pt-ZnO/Al ₂ O ₃ con precipitante KOH y NaOH.....	55
4.9 DRX de la síntesis de ZnO con agente precipitante KOH.....	56
4.10 DRX de la síntesis de ZnO con agente precipitante NaOH.....	58
4.11 DRX de la síntesis de Pt-ZnO con agente precipitante KOH.....	60
4.12 DRX de la síntesis de Pt-ZnO con agente precipitante NaOH.....	62
4.13 Variación del tamaño de cristal con la densidad de dislocación.....	65
4.14 Deformación vs densidad de dislocaciones y Tensión vs a tamaño cristalino de los diferentes materiales sintetizados.....	66
4.15 SEM del ZnO con KOH como agente precipitante.....	77
4.16 Distribución del diámetro de partícula para el catalizador ZnO con KOH.....	78
4.17 SEM del ZnO con NaOH como agente precipitante.....	79
4.18 Distribución del diámetro de partícula para el catalizador ZnO con NaOH.....	80
4.19 SEM del Pt-ZnO con KOH como agente precipitante.....	81
4.20 Distribución del diámetro de partícula para el catalizador Pt-ZnO con KOH.....	82
4.21 SEM del Pt- ZnO con NaOH como agente precipitante.....	83
4.22 Distribución del diámetro de partícula para el catalizador Pt-ZnO con NaOH.....	84
4.23 Band gap de ZnO con agente precipitante KOH.....	85
4.24 Band gap de ZnO con agente precipitante NaOH.....	86
4.25 Band gap de Pt- ZnO con agente precipitante KOH.....	87
4.26 Band gap de Pt- ZnO con agente precipitante NaOH.....	88
4.27 Reactor del lecho fluidizado.....	92
4.28 Vista superior del reactor del lecho fluidizado.....	92
4.29 Celda del reactor de lecho fluidizado.....	92
4.30 Carcasa del reactor de acero inoxidable.....	93
4.31 Espectro UV- vis a 120 ppm de la degradación de piridina.....	94
4.32 Espectro UV- vis a 140 ppm de la degradación de piridina.....	95
4.33 Remoción de piridina en función del tiempo (4 pH/160 ppm/20 g).....	96
4.34 Remoción de piridina en función del tiempo (4 pH/20 ppm/60 g).....	97
4.35 Remoción de piridina en función del tiempo (7 pH/160 ppm/60 g).....	98

4.36 Remoción de piridina en función del tiempo (7 pH/20 ppm/20 g).....	100
4.37 Remoción de piridina en función del tiempo (4 pH/160 ppm/100 g).....	101
4.38 Remoción de piridina en función del tiempo (7 pH/160 ppm/60 g).....	102
4.39 Remoción de piridina en función del tiempo (10 pH/160 ppm/100 g).....	103
4.40 Remoción de piridina en función del tiempo (10 pH/160 ppm/20 g).....	104
4.41 Remoción de piridina en función del tiempo (10 pH/160 ppm/20 g).....	105
4.42 Remoción de piridina en función del tiempo (7 pH/20 ppm/100 g).....	106
4.43 Remoción de piridina en función del tiempo (10 pH/20 ppm/60 g).....	107
4.44 Remoción de piridina en función del tiempo (7 pH/300 ppm/100 g).....	108
4.45 Remoción de piridina en función del tiempo (7 pH/160 ppm/60 g).....	109
4.46 Remoción de piridina en función del tiempo (7 pH/300 ppm/20 g).....	110
4.47 Remoción de piridina en función del tiempo (10 pH/300 ppm/60 g).....	111
4.48 Seguimiento del pH en función del tiempo durante las corridas de degradación.....	112
4.49 Seguimiento de la temperatura en función del tiempo durante las corridas de degradación.....	113
4.50 Concentraciones normalizadas versus tiempo de reacción.....	114
4.51 Representación gráfica de la regresión lineal del modelo de Langmuir–Hinshelwood.....	118

LISTA DE TABLAS

2.1 Propiedades físicas de la piridina (Zalat et al., 2013).....	28
2.2 Ventajas de los PAOs (Gines- Palestino 2015; Blesa et al., 2001)	31
2.3 Procesos avanzados de oxidación (Doménech et al. 2004)	32
2.4 Propiedades de varios semiconductores (Malato, 2007)	34
2.5 Propiedades del Óxido de zinc (Tena-Zaera, 2004)	37
3.1 Experimentos realizados para la síntesis de ZnO.....	48
3.2 Partes que conforman el reactor	56
4.1 Parámetros cristalográficos de la caracterización de DRX para ZnO con agente precipitante KOH.....	67
4.2. Parámetros cristalográficos de la caracterización de DRX para ZnO con agente precipitante NaOH.....	70
4.3 Parámetros cristalográficos de la caracterización de DRX para Pt-ZnO con agente precipitante KOH.....	72
4.4 Parámetros cristalográficos de la caracterización de DRX para Pt-ZnO con agente precipitante NaOH.....	74
4.5 Promedio calculado de parámetros estructurales de los diferentes materiales sintetizados.....	75
4.6 Comparación de band gap de los diferentes materiales sintetizados.....	90
4.7 Valores numéricos de la velocidad de reacción para la piridina.....	115
4.8 Valores de la constante k_1 y k_1 de la piridina.....	119

RESUMEN

En los últimos años el óxido de zinc (ZnO) ha sido considerado como un catalizador eficiente en la degradación de compuestos recalcitrantes, por lo cual en esta investigación se muestran los resultados obtenidos de la síntesis del catalizador óxido de zinc (ZnO) dopado con nano partículas de platino (Pt) y soportado en alúmina (Al_2O_3) así como el desempeño del fotorreactor de lecho fluidizado utilizado en la degradación del contaminante altamente recalcitrante piridina en medio sintético, durante 240 minutos continuos de irradiación UV.

Para la síntesis del catalizador se utilizaron dos diferentes agentes precipitantes, hidróxido de potasio (KOH) e hidróxido de sodio (NaOH), para el dopado de las NPs de Pt-ZnO se utilizó acetilacetona de platino. Para evaluar el efecto del agente precipitante sobre cada material sintetizado, se caracterizaron por: Espectroscopía infrarroja por transformadas de Fourier, donde las vibraciones Zn-O fueron más pronunciadas utilizando el agente precipitante KOH. El análisis de difracción de rayos X nos dio como resultado una formación de estructura hexagonal (wurtzita) para el ZnO utilizando NaOH y KOH, obteniéndose un tamaño de cristal menor para el ZnO con NaOH. El análisis por microscopía electrónica de barrido mostró formas hexagonales para el ZnO (con NaOH y KOH). En el caso de Pt-ZnO (con NaOH) se obtuvieron formas semiesféricas y para el Pt-ZnO (con KOH) cilíndricas. El band gap más alto correspondió al material Pt-ZnO sintetizado con KOH.

Una vez obtenida la caracterización del catalizador se procedió a realizar las corridas experimentales de remoción de piridina utilizando el reactor fotocatalítico de lecho fluidizado el cual se diseñó y construyó para la remoción de contaminantes recalcitrantes. Se tomó una muestra cada 30 minutos para dar seguimiento a la degradación del contaminante. Se alcanzó una remoción máxima de piridina de 57.7% en condiciones de 4 pH, 160 ppm de concentración del contaminante y 100 g de catalizador. Los resultados obtenidos son satisfactorios debido al corto tiempo en el cual se realizaron los experimentos fotocatalíticos lo que avala el desempeño del reactor el cual se puede utilizar no solo en procesos biológicos si no también en procesos fotocatalíticos.

Palabras Clave: Fotorreactor, lecho fluidizado, fotocátalisis, ZnO, piridina.

ABSTRACT

In recent years, zinc oxide (ZnO) has been considered an efficient catalyst in the degradation of recalcitrant compounds. Therefore, this research shows the results obtained from the synthesis of the zinc oxide (ZnO) catalyst doped with platinum (Pt) nanoparticles and supported on alumina (Al₂O₃) as well as the performance of the fluidized bed photoreactor used in the degradation of the highly recalcitrant pollutant pyridine in synthetic medium, during 240 continuous minutes of UV irradiation.

Two different precipitating agents, potassium hydroxide (KOH) and sodium hydroxide (NaOH), were used for synthesizing the catalyst, and platinum acetylacetonate was used for doping the Pt-ZnO. They were characterized by Fourier transform infrared spectroscopy, where the Zn-O vibrations were more pronounced using the precipitating agent KOH. X-ray diffraction analysis resulted in a hexagonal structure formation (wurtzite) for ZnO using NaOH and KOH, obtaining a smaller crystal size for ZnO with NaOH. Scanning electron microscopy analysis showed hexagonal forms for ZnO (with NaOH and KOH). For Pt-ZnO (with NaOH), hemispherical and cylindrical shapes were obtained for Pt-ZnO (with KOH). The highest band gap corresponded to the Pt-ZnO material synthesized with KOH.

Once the catalyst characterization was obtained, experimental pyridine removal runs were performed using the fluidized bed photocatalytic reactor designed and built to remove recalcitrant pollutants. A sample was taken every 30 minutes to monitor the degradation of the contaminant. A maximum pyridine removal of 57.7% was achieved under conditions of 4 pH, 160 ppm concentration of the contaminant, and 100 g of catalyst. The results obtained are satisfactory due to the short time in which the photocatalytic experiments were carried out, which endorses the performance of the reactor, which can be used not only in biological processes but also in photocatalytic processes.

Keywords: Photoreactor, fluidized bed, photocatalysis, pyridine, degradation.

INTRODUCCIÓN

La industrialización ha generado un gran avance en el desarrollo de la civilización humana, uno de los compuestos químicos más utilizados en las industrias es la piridina, la cual se utiliza para fabricar tintes, adhesivos, colorantes, pesticidas, herbicidas y solvente industrial (Lu *et al.*, 2019).

La piridina tiene un olor acre desagradable, es volátil, tóxica e inflamable y está clasificada como un contaminante prioritario de acuerdo con *United States Environmental Protection Agency* (EPA, 2019). La piridina se evapora rápidamente en el aire y se mezcla muy fácilmente con el agua, si llega a ser liberada, puede tomar días, meses o varios años para que pueda ser eliminado en su totalidad (ATSDR, 2016), causando daños irreversibles a la salud humana y la calidad ambiental.

La degradación de la piridina representa un desafío para los procesos de tratamiento (Bai *et al.*, 2010; Chu *et al.*, 2018), debido a que los métodos físicos o químicos tienen un alto costo y los tratamientos biológicos a menudo son ineficientes (Lu *et al.*, 2019).

La fotocatálisis heterogénea es una alternativa una alternativa para mineralizar compuestos recalcitrantes (Jaramillo-Páez *et al.*, 2018) empleando materiales semiconductores con un elevado poder catalítico, activado por medio una fuente de radiación ultravioleta (López-Ojeda *et al.*, 2011).

El óxido de zinc (ZnO) es un compuesto que se utiliza en gran variedad de aplicaciones comerciales, como en la industria del caucho, cerámica, pinturas, y agricultura, a un bajo costo y en los últimos años ha adoptado gran relevancia en la comunidad científica debido a su aplicación como catalizador, debido a sus excelentes propiedades: ópticas, electrónicas, electroquímicas, alta reflectividad infrarroja, características acústicas y estabilidad química, siendo considerado como un material multifuncional.

El ZnO se ha utilizado para descomponer varios colorantes de soluciones acuosas y muchos otros contaminantes ambientales, siendo más eficiente que otros catalizadores como el TiO₂. En algunos casos el ZnO debe modificarse mediante dopaje estructural con materiales metálicos y no metálicos para aumentar su potencial fotocatalítico y la sensibilidad del ZnO

a la luz visible y ultravioleta. Actualmente, existen estudios relacionados al dopaje de ZnO con otros metales; sin embargo, hay pocas investigaciones sobre el dopaje de nanopartículas de Pt sobre ZnO (Jaramillo-Páez *et al.*, 2018).

Por todo lo anterior en esta investigación se propone sintetizar óxido de zinc (ZnO), doparlo con nanopartículas de platino (Pt) y soportarlo en alúmina (Al_2O_3), posteriormente se caracterizará el catalizador para poder determinar sus propiedades catalíticas, fotoquímicas y se determinará el ancho de banda del catalizador. Se construirá un reactor fotocatalítico de lecho fluidizado para la degradación de piridina, se determinará la cinética de degradación y finalmente se ajustarán los datos a un modelo matemático determinándose los parámetros cinéticos y de la degradación de la piridina.

PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

La contaminación del agua tiene un gran impacto negativo en los ecosistemas y en la salud por lo cual se requiere de nuevas alternativas para eliminar los compuestos que perjudiquen al medio ambiente y por ende a los seres vivos. Desafortunadamente en México, solo se da tratamiento al 32% de las aguas residuales que se generan en las diferentes industrias del país (CONAGUA, 2016).

Uno de los contaminantes recalcitrantes más utilizados por las industrias son los N-heterociclos, los cuales están siendo vertidos como desechos contaminantes generando una amenaza latente en torno a nuestro medio ambiente (Rajput *et al.*, 2019). Los N-heterociclos son una categoría de tóxicos extremadamente dañinos, que se introducen en el medio natural a través de las aguas residuales. La piridina (C_5H_5N) es un compuesto N-heterociclo recalcitrante típico en aguas residuales que puede desencadenar agentes mutagénicos, carcinógenos y efectos teratogénicos para el cuerpo humano (Huang *et al.*, 2019).

Desafortunadamente la piridina es un compuesto difícil de remplazar ya que es indispensable en múltiples procesos industriales pues sirve como materia prima en la producción de plaguicidas, herbicidas, tintes, explosivos, productos farmacéuticos y es utilizado como solvente químico en las industrias de pintura y caucho (Chu *et al.*, 2018).

La presencia de la piridina y algunos de sus derivados son motivo de gran preocupación debido a su olor acre y naturaleza tóxica, la cual tiene efectos nocivos en el hígado, riñones, sistemas inmunitarios, funciones reproductivas además de su carcinogenicidad potencial. En aguas residuales provenientes de industrias que fabrican piridina y sus derivados se encuentra en el rango de 20-300 mg/dm³. Durante los derrames de emergencia, la concentración puede ser tan alta como 600–1000 mg/dm³, se ha recomendado que la concentración de piridina en aguas residuales no debe exceder 1 mg/dm³ (Zalat *et al.*, 2013).

Por todo lo antes mencionado en esta investigación se propone la aplicación de la fotocátalisis heterogénea ya que es una de las tecnologías más utilizadas en los países industrializados, debido a que elimina una amplia variedad de compuestos orgánicos (incluyendo la piridina). Con el objetivo de mejorar el rendimiento fotocatalítico se desarrollará una metodología,

simple y económica para la síntesis de ZnO dopado con platino y soportado en alúmina dando seguimiento, análisis y evaluación al porcentaje de remoción de piridina. Con la finalidad de generar una tecnología factible e innovadora para la remoción de piridina que contribuya al beneficio de la comunidad y al medio ambiente.

JUSTIFICACIÓN

La piridina es un compuesto orgánico recalcitrante, presente en muchos procesos industriales contemporáneos y es persistente en el medio ambiente siendo un riesgo para el ser humano, debido a las múltiples afecciones que se han detectado al contacto con el mismo, desde vómito y diarrea, hasta casos más severos como esterilidad, daño renal y hepático, por lo cual, importante establecer un método económico y eficiente por el cual pueda ser tratado.

La degradación de piridina representa un desafío para los procesos de tratamiento convencionales ya que, al ser un compuesto recalcitrante es más difícil degradar, por lo cual se empleará fotocatálisis heterogénea la cual mineraliza compuestos orgánicos difíciles de manejar por tratamientos biológicos tradicionales.

Existen pocos estudios e información sobre la síntesis de nanopartículas de platino en ZnO soportadas con alúmina en un reactor fotocatalítico de lecho fluidizado, por tal motivo el presente estudio pretende mejorar la eficiencia de remoción fotocatalítica con un nuevo catalizador, obteniendo altos porcentajes de remoción en comparación con otros estudios realizados, y con ello minimizar los efectos adversos en las personas, animales y medio ambiente expuestos a la piridina.

HIPOTESIS

Se pueden obtener altos porcentajes de remoción de la piridina mediante el uso de fotocatálisis heterogénea utilizando un reactor fotocatalítico de lecho fluidizado y como catalizador óxido de zinc dopado con platino y soportado con alúmina.

OBJETIVOS

Determinar la cinética de fotodegradación de la piridina en un reactor de lecho fluidizado a diferentes condiciones de operación.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar el catalizador de óxido de zinc (ZnO) dopado con nanopartículas de Platino (Pt) y soportar en alúmina (Al_2O_3).
- Realizar la caracterización fisicoquímica del catalizador.
- Calcular el ancho de banda del catalizador dopado.
- Diseñar un reactor fotocatalítico de lecho fluidizado para la degradación de piridina en medio sintético.
- Realizar las corridas de degradación de piridina en medio sintético.
- Ajustar los datos a un modelo matemático y determinar los parámetros cinéticos de la fotodegradación de la piridina.

CONTRIBUCIÓN AL CONOCIMIENTO

Conocimiento científico

1. Desarrollo de una metodología para la síntesis de un catalizador de Pt-ZnO/ Al₂O₃ con buenas propiedades catalíticas, fotoquímicas, estabilidad térmica y bajo costo.
2. Desarrollo de una nueva técnica para la degradación de piridina, la cual nos permitirá conocer las condiciones idóneas de pH, concentración y tiempo, generando una alternativa tecnológica con reducción en materia prima, energía, tiempos de degradación y costos de aplicación.
3. Generación de un mecanismo para la degradación de piridina considerada como uno de los N- heterociclos recalcitrantes más utilizados en la industria.

Conocimiento Tecnológico

1. Diseño de un reactor fotocatalítico de lecho fluidizado con el cual se pretende minimizar los tiempos de tratamiento respecto a otros tipos de reactores fotoquímicos.

CAPÍTULO 1

ANTECEDENTES

CAPITULO 1. ANTECEDENTES

Rodríguez-Arias *et al.* (2010), estudiaron los efectos del contacto de piridina y quinolina con el catalizador $\text{WNiS}(\text{W}_2\text{NiS}_8\text{H}_2)$ utilizando la Teoría Funcional de la Densidad Electrónica DFT (ADF). Concluyeron que: la Piridina y quinolina se adsorben de manera más efectiva que otros compuestos al estar en contacto con dicho catalizador, establecieron la metodología DFT (ADF) para la formación de catalizadores más activos para la reacción de hidrodesnitrogenación de las moléculas estudiadas.

Chen *et al.* (2016), desarrollaron poros altamente ordenados de dióxido de titanio (TiO_2) a través de matrices de nanotubos de titanio (TiNT) que se modificaron con óxido de zinc (ZnO) y posteriormente se usaron como soporte para un catalizador de Pt/ZnO/TiNT el cual se aplicó a la oxidación de formaldehído (HCHO) en condiciones suaves, obteniendo una conversión de HCHO del 95% con más de 100 h de rendimiento estable con un 0.2% en peso del catalizador Pt/ZnO/TiNT a 30°C .

Jaramillo-Páez *et al.* (2017), sintetizaron óxido de zinc (ZnO) y óxido de zinc con plata (Ag/ZnO) y evaluaron su actividad fotocatalítica. Las nanopartículas de ZnO se sintetizaron por precipitación mezclando acetato de zinc (II) y carbonato de sodio (Na_2CO_3) disuelto con un pH aproximado de 7. Realizaron estudios fotocatalíticos usando dos sustratos: naranja de metilo y fenol. Afirmaron que la calcinación del catalizador mejora las propiedades fotocatalíticas. Demostraron que la adición de plata (Ag^+) en la remoción de naranja de metilo acelera la velocidad de reacción, obteniendo un fotocatalizador de Ag/ZnO que remueve totalmente el contaminante después de 60 minutos, siendo aún más fotoactivo que el ZnO por sí solo.

Chu *et al.* (2018), realizaron la degradación de dos contaminantes N-hetero aromáticos, la piridina y la quinolina mediante irradiación gamma utilizando dióxido de titanio (TiO_2). Los resultados experimentales mostraron que la quinolina tiene una mayor tasa de degradación que la piridina, la eficiencia de remoción de los contaminantes, TOC y TN alcanzó 93.0%, 11.9% y 12.0% para quinolina, 71.0%, 10.6% y 4.4% para piridina, respectivamente a 7.0 kGy y a concentración inicial de 50 mg / L. Fue detectado amonio tanto para la piridina y quinolina dentro de las dosis absorbidas, lo que sugiere que el nitrógeno orgánico fue

transformado en amonio. La constante de velocidad de degradación de piridina y quinolina se incrementó en 1.1-1.5 veces con la adición de TiO_2 . Las nanopartículas de TiO_2 fueron especialmente eficaces para potenciar la mineralización. La eficiencia de eliminación de TOC y TN se incrementó en un 15-12% para piridina y en un 23-25% para quinolina, respectivamente en la presencia de 2.0 g / L de TiO_2 . Después de la irradiación gamma se identificaron 3-hidroxipiridina, ácido oxálico y ácido fórmico para la piridina, e hidroxil-quinolina y ácido fórmico se detectaron para la quinolina.

Kumar *et al.* (2018), desarrollaron una serie de nanoheteroestructuras de óxido de grafeno (RGO) cargadas con Platino (Pt). Investigaron la actividad fotocatalítica de estas nanoheteroestructuras en diferentes composiciones, bajo irradiación solar, hacia la reducción de 4-nitrofenol. Las nanoheteroestructuras preparadas mostraron una actividad fotocatalítica superior y se encontró que la composición con el 5% en peso de RGO y el 2% en peso de Pt en ZnO (ZPG5) exhibía la mayor actividad. La constante de velocidad de la reacción de reducción de 4-nitrofenol obtenida usando nanoheteroestructura ZPG5 fue 0.4203 min^{-1} , que es aproximadamente 30 veces mayor que la constante de velocidad catalizada usando ZnO NR (0.0142 min^{-1}) y 6 veces mayor que ZG5. Evidenciaron un fuerte aumento en la actividad fotocatalítica para las nanoheteroestructuras ZnO-RGO cargadas con Pt bajo irradiación solar. Las nanoheteroestructuras desarrolladas se pueden utilizar como fotocatalizadores heterogéneos activados por la luz solar muy eficientes para varias aplicaciones de la vida real.

Rangel *et al.* (2018), elaboraron nanoestructuras de ZnO (FG/ZnO) y realizaron una evaluación de sus propiedades fotocatalíticas. La espuma de vidrio (FG) fue sintetizada a 750°C empleando residuos de vidrio de lámparas de fluorescencia (FLGR) y cáscaras de huevo blanco como agente espumante (FA). Mediante la técnica de hidrotermal se soportaron las partículas nanoestructuradas de ZnO sobre el FG posteriormente se analizó mediante Microscopía Electrónica de Barrido (SEM). Se investigó la degradación de Rodamina B (RB) al contacto con el catalizador, obteniendo un importante porcentaje de remoción del colorante, demostrando que el uso de ZnO representa una gran alternativa en procesos fotocatalíticos.

Yan *et al.* (2018), estudiaron las nanopartículas de oro en nanorods de ZnO proponiéndolas como un catalizador sostenible para el formaldehído base-libre, promovido por oxígeno reformando en H₂ y CO₂ a bajas temperaturas. La fuerte interacción metal-soporte (SMSI) entre Au y ZnO se sugiere que son responsables de esta característica catalítica en parte debido a la presencia de superficie catiónicas de Au⁺ formadas durante el tratamiento a alta temperatura en aire. El análisis in situ de EPR y resonancia Raman muestran que una vía de reducción de dos electrones está involucrada para producir peróxido de hidrógeno como la especie activa y la división del enlace C-H es el paso determinante de la velocidad.

Zafar *et al.* (2018), describieron un adsorbente de ZnO nanoestructurado, que muestra una eficacia notable en la eliminación de colorantes azoicos, naranja de metilo (MO) y amaranto (AM), de sistemas acuosos. Las nanopartículas de ZnO (ZnO-NP) se prepararon mediante un método de coprecipitación simple, y la morfología estructural de las NP preparadas se reveló mediante difracción de rayos X (XRD), microscopía electrónica de barrido (SEM), transformada de Fourier IR (FTIR) y Brunauer – Emmett – Teller (BET). Después de la caracterización las ZnO-NP preparadas se utilizaron como adsorbentes para la eliminación de colorantes azoicos tóxicos (MO y AM) del agua. Los resultados revelaron que 0,3 g de ZnO-NP mostró una eficacia de eliminación máxima de cada colorante (40 ppm) a pH 6. Se confirmó además que la adsorción de ambos colorantes en ZnO-NP siguió el modelo de Langmuir, mientras que los estudios cinéticos revelaron que cada proceso de adsorción era de pseudo segundo orden.

Huang *et al.* (2019), propusieron una nueva tecnología de fraccionamiento de espuma con sal para la eliminación selectiva de quinolina y piridina de su diluyente acuoso binario, debido a que estos N-heterociclos son extremadamente tóxicos y dañinos. El mecanismo de influencia de las sales sobre la adsorción competitiva de quinolina y piridina se elaboró mediante la adición de sales metálicas monovalentes (NaCl y KCl) y sales metálicas bivalentes (CaCl₂ y MgCl₂). En el fraccionamiento de espuma con o sin KCl, la adsorción competitiva entre la quinolina y la piridina se determinaron utilizando modelos de cinética de adsorción de Thomas. Finalmente desarrollaron la original tecnología de fraccionamiento de espuma de dos etapas que se desarrolló para eliminar sucesivamente la quinolina y la piridina de su solución acuosa binaria. El porcentaje de remoción y pureza de la quinolina en

la primera etapa fueron de 90.50% y 89.57%, respectivamente. Después de una segunda etapa de fraccionamiento de espuma, el porcentaje de remoción de piridina y quinolina podrían llegar a 94.72% y 97.38%, respectivamente

Le et al. (2019), estudiaron diferentes mecanismos de remoción de iones de metales pesados utilizando partículas de óxido de zinc (ZnO). Las partículas de ZnO se sintetizaron utilizando una técnica de precipitación sólida. La morfología del catalizador obtenida fue de varilla. La longitud y el diámetro de las partículas de ZnO fueron 497.34 ± 15.55 y 75.78 ± 10.39 nm, respectivamente. Estas partículas eliminaron de manera efectiva los iones de metales pesados como los iones Cu (II), Ag (I) y Pb (II) con una eficiencia $> 85\%$ bajo la exposición de 1 hora de luz UV. Sin embargo, reportaron una pobre eficiencia de eliminación, es decir, $<15\%$ para los iones Cr (VI), Mn (II), Cd (II) y Ni (II). La eliminación de estos iones de metales pesados se realizó en forma de metales u óxido de metal mediante un mecanismo de reducción/oxidación o adsorción.

Vaiano et al. (2019), desarrollaron un reactor fotocatalítico flotante de UV-LED para eliminar la cafeína y paracetamol del agua con ZnO, el cual fue inmovilizado sobre Pellets de poliestireno macroscópico de baja densidad como fotocatalizador flotante. Diferentes cantidades de ZnO se inmovilizaron en la superficie por gránulos de poliestireno por el método de fundición con solvente y caracterizada desde el punto de vista químico-físico utilizando N_2 Adsorción a $-196^\circ C$, análisis SEM y técnica de DRX. Los resultados evidencian que, durante el tiempo de irradiación, los rendimientos fotocatalíticos con el reactor de lecho flotante fueron fuertemente mejorados con respecto al reactor de lecho fijo. Determinaron la relación que existe de los parámetros de proceso, tales como cantidad de ZnO inmovilizada en gránulos de poliestireno, el caudal de aire y la intensidad de la luz UV. Los resultados mostraron que la degradación de la cafeína alcanzada fue de aproximadamente 86% después de 240 minutos de irradiación UV en la carga de ZnO en gránulos de poliestireno de 1.1 % en peso, caudal de aire de $144 \text{ Ncc}\cdot\text{min}^{-1}$ y una intensidad de luz UV de $13 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$. El fotocatalizador optimizado se puede reutilizar durante varios ciclos sin ningún tipo de disminución de los rendimientos fotocatalíticos. El fotocatalizador flotante fue capaz de remover simultáneamente paracetamol y cafeína del agua potable con una muy buena eficiencia.

Vaiano et al. (2019), modificaron el fotocatalizador de ZnO con diferentes metales nobles (Pt, Ag y Au) a través de fotodeposición, posteriormente los caracterizaron por diferentes técnicas (XRD, XRF, BET, UV-vis DRS, FESEM, y XPS). Todos los fotocatalizadores preparados fueron probados en la eliminación fotocatalítica de cafeína (compuesto emergente tóxico y persistente) bajo luz UV visible e irradiación. Se observó un aumento de la eliminación fotocatalítica de cafeína en soluciones acuosas bajo la irradiación de luz UV con el aumento del contenido de metal (de 0.5 a 1% en peso) para ZnO modificado con Ag (Ag/ZnO) y Au (Au/ZnO). El Ag/ZnO y Au/ZnO con mayor contenido de Ag y Au (1% en peso) permitieron lograr la casi completa degradación de la cafeína después de solo 30 minutos y una eliminación de TOC superior al 90% después de 4 h de irradiación con luz UV. Estos dos fotocatalizadores fueron investigados también bajo irradiación de luz visible y se encontró que sus rendimientos fotocatalíticos aumentaron fuertemente en presencia de luz visible en comparación con el ZnO sin modificar. El fotocatalizador de Ag/ZnO fue capaz de alcanzar la degradación completa de la cafeína y una eliminación de TOC de aproximadamente el 70% después de 4 h de irradiación con luz visible.

Gines- Palestino et al. (2020), mediante fotocatálisis heterogénea realizaron la eliminación de fenol en vinazas mezcaleras utilizando un reactor fotocatalítico de discos rotativos (RFDR) y como catalizador TiO_2 durante un tiempo de reacción de 72 h dando seguimiento a: concentración de fenol, DQO y oxígeno disuelto. Utilizaron un diseño de experimentos 2^2 con cinco puntos centrales. Obtuvieron porcentajes de remoción de fenol de 82.39%.

CAPÍTULO 2

ESTADO DEL ARTE

CAPÍTULO 2. ESTADO DEL ARTE

1.1 Piridina

La piridina (C_5H_5N) es representante de un compuesto heterocíclico que contiene nitrógeno presente en las aguas residuales que se originan a partir de la industria (Lu *et al.*, 2019). La piridina existe ampliamente en alquitrán de hulla, aceite mineral y alcaloides de plantas (Chu *et al.*, 2018). Está estructuralmente relacionado con el benceno, con un C–H grupo reemplazado por un átomo de nitrógeno como se muestra en la Figura 2.1.

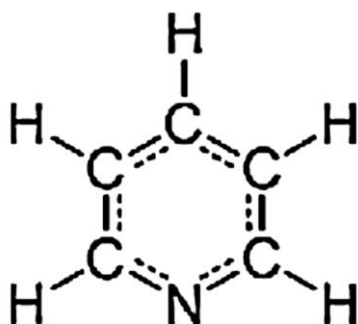


Figura 2.1 Estructura química de la piridina (Zalat *et al.*, 2013)

Históricamente, la piridina se produjo a partir de alquitrán de hulla y como subproducto de la gasificación del carbón. Sin embargo, una mayor demanda de la piridina ocasiono síntesis más económicas partir de acetaldehído y amoníaco `por lo cual se fabrican 20,000 toneladas al año en todo el mundo (Zalat *et al.*, 2013).

La piridina se utiliza como producto intermedio en fabricación de insecticidas y herbicidas para fines agrícolas y en investigación para la extracción exitosa de hormonas vegetales. Por otro lado, también se emplea en el proceso de desnaturalización del alcohol y para formular diversos productos, por ejemplo, medicamentos, vitaminas, colorantes y adhesivos.

La piridina también se usa ampliamente como materia prima en la industria farmacéutica e industria agroquímica (Rajput & Mishra, 2018).

La piridina es incolora y se encuentra en estado líquido tiene un olor acre característico que hierve a 115.2 °C, se congela a -41.6 °C y su densidad es de 0.9819 g / cm³, cercana a la del agua. La Tabla 1.1 muestra las propiedades físicas de la piridina.

Tabla 2.1 Propiedades físicas de la piridina (Zalat et al., 2013).

Propiedades	
Formula molecular	C ₅ H ₅ N
Masa molar	79.1 g mol ⁻¹
Apariencia	Líquido incoloro
Densidad	0.9819 g/cm ³ , líquido
Punto de fusión	-41.6 °C, 232 K, -43 °F
Punto de ebullición	115.2 °C, 388 K, 239 °F
Solubilidad en agua	Miscible
Presión de vapor	18 mm Hg
Acidez (pK _a)	5.25
Índice refractivo	1.5093
Viscosidad	0.88 cP
Momento dipolo	2.2. D

La piridina posee una mayor solubilidad en agua que sus análogos homocíclicos transportándose fácilmente lo que desencadena la contaminación de aguas subterráneas amenazando el ecosistema y la salud (Chu *et al.*, 2018).

Debido a su amplia aplicación, se ha detectado piridina y sus derivados en aguas residuales, lo cual genera gran preocupación debido a sus efectos tóxicos, carcinógenos y teratogénicos, además de estar clasificados como contaminantes prioritarios (EPA, 2019).

2.1.1 Efectos de la piridina al medio ambiente

La piridina se presenta en el medio ambiente a causa de las diferentes industrias que producen o utilizan como materia prima esa sustancia. Debido a sus propiedades se evapora a 20 °C esparciéndose fácilmente en el aire, además de ser soluble en agua lo cual puede ocasionar

que tarde días, meses o años en degradarse en su totalidad, además de adherirse muy fácilmente a las partículas del suelo (ATSDR, 2016).

La piridina y sus derivados pueden entrar en el medio ambiente como consecuencia de su amplio. La concentración en las aguas residuales que emanan de las plantas que fabrican piridina y sus derivados son generalmente en el rango de 20-300 mg/dm³. Durante los derrames de emergencia, la concentración puede ser tan alta como 600–1000 mg/dm³, se ha recomendado que la concentración de piridina en aguas residuales no debe exceder 1 mg/dm³. Esto es para minimizar su toxicidad y para controlar el olor. Las aguas residuales industriales que contienen piridina y sus derivados muestran toxicidad para la vida marina y crean molestias debido a su olor maloliente y desagradable (Zalat *et al.*, 2013).

La presencia de piridina ha sido detectada tanto en el aire como en las proximidades de las industrias, donde se produce o emplea como materia prima en la fabricación de diversos productos. Asimismo, se ha identificado en muestras de agua potable obtenidas de las cercanías de áreas con desechos peligrosos y zonas industriales (ATSDR, 2016).

2.1.2 Efectos de la piridina en la salud

En la actualidad se han desarrollado escasos estudios destinados a evaluar los posibles impactos de la exposición de la piridina en la salud humana. A partir de análisis de casos en humanos y estudios en animales, se sugiere que la principal preocupación para las personas expuestas a la piridina sería el potencial daño hepático. Además, se señalan inquietudes adicionales relacionadas con la salud, como posibles efectos neurológicos, impacto en los riñones, así como irritación y ardor en el cuerpo que este contacto con la misma (principalmente piel y ojos).

La piridina puede ingresar al organismo a través de la inhalación del aire, por contacto directo con la piel y la ingestión de agua o alimentos que contengan esta sustancia química. El gobierno federal ha establecido normas y sugerencias específicas con el objetivo de salvaguardar a las personas contra los posibles efectos perjudiciales para la salud derivados de la presencia de piridina en el entorno. La Administración de Seguridad y Salud Ocupacional Externa (OSHA) y la American Conference of Governmental Industrial Hygienists (ACGIH), han fijado un límite permisible de exposición en el ambiente de 5 ppm de una jornada laboral estándar de 8 horas diarias durante 5 días máximo a la semana.

El Instituto Nacional de Salud y Seguridad Ocupacional (NIOSH) ha establecido un límite de concentración permisible en el aire de 3,600 ppm lo cual revela un peligro inminente para la vida (ATSDR, 2016).

La piridina y sus derivados son volátiles, tóxicos e inflamables con un olor acre y desagradable. La exposición a la piridina tiene efectos nocivos en el hígado, riñones, sistemas inmunitarios y funciones reproductivas, y tiene carcinogenicidad potencial (Zalat *et al.*, 2013).

De acuerdo con la hoja de seguridad del sitio oficial de New Jersey 2018, A corto plazo se pueden presentar los siguientes efectos agudos en la salud manifestándose de manera inmediata o en un período breve después de la exposición a la piridina.

- El contacto puede provocar irritación y quemaduras en piel y ojos.
- La inhalación de piridina puede irritar la nariz y la garganta, provocando tos y dificultad para respirar.
- La exposición a la piridina puede ocasionar náuseas, vómitos, diarrea y dolor abdominal.
- La piridina puede generar dolor de cabeza, fatiga, mareos, sensación de desmayo, confusión, e incluso llevar al coma y la muerte.

Los efectos crónicos a largo plazo en la salud pueden manifestarse tiempo después de la exposición a la piridina y pueden persistir durante meses o incluso años.

- Peligro para la reproducción, alergias en la piel, daño hepático y renal, y afectaciones al cerebro, dando lugar a confusión y alteraciones mentales.

2.2 Procesos avanzados de oxidación (PAOs)

Los procesos avanzados de oxidación (PAOs) representan una tecnología prometedora para eliminar compuestos orgánicos persistentes, siendo beneficiosos como pretratamiento en casos de contaminantes que muestran resistencia a la biodegradación. También se emplean como métodos de postratamiento para degradar componentes trazas presentes en los residuos industriales (Montalvo *et al.*, 2012).

Los PAOs se han demostrado de manera exitosa en el tratamiento de aguas residuales, contaminadas de una diversidad de compuestos químicos recalcitrantes como fenol, colorantes, compuestos emergentes, entre otros (Bandala *et al.*, 2009). Estos procedimientos implican la formación de especies reactivas (como el oxígeno) que poseen la capacidad de descomponer o modificar los compuestos orgánicos debido a la presencia de un electrón no apareado en su último orbital (radical libre), produciendo inestabilidad física.

Los PAOs modifican la estructura química de los compuestos altamente recalcitrantes, mediante la generación y utilización de especies transitorias, especialmente el radical hidroxilo ($\cdot\text{OH}$). Este radical puede modificar y degradar diversos compuestos orgánicos, reaccionando más rápido que otros oxidantes alternativos, es extremadamente activo y no selectivo, capaz de oxidar una amplia gama de compuestos difícilmente degradables, de acuerdo con Zhou y Smith (2002). En la Tabla 2.2 se presentan las ventajas de los PAOs.

Tabla 2.2 Ventajas de los PAOs (Gines- Palestino 2015; Blesa et al., 2001)

Ventajas de lo (PAO's)
<ul style="list-style-type: none"> • Generalmente se consigue la mineralización completa (destrucción) del contaminante. • Usualmente no generan lodos que a su vez requieren de un proceso de tratamiento y/o disposición. • Sirven para tratar contaminantes a muy baja concentración. • No se forman subproductos de reacción, o se forman en baja concentración. • Generalmente, mejoran las propiedades organolépticas del agua tratada. • En muchos casos, consumen menos energía que otros métodos.

La Tabla 2.3 Se clasifican los procesos avanzados de oxidación en procesos no fotoquímicos y procesos fotoquímicos.

Tabla 2. 3 Procesos avanzados de oxidación (Doménech et al. 2004)

Procesos no fotoquímicos	Procesos fotoquímicos
Ozonización en medio alcalino (O_3/ OH)	Fotolisis del agua en el ultravioleta de vacío (UV/V)
Ozonización con peróxido de hidrogeno (O_3/ H_2O_2)	UV/ peróxido de hidrogeno
Proceso de fenton (Fe^{2+}/ H_2O_2)	UV/ O_3
Radiolisis γ y tratamiento con haces de electrones	Foto- Fenton y relacionados
Plasma no térmico	Oxidación en agua en el ultravioleta de vacío (UV/V)
Oxidación electroquímica	Fotocatálisis heterogénea

2.2.1 Fotocatálisis heterogénea

La fotocatálisis heterogénea se fundamenta en la absorción de energía radiante ya sea visible o UV por parte de un semiconductor (fotocatalizador heterogéneo) Figura 2.2. En la región interfacial entre el semiconductor excitado y la solución, tienen lugar reacciones (reducción-oxidación) destinadas a la eliminación de los contaminantes, sin que el catalizador experimente alteraciones químicas (Doménech *et al.*, 2004).

Para llevar a cabo una reacción fotocatalítica heterogénea se requieren tres elementos esenciales: una fuente de luz con la longitud de onda adecuada, una superficie catalítica generalmente compuesta por un material semiconductor, y un aceptor de electrones, como el oxígeno presente en el aire. La temperatura, la cantidad de catalizador, el pH y la concentración de la solución influyen en la velocidad y eficiencia de las reacciones de remoción fotocatalítica, según lo señalado por Montalvo y colaboradores (2012).

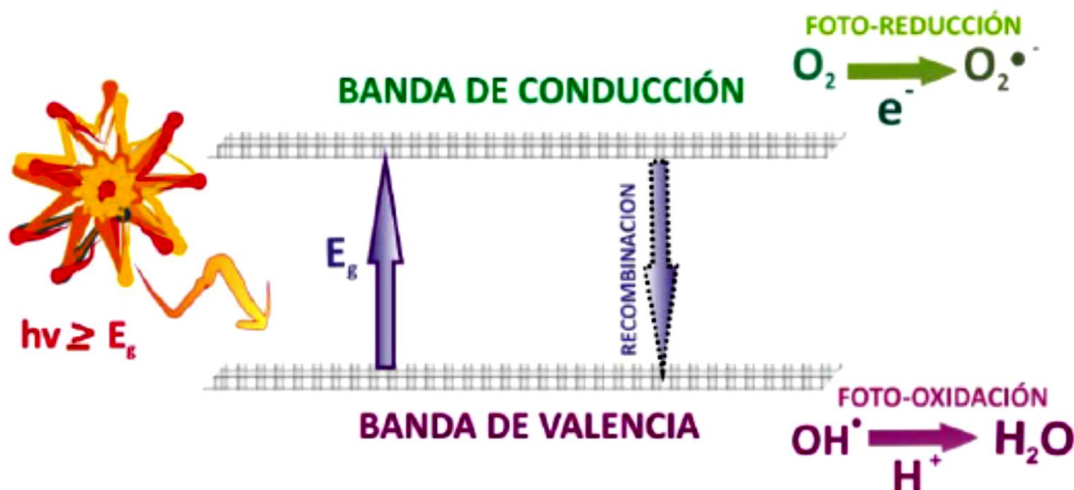


Figura 2.2 Proceso fotocatalítico del semiconductor (Gómez- Jareño, 2012)

En la superficie del semiconductor la reacción se activa mediante la absorción de un fotón (E_g), con una elevada energía que el band gap, lo que provoca el salto de un electrón desde la banda de valencia a la banda de conducción y formando un par electrón (e^-) – hueco (h^+) muy reactivo, ecuación (2.1).



Si este par $e^- - h^+$ se desplaza hacia la superficie ya sea por sí mismo o activado por otros pares $e^- - h^+$, pueden participar en reacciones de reducción/oxidación ocasionando la eliminación del contaminante. En el lugar en donde se genere el hueco (h^+) se llevará a cabo la oxidación del contaminante localizado en la superficie, por lo cual en donde se forme el electrón (e^-) se tendrán las reacciones de reducción.

Los huecos (h^+) son captados por el agua según ecuación (2.2) o radicales OH^- , de acuerdo con la ecuación (2.3) generando radicales hidroxilos ($\cdot OH$), los cuales quedan presentes dentro de la superficie del catalizador.



Los radicales OH^- reaccionan al contacto con la mayoría de las moléculas orgánicas e inorgánicas, a formando como subproductos dióxido de carbono y agua. Los electrones en la banda de conducción se encuentren libres o atrapados en la superficie, reducen al O_2 adsorbido para la formación de radicales superóxidos como lo muestra la ecuación (2.4) (Gómez- Jareño, 2012).



En la Tabla 2.4 se muestran semiconductores que han sido empleados en reacciones fotocatalíticas.

Tabla 2.4 Propiedades de varios semiconductores (Malato, 2007)

Compuesto	Energía de salto de banda (eV)	Longitud de onda correspondiente a la energía de salto de banda (nm)
<i>BaTiO₃</i>	3.3	375
<i>CdO</i>	2.1	590
<i>CdS</i>	2.5	497
<i>CdSe</i>	1.7	730
<i>Fe₂O₃</i>	2.2	565
<i>GaAs</i>	1.4	887
<i>GaP</i>	2.3	540
<i>SnO₂</i>	3.9	318
<i>SrTiO₃</i>	3.4	365
<i>TiO₂</i>	3.2	387
<i>WO₃</i>	2.8	443
<i>ZnO</i>	3.2	390
<i>ZnS</i>	3.7	336

La última columna de la tabla indica la longitud de onda de la radiación necesaria para activar el catalizador. Se puede observar que el ZnO comercial tiene un salto de banda de 3.2 eV similar al salto de banda del TiO₂ el cual ha sido uno de los catalizadores más utilizados debido a sus cualidades fotocatalíticas.

Según la ecuación de Planck, la radiación que puede generar la transición de banda debe tener una longitud de onda (λ) igual o menor que la calculada mediante la ecuación (2.5) (Herrera, 2014).

$$\lambda = \frac{hc}{E_G} \quad (2.5)$$

Donde:

E_G [J] = Energía del salto de banda del semiconductor

h [J · s] = Constante de Planck

c [m/s] = Velocidad de la luz

λ [m] = Longitud de onda

2.2.2 Características de los fotocatalizadores

Los catalizadores son compuestos de naturaleza inorgánica y se clasifican en metales, óxidos, sulfuros y ácidos sólidos. Es especialmente importante utilizar los metales en partículas muy pequeñas (nanopartículas) para maximizar su área específica. Debido a la inestabilidad en este estado, es necesario estabilizarlos uniéndolos a la superficie de partículas de óxido, sin que entren en contacto directo entre sí. Este tipo de catalizadores se conocen como catalizadores soportados, ocupando una fase distinta a la de la fase fluida en la que están los reactantes por lo cual se denominan catalizadores heterogéneos.

Un catalizador puede aumentar significativamente la velocidad de una reacción química o alterar la estructura de los productos, sin ser consumido en el proceso. Los catalizadores ofrecen un mecanismo alternativo que implica un estado de transición diferente y una energía de activación más baja, como se ilustra en la Figura 2.3.

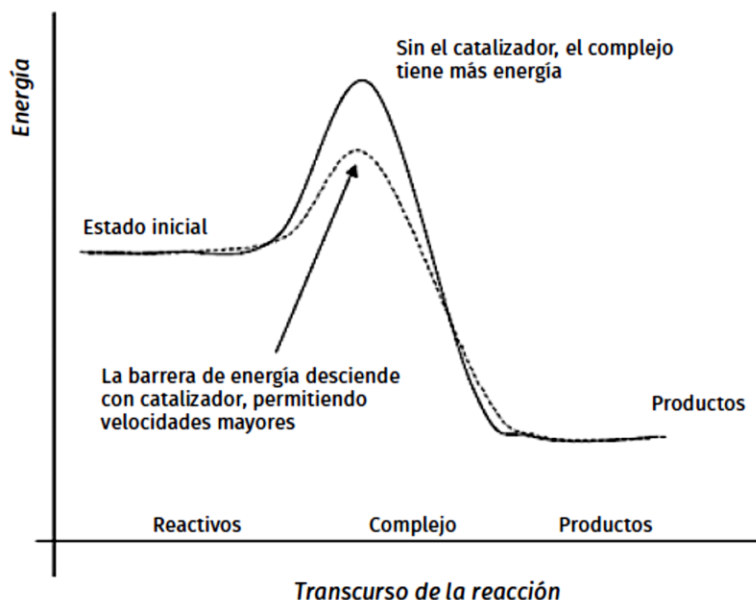


Figura 2.3 Energía necesaria en reacciones catalizadas y no catalizadas (Zanella, 2014)

El catalizador acelera la velocidad de reacción a temperaturas menores, sin afectar el equilibrio de la reacción debido a que la constante de equilibrio está definida por la energía libre de Gibbs relacionada con los cambios de entalpía y entropía del proceso. La velocidad de la reacción directa e inversa se compensan recíprocamente. Por lo cual un catalizador solamente aumenta la velocidad de reacción en condiciones de equilibrio, sin modificarlas. Una de las particularidades de un catalizador es que actúa sobre reacciones termodinámicamente posibles bajo condiciones específicas. En reacciones complejas que favorecen la formación de varios productos, los catalizadores pueden originar la producción de uno u otro producto, lo cual se conoce como selectividad (Zanella, 2014)

2.3 Óxido de zinc (ZnO)

En los últimos años el óxido de zinc ha atraído mucha atención de la comunidad científica debido a que las organizaciones industriales depende de este compuesto para el desarrollo de nuevos materiales. El óxido de zinc tiene una gran variedad de aplicaciones comerciales: En las industrias del caucho, cerámica, pintura y de productos químicos, así como en la agricultura (Verdeja- González L.F. et al., 1992, 1993).

Las aplicaciones del ZnO en el ámbito de la ciencia son como catalizador debido a sus múltiples propiedades en las que destacan: reflectividad en el infrarrojo, propiedades ópticas, electrónicas, elevada sensibilidad electroquímica, además de ser un material económico, fácil de obtener y no tóxico (Barrón, 2014).

2.3.1 Características fisicoquímicas del óxido de zinc (ZnO)

El óxido de zinc cuya fórmula química es ZnO es un compuesto químico de color blanco, de la familia II-VI, con una banda de energía y enlace de excitones a temperatura ambiente de: 3.37 eV y 60 meV respectivamente (Pérez Taborda *et al.*, 2008). En la Tabla 2.5 se presentan las propiedades físicas más importantes del ZnO, varias de estas propiedades le confieren la capacidad de utilizarlo como catalizador (Tena-Zaera, 2004).

Tabla 2.5 Propiedades del Óxido de zinc (Tena-Zaera, 2004)

Propiedades	Unidades	Valor
Parámetros de malla (a, c)	Å	3.253-5.213
Temperatura de fusión (T_f)	K	>2250
Densidad (ρ)	$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$	5675
Entalpía de formación (ΔH)	$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$	6.5×10^5
Entropía de formación (ΔS)	$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	100
Calor específico (C_p)	$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	41
Coeficiente de expansión térmica (α_a)	K^{-1}	6.5×10^{-6}
Coeficiente de expansión térmica (α_c)	K^{-1}	3.0×10^{-6}
Conductividad térmica (λ)	$\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	0.6
Módulo de cizalladura (H)	GPa	44
Band Gap a 2 K (E_g)	eV	3.42
Band Gap a 300 K (E_g)	eV	3.35
Energía de enlace excitónico (E_b)	meV	60
Masa efectiva de los electrones (m_e^*)	-	$0.28 \cdot m_0$
Masa efectiva de los huecos (m_h^*)	-	$0.59 \cdot m_0$

La diferencia de electronegatividades entre el zinc y el oxígeno resulta en un nivel significativo de ionicidad en su enlace, transformándolo en uno de los compuestos más iónicos de su familia. Esto genera una marcada repulsión entre las nubes de carga, llevando a que su estructura cristalina más estable adopte una forma hexagonal. (Pérez Taborda *et al.*, 2008).

2.3.1.1 Estructura cristalina del óxido de zinc

Existen tres formas cristalinas posibles para el ZnO: wurtzita, zinc blenda y sal de roca. En condiciones normales de presión y temperatura, la estructura tipo wurtzita es la más estable. La fase zinc blenda solo puede mantenerse estable mediante el crecimiento en sustratos cúbicos, mientras que la fase sal de roca puede obtenerse bajo presiones elevadas.

La estructura wurtzita presenta una disposición hexagonal, donde cada átomo de oxígeno (anión) está rodeado por cuatro átomos de zinc (catión), formando una coordinación tetraédrica, como se muestra en la Figura 2.4 b). Esta configuración implica un enlace covalente sp^3 debido a la diferencia de electronegatividad entre el zinc y el oxígeno, generando un elevado grado de ionicidad en el enlace y volviéndolo altamente iónico y generando propiedades piroeléctricas y piezoeléctricas en el compuesto. La Figura 2.4 a) ilustra los planos que conforman la celda hexagonal, cada plano exhibe una polaridad diferente, siendo los planos de las caras laterales no polares con una energía superficial baja, mientras que las caras basales son polares, tienen una energía superficial más elevada que las caras laterales.

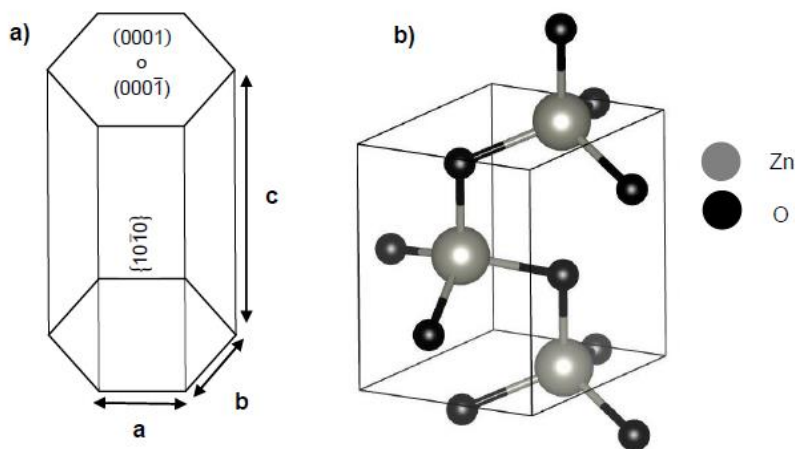


Figura 2.4 a) Celda hexagonal con planos con los planos que la conforman, b) estructura tetraédrica tipo wurtzita de ZnO (Rosales- González, 2017)

En la Figura 2.5 a) se representa la fase zinc blenda con una estructura metaestable la cual solo puede estabilizarse mediante un crecimiento heteroepitaxial en sustratos cúbicos, como ZnS, GaAs/ZnS y Pt/Ti/SiO₂/Si. La simetría de la estructura zinc blenda está compuesta por dos subcapas cúbicas centradas en las caras (FCC) interpenetradas, desplazadas a lo largo del cuerpo de la diagonal en una cuarta parte de su longitud.

Cómo se ilustra en la Figura 2.5 b). la fase wurtzita del ZnO, al igual que otros de semiconductores II-VI, se puede transformarse en una estructura similar a la sal de roca bajo altas presiones, La simetría de esta estructura se caracteriza por una disposición séxtuple. La transición de fase de wurtzita a sal de roca comienza alrededor de los 9.1 GPa, coexistiendo ambas fases hasta alcanzar los 9.6 GPa, momento en el cual la transición se completa, resultando en una disminución del volumen de la celda en un 16.7% (Rosales- González, 2017).

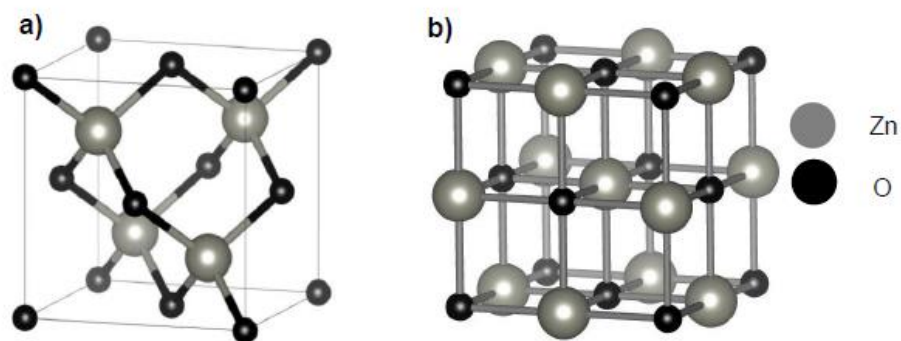


Figura 2.5 a) Estructura tipo zinc blenda y b) Estructura sal de roca (Rosales- González, 2017)

En condiciones normales de presión y temperatura los parámetros de red para el ZnO, son $a = 3.253 \text{ \AA}$ y $c = 5.213 \text{ \AA}$ y un band gap de 3.35 eV (Pérez Taborda *et al.*, 2008).

2.3.4 Óxido de zinc (ZnO) en la aplicación de fotocatalisis

Una de las ventajas del ZnO en la aplicación de fotocatalisis es que tiene un ancho de banda superior a 3.2 eV similar a la de la fase anatasa de TiO₂, el cual dependerá del método de obtención o síntesis del semiconductor. No obstante, existen investigaciones que señalan que la principal característica del ZnO radica en su capacidad para absorber una fracción más amplia del espectro solar que el TiO₂. Por consiguiente, en múltiples investigaciones se ha

propuesto el ZnO como una opción viable en comparación con otros fotocatalizadores (como TiO_2) ya que posee una mayor eficiencia fotocatalítica en la descomposición de diversos tintes presentes en soluciones acuosas, así como en la eliminación de otros contaminantes ambientales. El desempeño fotocatalítico de los catalizadores fotográficos de ZnO se ve considerablemente afectado por factores como su estructura morfológica, dimensión de partícula, cristalinidad, orientación cristalina y propiedades ópticas (Jaramillo-Páez *et al.*, 2017).

2.4 Reactores fotocatalíticos

Las reacciones en las que participan más de una fase son conocidas como heterogéneas en donde la velocidad de la reacción dependerá de la transferencia de diversas especies de una fase a otra. Al tener múltiples fases, surgen diferentes comportamientos fluidodinámicos en cada una, dando lugar a diversos patrones de contacto. En las reacciones heterogéneas, está presente un catalizador el cual juega un papel activo en la reacción acelerándola sin que se consuma durante el proceso.

Al diseñar un reactor fotocatalítico, hay varios factores cruciales a considerar, especialmente debido a la complejidad que implica el uso de un catalizador sólido, ya que introduce otra fase al sistema. En un reactor, no solo es necesario asegurar un óptimo contacto entre la solución y el catalizador (logrando una elevada área de contacto del catalizador por unidad de volumen del reactor), también es esencial garantizar una buena exposición del catalizador a la fuente de fotones asegurando una distribución óptima dentro del reactor.

2.4.1 Reactor de lecho fluidizado

El principio fundamental de un lecho fluidizado implica el paso de un fluido a través de un lecho estático de partículas sólidas con una velocidad superficial necesaria para suspender las partículas y conferirles un comportamiento similar al de un fluido. Cuando el fluido se introduce en el lecho disminuyendo la velocidad, fluye entre los espacios entre las partículas sólidas, manteniendo el lecho en una posición fija. Conforme la crece la velocidad, el lecho se expande hasta que las partículas se suspenden, logrando un equilibrio entre la fuerza de flotación y las fuerzas gravitacionales. En una velocidad específica, conocida como velocidad de fluidización mínima (U_{mf}), el descenso de presión en el lecho se iguala al peso de las partículas, y el lecho se suspende por completo. La fluidización presenta características

sobresalientes en el sistema, tales como una mezcla eficaz de partículas, una distribución homogénea de la temperatura y una elevada tasa de transferencia de masa. Dependiendo de la velocidad de fluidización, se pueden obtener varios regímenes de flujo, como la fluidización de partículas/lisa, la fluidización por burbujeo, la fluidización por compresión, y la fluidización turbulenta, los cuales son esenciales para lograr diferentes regímenes de transporte neumático. Este principio de fluidización se ha aplicado ampliamente, especialmente en procesos químicos donde la eficiente mezcla y la transferencia de masa/calor son de suma importancia. El uso del reactor de lecho fluidizado para el tratamiento de aguas residuales especialmente en los procesos de oxidación avanzada y tratamientos biológico representa una gran oportunidad para la eliminación de contaminantes recalcitrantes en efluentes industriales.

Los reactores de lecho fluidizado son tecnologías eficaces de tratamiento de aguas residuales ya que son excelentes dispositivos de contacto, tienen el potencial de mejorar la eficacia, mejorar la eficiencia energética siempre y cuando sea diseñado y utilizado adecuadamente. Una tecnología de tratamiento de aguas residuales de eficiencia energética y rentable es crucial para las industrias que adoptan una producción más limpia. Por tal motivo es importante considerar para su diseño parámetros como la geometría del reactor, aspecto, el radio, los materiales de soporte, el reactor interno, la velocidad del fluido superficial y otros parámetros operacionales.

A pesar de que la aplicación del reactor de lecho fluidizado (RLF) en los procesos avanzados de oxidación es relativamente nueva, el RLF ha demostrado ser un reactor eficiente en las aplicaciones de los procesos avanzados de oxidación, algunas de las excelentes características del reactor incluyen un bajo costo operativo, alta resistencia a las alteraciones del sistema, altas tasas de transferencia de masa y mezcla uniforme (Bello *et al.*, 2017).

2.5 Cinética de las reacciones fotocatalíticas

La ecuación que rige la velocidad de reacción describe las tasas de cambio de las concentraciones de las especies que participan en la reacción (2.6). Para desarrollar una ecuación cinética, se debe asumir lo siguiente:

- Cuando el volumen permanece constante, la velocidad de reacción se expresa mediante la ecuación (2.6).
- La reacción es irreversible, lo que significa que la reacción inversa tiene una incidencia mínima.

$$r_A = -\frac{dC_A}{dt} \quad (2.6)$$

Dónde:

r_A [mol/ (cm³s)] = Tasa de reacción

C_A [mol A/cm³] = Concentración del reactante A

t [s] = Tiempo de reacción

La velocidad de reacción puede ser definida a partiendo del componente presente en la reacción, ya sea reactante o producto. En los productos, el cambio diferencial será positivo, ya que sus concentraciones aumentan en función del tiempo, ocurriendo el efecto inverso cuando el reactivo se va descomponiendo entonces $[C_A]$ se reduce con el tiempo, por lo que dC_A/dt sería negativa. Por lo cual, se debe adicionar un signo negativo al diferencial a los reactivos para satisfacer la igualdad. La velocidad de reacción puede expresarse mediante la siguiente ecuación cinética (2.7).

$$r_A = -kC_A^n \quad (2.7)$$

Dónde:

r_A [mol/(m³s)] = Tasa de reacción

k [(m³)ⁿ⁻¹/((mol)ⁿ⁻¹s)] = Constante de velocidad de reacción

n [-] = Orden de reacción

Con lo cual se tienen dos ecuaciones para la tasa de reacción: la ecuación diferencial y cinética. Si igualamos e integramos las ecuaciones para los valores de $n=0$ y $n=1$ tendremos como resultado ecuaciones que describen cómo $[C_A]$ disminuye en función del tiempo en estos casos como se muestra en la Tabla 2.6 (Levine, 2002).

Tabla 2. 6 Ecuaciones de la velocidad de reacción orden 0 y 1 (Levine, 2002)

Orden	n=0	n=1
Ecuación de la velocidad de reacción	$\frac{dC_A}{dt} = -k$	$\frac{dC_A}{dt} = -kC_A$
Integración de la ecuación de velocidad en función del orden de reacción	$C_A = C_{A0} - kt$	$\ln C_A = \ln C_{A0} - kt$

2.5.1 Cálculo de la constante de reacción (k_1) y constante de adsorción (k_2) mediante la cinética de Langmuir-Hinshelwood

La velocidad de degradación de compuestos químicos por fotocátalisis heterogénea sigue el modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood. La isoterma de adsorción de Langmuir asume que, en el equilibrio, el número de lugares superficiales para la adsorción es fijo, y que un lugar superficial sólo puede ser ocupado por un sustrato. No existe interacción entre moléculas adsorbidas en posición adyacente y, por tanto, el calor de adsorción del sustrato es idéntico para todos los lugares e independiente del recubrimiento superficial.

El modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood, Ecuación (2.8), sugiere que para que se inicie la degradación de cualquier sustrato es imprescindible que se encuentre en un equilibrio de adsorción- desorción entre la superficie del semiconductor y la fase fluida, Así una vez establecido este equilibrio empieza la degradación de la molécula mediante un mecanismo que involucra radicales (Ramírez, 2013).

El modelo cinético de Langmuir – Hinshelwood permite describir la cinética del proceso fotocatalítico mediante la inversa de la Ecuación (2.8) originando la Ecuación (2.9).

$$r_{a|t=0} = \frac{k_1 C_0}{1 + k_2 C_0} \quad (2.8)$$

$$\frac{1}{r_0} = \frac{1}{k_1 C_0} + \frac{k_2}{k_1} \quad (2.9)$$

Donde:

$r_0[mg\ h^{-1}/L]$ = Velocidad de reacción inicial

$k_1[h^{-1}]$ = Constante de reacción

$k_2[mg/L]$ = Constante de adsorción

$C_0[mg/L]$ = Concentración inicial

Para la obtención de los parámetros analíticos del modelo de Langmuir– Hinshelwood se realizó una regresión lineal como se muestra en la Figura 2.6.

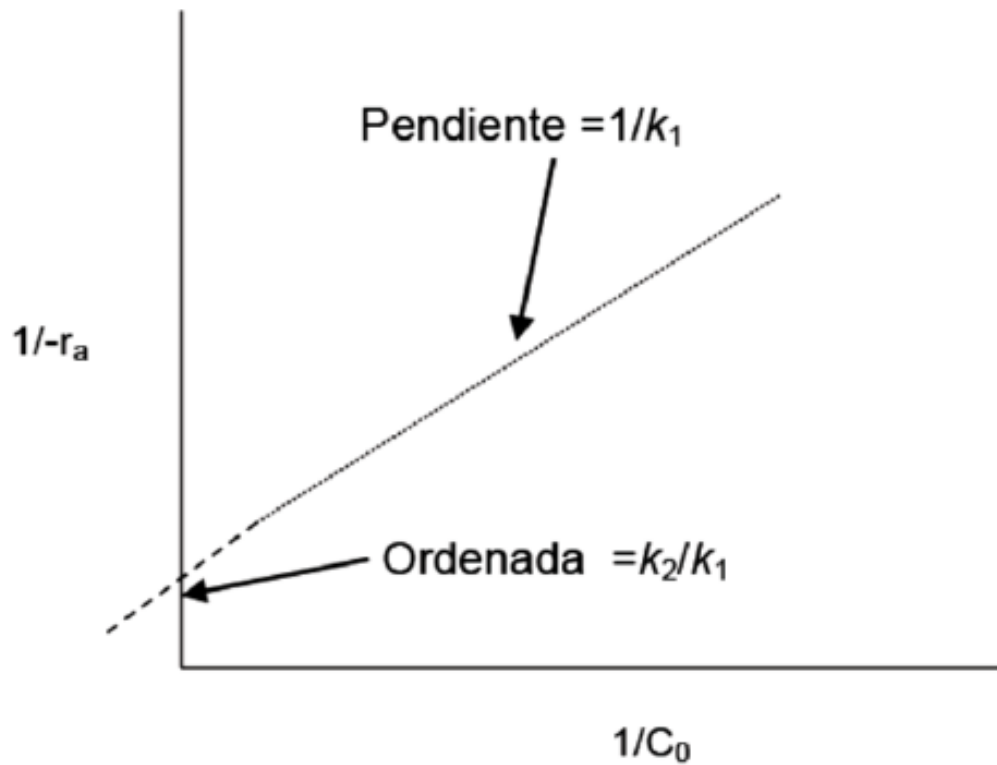


Figura 2.6 Representación gráfica de la regresión lineal del modelo de Langmuir– Hinshelwood
(Fogler, 2008)

Aplicando el grafico de Langmuir– Hinshelwood se obtiene el modelo de regresión lineal de la inversa de la velocidad de reacción aparente contra el inverso de la concentración, de esta manera el modelo de Langmuir– Hinshelwood adopta la forma de la ecuación de la recta en donde los valores de k_2/k_1 y de $1/k_1$ se obtienen a través de la intersección y de la pendiente del modelo de regresión lineal.

CAPÍTULO 3

METODOLOGÍA

CAPÍTULO 3. METODOLOGÍA

En este capítulo se desarrolla la metodología que se empleó para esta investigación. En la Figura 3.1, se presenta la metodología general comenzando desde la síntesis del catalizador, seguido de la construcción del reactor y la degradación de piridina por medio de fotocátalisis heterogénea.

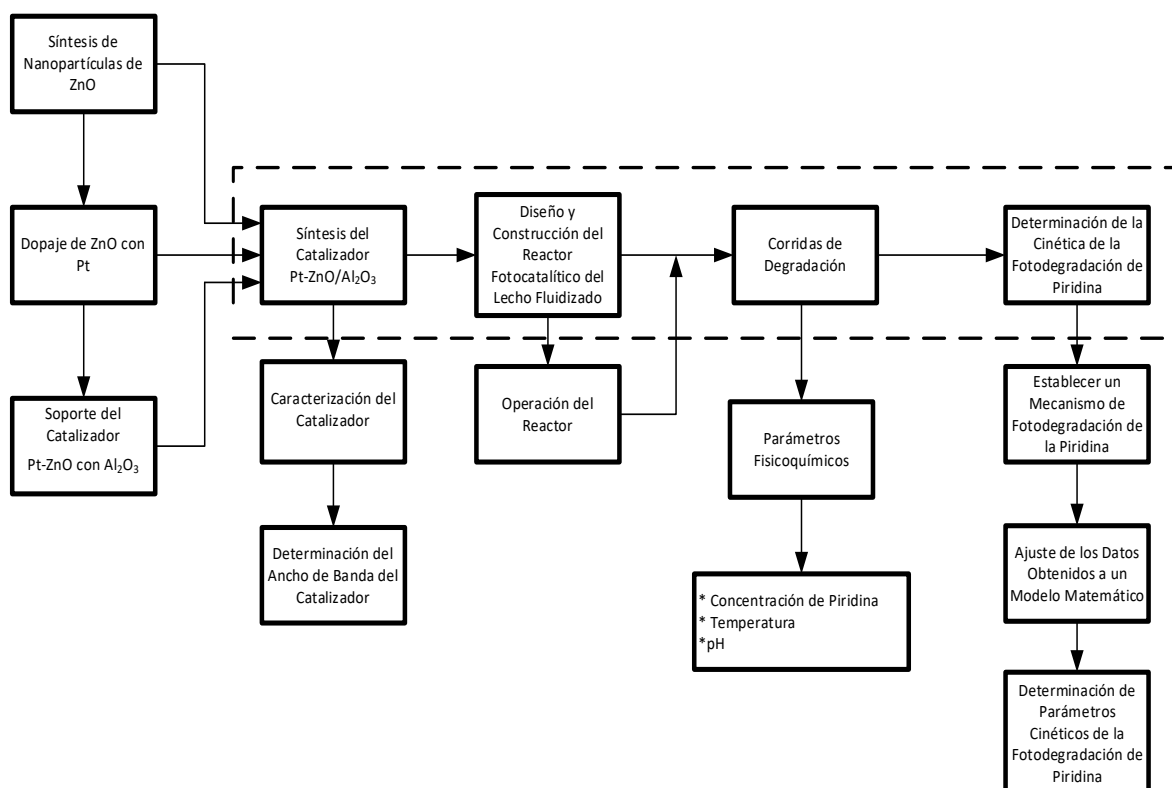


Figura 3.1 Metodología general

3.1 Síntesis del catalizador Pt-ZnO/ Al₂O₃

En este apartado se describen los pasos a seguir para llevar a cabo la síntesis del semiconductor ZnO utilizando dos diferentes agentes precipitantes KOH y NaOH, con la finalidad de evaluar si los compuestos involucrados inciden directamente con las características del catalizador final.

También se indica la metodología a seguir para el dopamiento de cada uno de los semiconductores obtenidos con platino y finalmente se explica el procedimiento por el cual se soportaron en las perlas de alúmina los dos catalizadores obtenidos a base de los diferentes agentes precipitantes.

3.1.1 Síntesis del semiconductor ZnO

Se llevó a cabo la síntesis del semiconductor óxido de zinc (ZnO) mediante la técnica de precipitación directa (Sanz-Serrano, 2016) utilizando como primer precursor el nitrato de zinc hexahidratado ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) el cual ha mostrado muy buenos resultados en la síntesis de ZnO por diversos métodos (Rosales- Gonzales, 2017), incluyendo el método de precipitación (Ghorbani *et al.*, 2015). Uno de los factores que influye en el tamaño del cristal del ZnO es el tipo de precursor (Martinello-Savi *et al.*, 2012) debido a que un medio alcalino es fundamental para la generación de nanopartículas de ZnO ya que por lo general los iones metálicos divalentes no se hidrolizan en medios ácidos. Por lo cual se utilizaron dos diferentes precursores como agentes precipitantes para el nitrato de zinc hexahidratado: Hidróxido de potasio (KOH) e hidróxido de sodio (NaOH) compuestos alcalinos comúnmente utilizados debido a su alcalinidad y alta pureza (Xu & Lin- Wang, 2011), las síntesis llevadas a cabo del ZnO se describen en la Tabla 3.1.

Tabla 3. 1 Experimentos realizados para la síntesis de ZnO

Síntesis de ZnO	Precursor 1	Precursor 2	Temperatura de secado (°C)	Temperatura de calcinación (°C)	Dosificación del goteo (mL/min)
1	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	(KOH)	100	500	6
2	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	(NaOH)	100	500	6

En la Figura 3.2 se describe de manera detallada la metodología que se utilizó para el primer experimento correspondiente a los precursores nitrato de zinc hexahidratado ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) con hidróxido de potasio (KOH).

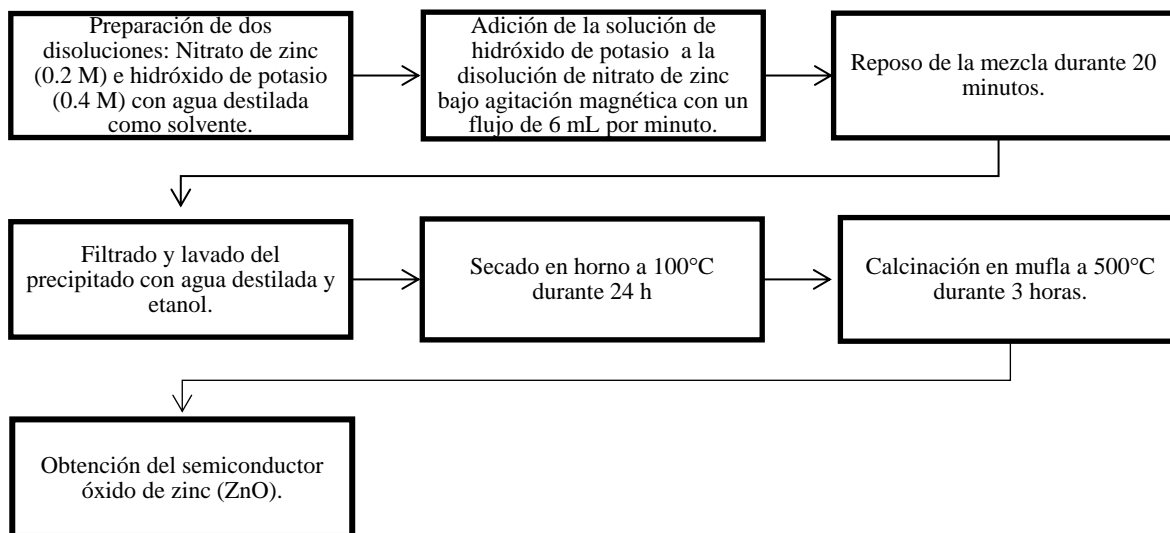
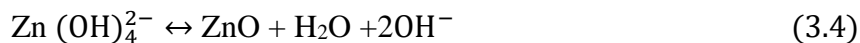
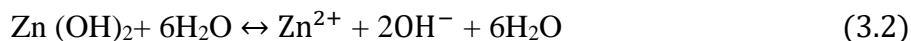
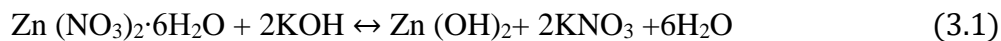


Figura 3.2 Metodología para la síntesis de ZnO utilizando los precursores $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ con KOH

El mecanismo de reacción para el precursor nitrato de zinc hexahidratado ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) con el agente precipitante hidróxido de potasio (KOH) es el siguiente: Al inicio de la reacción los iones de Zn^{2+} y de OH^- se coordinan entre sí para deshidratarse por medio de una transferencia de protones formando enlaces $\text{Zn}^{2+} \dots \text{O}^{2-} \dots \text{Zn}^{2+}$, dando lugar a un aglomerado de la forma de $[\text{Zn}_x(\text{OH})_y]^{(2x-y)+}$ el cual tiene una estructura octaédrica. Inicialmente, estos agregados suelen contener pocos iones de O^{2-} lo cual implica cambios drásticos dentro del agregado. Las moléculas de H_2O formados por deshidratación migran a la solución a medida que avanza el proceso. Cuando los agregados alcanzan 150 iones de este tipo, se genera la estructura wurtzita. El núcleo está formado por iones de Zn^{2+} y O^{2-} , mientras que la superficie sigue siendo el agregado de iones Zn^{2+} y OH^- (Rosales- Gonzales, 2017; Xu & Wang, 2011). Las principales reacciones involucradas en el proceso de síntesis se ven reflejadas en las siguientes ecuaciones (3.1-3.4):



Para la segunda síntesis de ZnO se utilizó la metodología mostrada en la Figura 3.3 utilizando como precursor nitrato de zinc hexahidratado ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) e hidróxido de sodio (NaOH).

En las ecuaciones (3.5- 3.8) se muestran las reacciones para el precursor nitrato de zinc hexahidratado ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) con el agente precipitante hidróxido de sodio (NaOH) por el método de síntesis de precipitación (Aquino *et al.*, 2018; López- Vázquez, 2015):

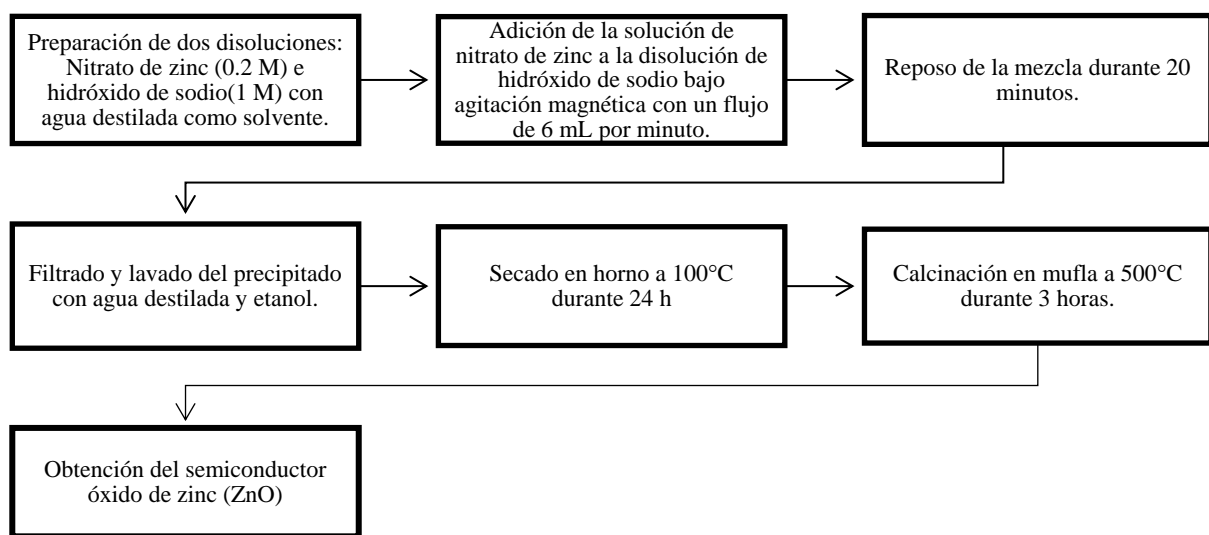
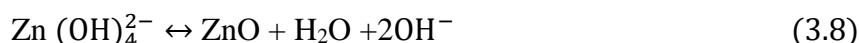
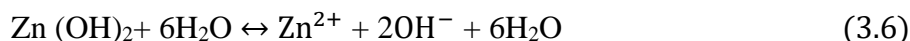
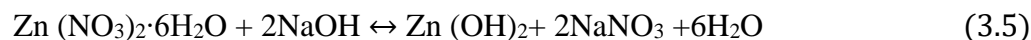


Figura 3.3 Metodología para la síntesis de ZnO utilizando los precursores $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ con NaOH

Una vez obtenidos ambos semiconductores se procedió con el dopamiento de los mismos con nanopartículas de platino.

3.1.2 Síntesis del catalizador Pt- ZnO

Se realizó la síntesis de los semiconductores obtenidos de óxido de zinc dopado con nano partículas de platino (Pt-ZnO), mediante la técnica de impregnación incipiente (González- Vera *et al.*, 2017), a partir de los semiconductores obtenidos con diferentes precursores, para lo cual se realizó la metodología descrita en la Figura 3.4.

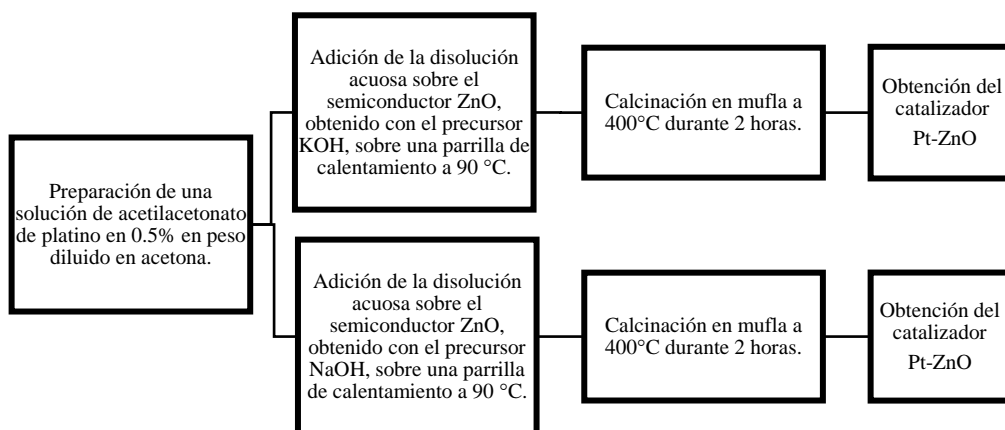


Figura 3.4 Metodología para la síntesis de Pt- ZnO para los dos semiconductores de ZnO obtenidos

3.1.3 Síntesis del catalizador Pt- ZnO/Al₂O₃

Finalmente se llevó a cabo el soporte en alúmina (Al₂O₃) de los dos catalizadores Pt-ZnO obtenidos a base de diferentes precursores, esto se realizó mediante la técnica de impregnación húmeda incipiente (González- Vera *et al.*, 2017) para cada uno siguiendo la metodología descrita en la Figura 3.5.

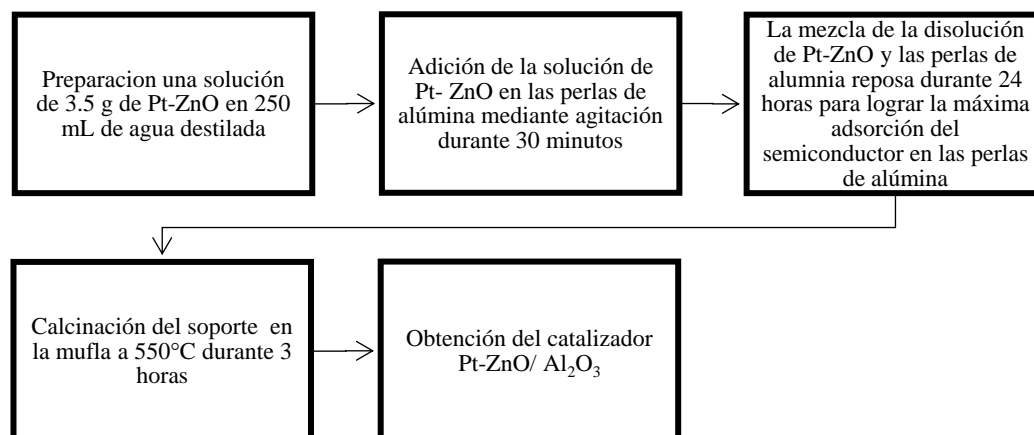


Figura 3.5 Metodología para la síntesis de Pt-ZnO/ Al₂O₃

3.2 Caracterización fisicoquímica del catalizador Pt-ZnO/Al₂O₃

A continuación, se describen las caracterizaciones y los equipos que se utilizaron para el análisis de los catalizadores sintetizados en función de dos diferentes precursores (KOH y NaOH) con la finalidad de evaluar cuál es el precursor adecuado para la degradación de piridina en medio sintético.

3.2.1 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

La espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FTIR) se emplea con el propósito de analizar la estructura de los materiales mediante el estudio de las vibración de sus enlaces de red (Gómez- Jareño, 2012)

El análisis por espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) fue realizado utilizando el espectrómetro Agilent Cary 660 con un rango de barrido de 4000 a 400 cm⁻¹ con reflectancia total atenuada (ATR) del Laboratorio de Ingeniería y Ciencia de Materiales de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí.

3.2.2 Difracción de rayos X (XRD)

La difracción de rayos-X (X-Ray Diffraction, XRD) es una de las técnicas de caracterización más efectivas y versátiles para para la determinación de la estructura cristalina de materiales por medio de un difractómetro (Ruiz-Peralta, 2012).

El equipo utilizado para la caracterización de difracción de rayos X (DRX) fue un difractómetro Rigaku Ultima IV con un módulo de película fina (radiación Cu K α λ = 0.15418 nm, 40kV, 44mA y paso de ángulo de 0,02°) en la configuración Bragg-Brentano.

Para la determinación del tamaño de cristal y la comparación con el estándar patrón se analizaron los difractogramas en el software Match! 3.3. Para determinar el tamaño de cristal se utilizó la fórmula de Scherrer de acuerdo con la Ecuación 3.9.

$$\text{Tamaño de cristal (D)} = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (3.9)$$

Dónde:

D [nm]= Tamaño de cristal

K[-]= Factor de forma 0.9

λ [nm] = Longitud de onda de la radiación de rayos X Cu α ($\lambda = 0.15418$ nm)

β = Intensidad máxima de la mitad de la anchura total (FWHM)

θ = Angulo de Bragg's

Diferentes factores son los que determina las características del cristal, como el ensanchamiento del pico, la densidad de dislocación (δ), las constantes de la red (los valores de a y c), la distancia interplanar (d), el volumen de celda unitaria (V), la densidad (ρ), el número de celdas unitarias en una partícula (n) y esfuerzo (ϵ) (Manikandana *et al.*, 2021) estos factores fueron determinados por las ecuaciones (3.10-3.16).

$$\text{Densidad de dislocación } (\delta) = \frac{1}{D^2} \quad (3.10)$$

$$\text{Distancia interplanar } \frac{1}{d^2_{(hkl)}} = \left(\frac{h^2 + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad (3.11)$$

$$\text{Volumen } (V) = a^2 c \quad (3.12)$$

$$\text{Densidad } (\rho) = \frac{nM}{NV} \quad (3.13)$$

$$\text{Numero de unidad de celdas en una partícula } (n) = \frac{4}{3\pi \left(\frac{D}{2v} \right)} \quad (3.14)$$

$$\text{Esfuerzo } (\epsilon) = \frac{\beta_{hkl}}{4 \tan \theta} \quad (3.15)$$

$$\text{Specific Surface Area } (SSA) = \frac{6000}{Dp} \quad (3.16)$$

Donde:

SSA [$\text{m}^2 \text{g}^{-1}$] = Es el área de superficie específica

M [g mol^{-1}] = Es el peso molecular

V [\AA^3] = Es el volumen de celda unitaria N [mol^{-1}] = Es el número de Avogadro

ρ [g cm^{-3}] = Es la densidad del catalizador

3.2.3 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

La técnica de Microscopía Electrónica de Barrido (Scanning Electron Microscopy, SEM) brinda información detallada sobre la estructura, tamaño de partícula y forma de una muestra (Carbajo-Olleros, 2013).

Para observar la morfología se tomaron imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) con el equipo INSTRUMENT JSM-6490, con un voltaje de 20 kV y un número de aumentos de 20 000x, los resultados se analizaron en el software ImageJ para determinar la morfología y el diámetro aproximado de la nanopartícula.

2.2.4 Determinación band-gap por espectroscopia UV-Vis

Para la determinación del band gap fue necesario realizar un análisis óptico; se diluyeron 50 mg de cada uno de los catalizadores en 100 mL de agua destilada durante 10 min de agitación constante; las diluciones de cada uno de los catalizadores se midieron en modo absorbancia, con una resolución de 0.05 nm con barridos en el rango de longitudes de onda entre 200 y 500 nm utilizando un espectrofotómetro ultravioleta-visible (UV-Vis) GENESYS 10S Thermo Scientific.

La energía de bandgap de estos nanomateriales sintetizados (ZnO y Pt-ZnO) se determinó mediante la ecuación de Kubelka-Munk (17) por el método Tauc Plot trazando $(\alpha h\nu)^n$ frente a $h\nu$ y extrapolando las partes lineales de las curvas (Dianat, 20128).

$$(\alpha h\nu) \beta (h\nu - E_g)^n \quad (3.18)$$

Donde:

E_g (eV) = Es el Band gap del semiconductor

h (J s) = Es la Constante de Planck

ν (s⁻¹) = Es la frecuencia de la luz

β (-) = Es la constante de absorción

n (-)= Es un índice con diferentes valores (1/2 para permitido directo, 2 para permitido indirecto, 3/2 para prohibido directo y 3 para prohibido indirecto)

α (-)= Es el coeficiente de absorción (definido por la ley de Beer-Lambert) como Ecuación (3.19)

$$\alpha = ([2,303 \times \text{Abs}]/d) \quad (3.19)$$

Donde:

d (nm)= Es el espesor de la muestra

Abs (-)= Es la absorbancia.

3.3 Diseño y construcción del fotorreactor de lecho fluidizado

Se realizó el diseño y la construcción del reactor fotocatalítico de lecho fluidizado para la degradación de piridina en medio sintético, en la Figura 3.6 se observa el Diagrama del diseño del reactor fotocatalítico de lecho fluidizado.

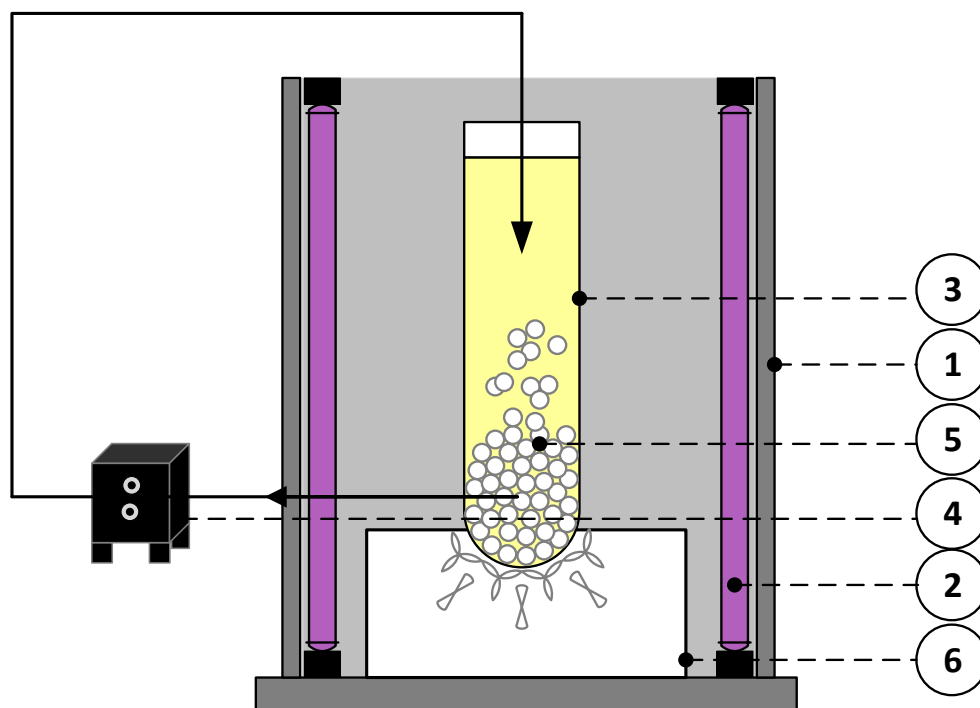


Figura 3.6 Diagrama del reactor fotocatalítico de lecho fluidizado vista transversal: (1) Cuerpo del reactor, (2) Lámparas UV, (3) Celda del reactor, (4) Bomba de recirculación, (5) Lecho de catalizador, (6) Ventilador.

El reactor de lecho fluidizado está constituido por una celda de vidrio de borosilicato de 5 cm de diámetro y 50 cm de largo con un volumen efectivo de 900 mL, el cuerpo exterior del reactor es de acero inoxidable el cual es resistente a ambientes corrosivos; sus medidas de diámetro son 31 cm y de largo 56 cm, el lecho del reactor estará conformado por el catalizador óxido de zinc dopado con nanopartículas de platino y soportado en alúmina Pt- ZnO/ Al₂O₃. Se colocó un ventilador para mantener la carga del reactor a temperatura ambiente con la finalidad de no de afectar el proceso fotocatalítico. Dentro de la carcasa del reactor se colocaron dos lámparas UV con longitud de onda (λ) de 365 nm y 15 watts de potencia, de igual manera se colocó una bomba de recirculación para hacer circular la solución a contracorriente a través del sistema en la en la Tabla 3.2 se resumen las partes que constituyen al reactor.

Tabla 3. 2 Partes que conforman el reactor

Partes del reactor	Características
1) Cuerpo del reactor	De Acero inoxidable, Altura 56 cm y Diámetro 31 cm.
2) 2 lámparas UV	$\lambda = 365$ nm y 15 watts de potencia.
3) Celda del reactor	Vidrio borosilicato, Altura 50 cm y Diámetro 5 cm.
4) Bomba de recirculación	Para hacer circular la solución (contracorriente) a través del sistema.
5) Lecho de catalizador	Perlas de Pt- ZnO/ Al ₂ O ₃
6) Ventilador	Marca Mayware, para disipar el calor de la lampara.

3.4 Corridas de degradación de piridina

3.4.1 Experimento fotocatalítico

Se realizaron las corridas de remoción de piridina en medio sintético utilizando un reactor fotocatalítico de lecho fluidizado. La reacción se realizó durante 4 horas continuas en flujo batch tomando muestra cada media hora para analizar los siguientes parámetros:

- Concentración de piridina (mg/L), usando espectrometro UV-VIS VE- 5100UV VELAB.
- pH con un potenciómetro marca Hanna Instruments pH/ORP Meter modelo HI 2211 y temperatura.

- Temperatura (°C), con un termómetro de vidrio.

Las condiciones de operación bajo las cuales se llevaron las corridas experimentales fueron las siguientes: Concentración de piridina (20 ppm, 160 ppm y 300 ppm), cantidad del catalizador (20, 60 y 100 g) y pH de (4, 7 y 10) para evaluar el porcentaje de remoción de piridina (ppm). En la Tabla 3.3 se muestran los experimentos que se llevaron a cabo con las diferentes condiciones en las que se llevo a cabo cada una de las corridas de remoción.

Experimento	Variables independientes de los experimentos		
	pH	Concentración	Cantidad del catalizador
	(-)	(ppm)	(g)
1	4	160	20
2	4	20	60
3	7	160	60
4	7	20	20
5	4	160	100
6	7	160	60
7	10	160	100
8	4	300	60
9	10	160	20
10	7	20	100
11	10	20	60
12	7	300	100
13	7	160	60
14	7	300	20
15	10	300	60

Estas condiciones se realizaron con la finalidad de emular las concentraciones de las aguas residuales provenientes de industrias que fabrican piridina y sus derivados (Zalat et al., 2013).

CAPÍTULO 3

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Síntesis del catalizador

Se llevó a cabo la síntesis del catalizador óxido de zinc dopado con nanopartículas de platino y soportado en alúmina Pt-ZnO/Al₂O₃, en los siguientes apartados se muestra los resultados de cada uno de los pasos que se siguió para obtener el catalizador utilizando diferentes precursores.

4.1.1 Síntesis del catalizador ZnO

Se realizó la primera síntesis del semiconductor ZnO mediante la técnica de precipitación directa utilizando como primer precursor el nitrato de zinc hexahidratado (Zn (NO₃)₂·6H₂O) y como agente precipitante hidróxido de potasio (KOH), de acuerdo a la metodología presentada en el capítulo 3 se utilizaron 250 mL para ambas disoluciones precursoras obteniendo como resultado 3.7 g de óxido de zinc (ZnO) el cual se muestra en la Figura 4.1, posteriormente se almacenó en un recipiente sellado para su posterior utilización.



Figura 4.9 Semiconductor óxido de zinc (ZnO) utilizando como precursores nitrato de zinc hexahidratado (Zn (NO₃)₂·6H₂O) e hidróxido de potasio (KOH)

Se realizó la segunda síntesis del semiconductor ZnO utilizando la técnica de precipitación directa, como primer precursor el nitrato de zinc hexahidratado ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) y como agente precipitante hidróxido de sodio (NaOH), de acuerdo a dicha metodología se utilizaron 250 mL para ambas disoluciones precursoras obteniendo como resultado 3.4 g de óxido de zinc (ZnO) el cual se muestra en la Figura 4.2, posteriormente se almacenó en un recipiente sellado para doparlo con las nanopartículas de platino.



Figura 4.10 Semiconductor óxido de zinc (ZnO) utilizando como precursores nitrato de zinc hexahidratado ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) e hidróxido de sodio (NaOH)

4.1.2 Síntesis del catalizador Pt-ZnO

Para realizar el dopado de ambos semiconductores obtenidos con nanopartículas de platino se utilizó la técnica de impregnación incipiente explicada en el capítulo 3, en la Figura 4.3 se observa el resultado de la síntesis del catalizador Pt-ZnO obtenido con ZnO a base de los precursores nitrato de zinc hexahidratado ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) e hidróxido de potasio (KOH).

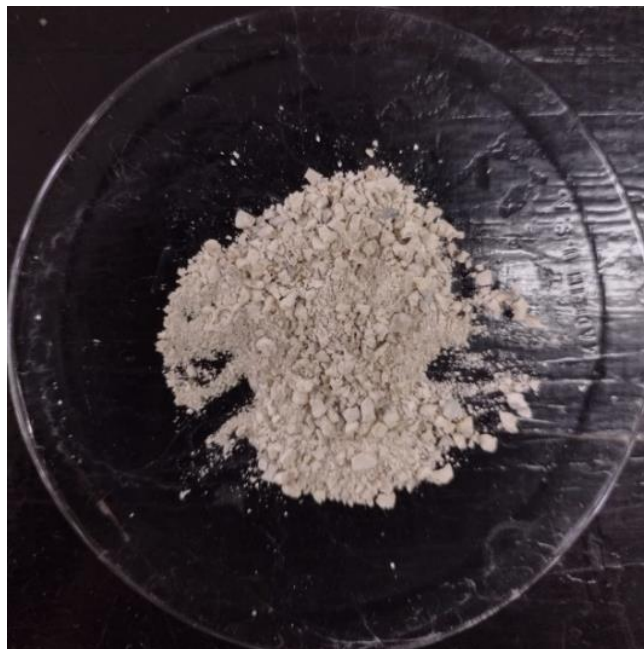


Figura 4.11 Catalizador Pt-ZnO a base de nitrato de zinc hexahidratado ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) e hidróxido de potasio (KOH)

En la Figura 4.4 se observa el resultado de la síntesis del catalizador Pt-ZnO obtenido con ZnO a base de los precursores nitrato de zinc hexahidratado ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) e hidróxido de sodio (NaOH).

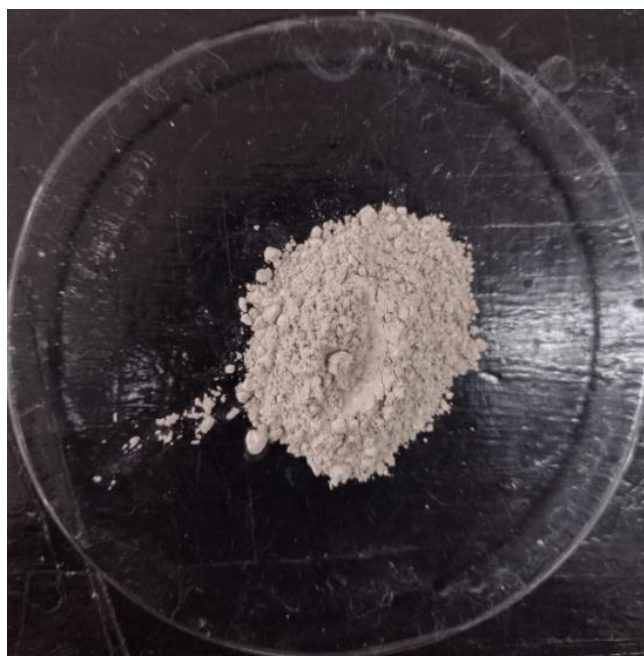


Figura 4.12 Catalizador Pt-ZnO a base de nitrato de zinc hexahidratado ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) e hidróxido de sodio (NaOH)

4.1.3 Síntesis del catalizador Pt-ZnO/ Al₂O₃

Se llevó a cabo el soporte de los dos catalizadores obtenidos a base de diferentes precursores (Pt-ZnO) en alúmina (Al₂O₃) mediante la técnica de impregnación húmeda,

En la Figura 4.5 se observan los dos catalizadores soportados en perlas de alúmina utilizando Pt-ZnO a base de los precursores NaOH y KOH.



Figura 4.13 Catalizador obtenido Pt-ZnO/ Al₂O₃ a) Precursor KOH, b) Precursor NaOH

Las perlas en promedio tienen un diámetro de 4 mm, todas las muestras se caracterizaron con la finalidad de evaluar si cumple con las características en cuanto a tamaño, morfología, composición y determinar cuál es el precursor más adecuado para la síntesis de Pt-ZnO/ Al₂O₃.

4.2 Caracterización fisicoquímica del catalizador Pt-ZnO/Al₂O₃

En este apartado se muestran los resultados de la caracterización morfológica, estructural y óptica del catalizador Pt-ZnO/ Al₂O₃ a base de dos tipos de agentes precipitantes: Hidróxido de sodio e Hidróxido de potasio. Se realizaron los análisis: Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR), Difracción de Rayos X (XRD), Microscopia Electrónica de Barrido (SEM) y finalmente la determinación del ancho de banda del catalizador dopado por espectroscopia UV-Vis. Para enriquecer la investigación cada caracterización se subdividirá en dos partes dependiendo del precursor utilizado para cada síntesis.

4.2.1 Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)

La espectroscopia FTIR se utilizó para evaluar si la síntesis de Pt-ZnO/Al₂O₃ se realizó de manera correcta y los componentes de las nanopartículas de Pt-ZnO se encuentran presentes.

La figura 4.6 muestra la superposición de espectros del óxido de zinc (ZnO) utilizando dos agentes precipitantes diferentes el hidróxido de sodio (KOH) y el hidróxido de sodio (NaOH).

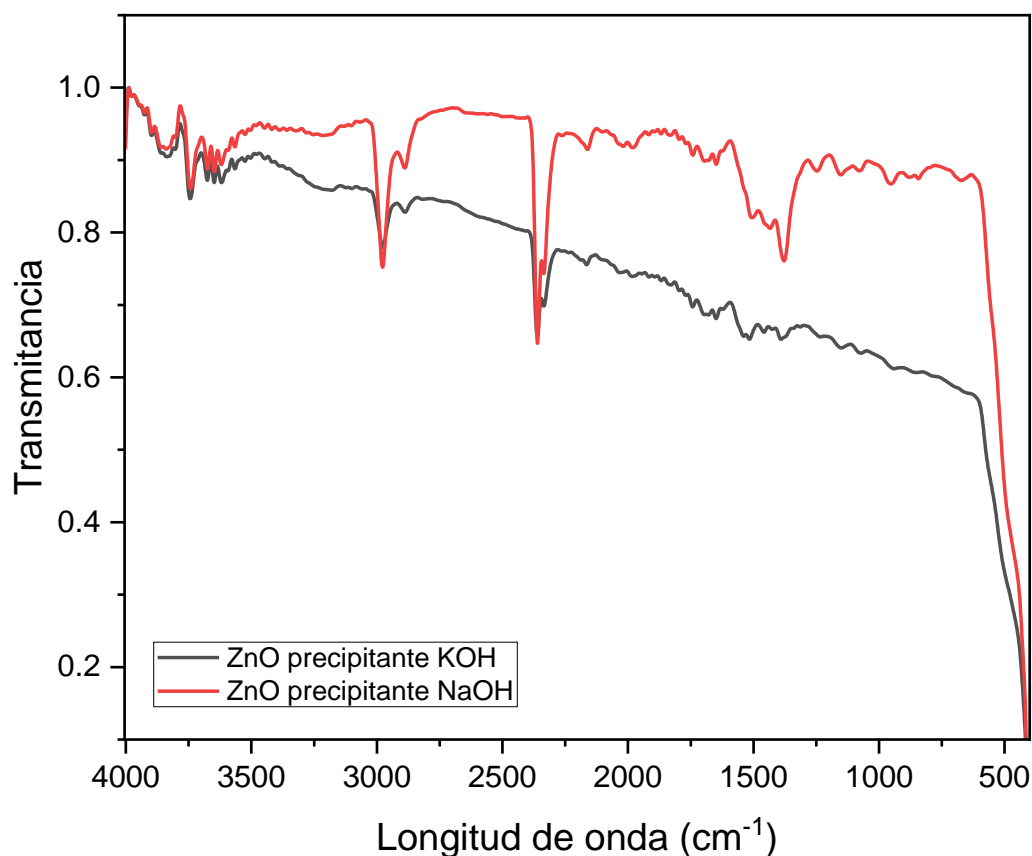


Figura 4.14 FTIR de la síntesis ZnO con precipitante KOH y NaOH

En dicha figura se puede observar que la banda de absorción a 1385 cm^{-1} está presente en síntesis con el agente precipitante hidróxido de potasio, la formación del óxido se produce por la descomposición térmica del KOH a la temperatura de $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ esta banda puede atribuirse al enlace entre el potasio y el oxígeno (Santos & Cestari, 2014).

También se observaron bandas débiles en 1385 cm^{-1} para el ZnO con agente precipitante NaOH a diferencia del agente precipitante KOH, esto puede deberse a las vibraciones de los enlaces Zn-O, las bandas en 1050 cm^{-1} - 700 cm^{-1} se deben a los enlaces Zn-O (Zafar *et al.*, 2018).

Las bandas débiles que se observa a partir de 660 cm^{-1} a los 400 cm^{-1} es debido a vibraciones de las nanopartículas de Zn-O, siendo más pronunciada la banda del ZnO sintetizado con NaOH. Las bandas 2900 cm^{-1} y 2854 cm^{-1} al menos una corresponde alcanos. La última banda entre los 3800 cm^{-1} a 3200 cm^{-1} a se debe a la vibración de tensión del enlace O-H del H_2O inducida por la humedad, la forma del espectro está relacionada con la humedad de la muestra (Aquino *et al.*, 2018), los picos que surgen entre 3500 - 3200 cm^{-1} correspondientes a los grupos O-H podrían estar coordinados con los iones de zinc.

En la Figura 4.7 se puede observar la superposición de espectros del óxido de zinc dopado con nano partículas de platino (Pt-ZnO) utilizando dos agentes precipitantes diferentes el hidróxido de sodio (KOH) y el hidróxido de sodio (NaOH).

Las bandas aproximadas a 604 cm^{-1} indican el estiramiento del enlace Zn-O. La absorción a 874 cm^{-1} es debida a la formación de una coordinación tetraédrica del Zn. (González- Vera *et al.*, 2017).

En ambos espectros se puede observar las bandas prominentes en 1000 - 1200 cm^{-1} las cuales corresponden a Pt-ZnO (Cheng *et al.*, 2018).

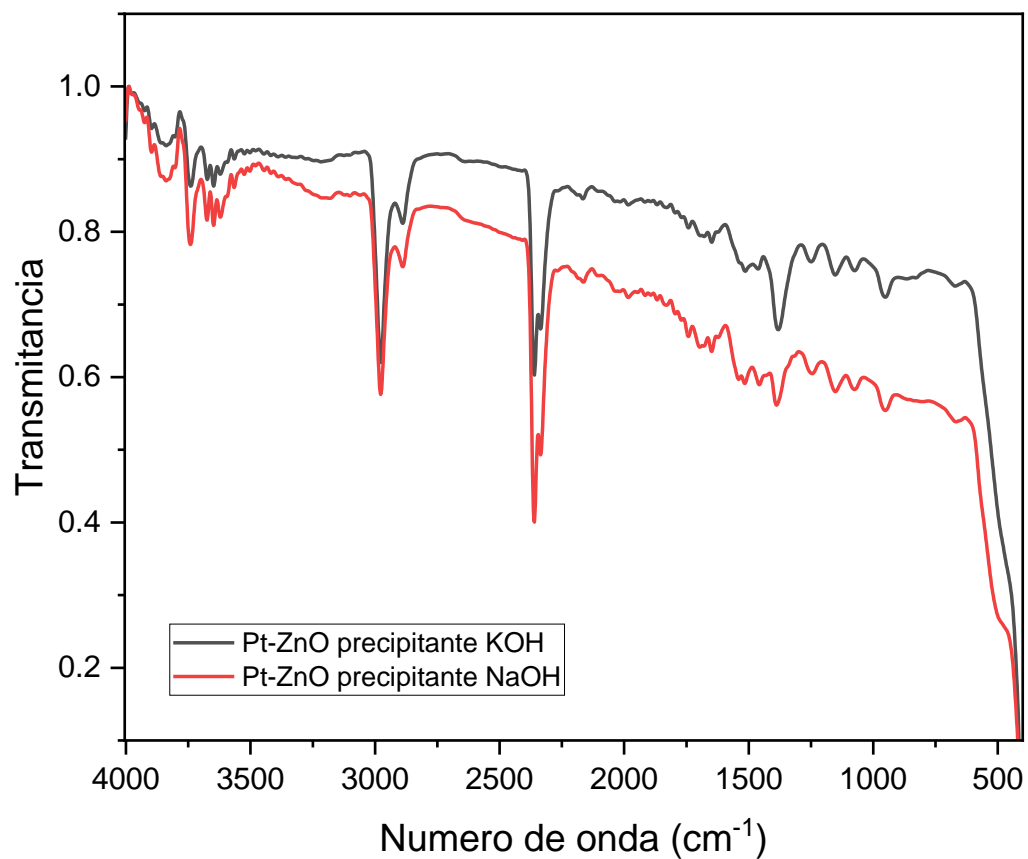


Figura 4.15 FTIR de la síntesis Pt-ZnO con precipitante KOH y NaOH

En la Figura 4.8 se presenta la superposición de espectros del óxido de zinc dopado con nano partículas de platino y soportado en alúmina (Pt-ZnO/Al₂O₃) utilizando dos agentes precipitantes diferentes el hidróxido de sodio (KOH) y el hidróxido de sodio (NaOH).

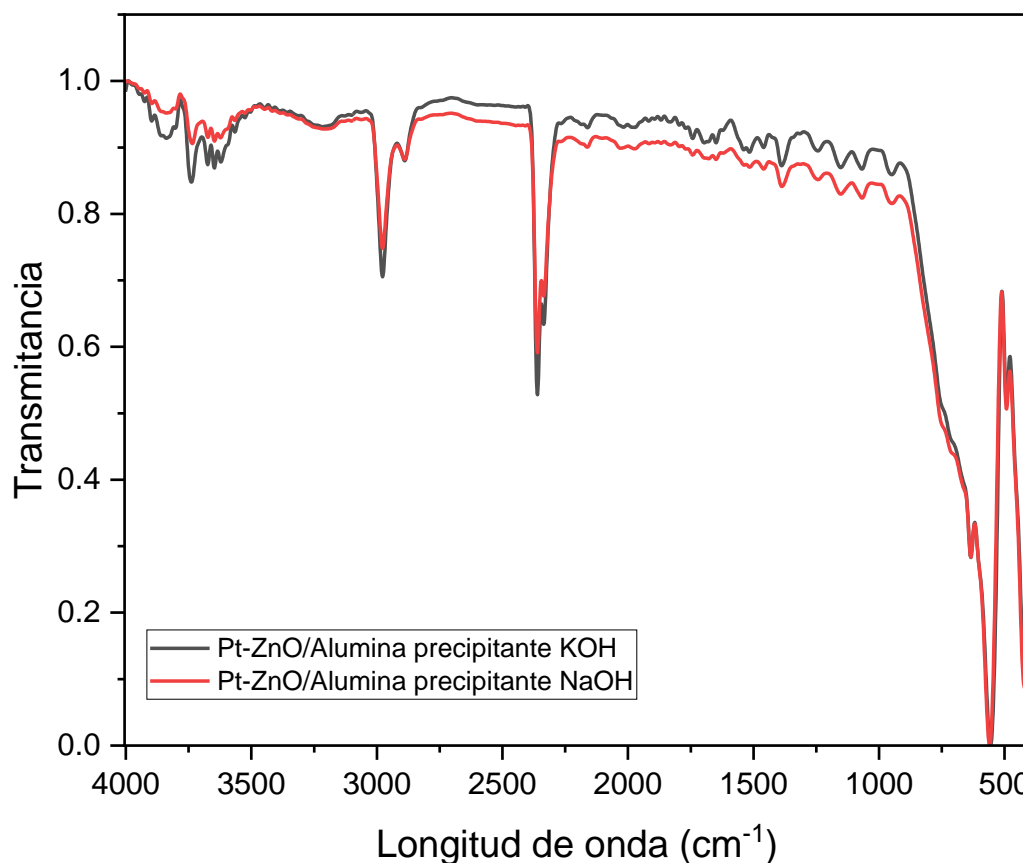


Figura 4.16 FTIR de la síntesis Pt-ZnO/Al₂O₃ con precipitante KOH y NaOH

En lo que respecta a la alúmina (Al₂O₃), se observan enlaces Al-O del Al₂O₃ las cuales se encuentran entre 554cm⁻¹ y 456 cm⁻¹, en ambos catalizadores con distintos precursores la intensidad de los espectros es la misma (González- Vera *et al.*, 2017).

Alrededor de los 1400 cm⁻¹ se puede observar una banda atribuida a la molécula tetraédrica amonio (NH₄), por lo cual, se infiere que la muestra contiene sales de amonio generadas como subproducto durante la síntesis. La débil banda de flexión O-H característica de este hidróxido se presenta frecuentemente a 1160 cm⁻¹ pero puede traslaparse con la banda de tensión Al=O, por lo que solamente se observa una banda entre 1080 y 1190 cm⁻¹. La banda de la flexión Al=O se muestra con la misma intensidad para ambos espectros en aproximadamente 1000 cm⁻¹ (Perera *et al.*, 2014).

En ambos espectros se puede observar una banda amplia e intensa desde 3800 cm^{-1} hasta 2800 cm^{-1} características del agua presente en grandes cantidades en la muestra y que están asociadas al movimiento de tensión O-H y flexión H-O-H, respectivamente (Ishikawa *et al.*, 2006).

4.2.2 Difracción de rayos X (XRD)

4.2.2.1 ZnO agente precipitante KOH

Se analizaron las nanopartículas de ZnO utilizando como agente precipitante KOH, los resultados y el patrón obtenido de acuerdo con el Crystallography Open Database (COD) se observan en la Figura 2. Los picos más altos se encuentran en 31.75 (1 0 0), 34.41 (0 0 2), 36.23 (1 0 1), 47.51 (0 1 2), 56.57 (1 1 0), 62.81 (0 1 3), 66.35 (2 0 0), 67.91(1 1 2), 69.05 (2 0 1), 72.55 (0 0 4), 76.91 (2 0 2) demostrando la formación de la estructura cristalina hexagonal, el valor de los picos máximos coincide con el estándar COD-2300450. se utilizó la fórmula de Scherrer para calcular el tamaño del cristalito, los resultados se presentan en la Tabla 4.1.

Tabla 4.1 Parámetros cristalográficos de la caracterización de DRX para ZnO con agente precipitante KOH

	2 θ	θ	(hkl)	FWHM	FWHM	Tamaño de cristal	Densidad de dislocación	Tensión	Tamaño cristal promedio	Desviación tamaño de cristal
	(°)	(rad)		β (°)	β (rad)	D (nm)	δ	ϵ	D (nm)	D(nm)
1	31.75	0.27707	(1 0 0)	0.2	0.00349	41.32863	0.00059	0.00307	53.17822	15.99985
2	34.41	0.30028	(0 0 2)	0.2	0.00349	41.61453	0.00058	0.00282		
3	36.23	0.31617	(1 0 1)	0.2	0.00349	41.82549	0.00057	0.00267		
4	47.51	0.41460	(0 1 2)	0.16	0.00279	54.29014	0.00034	0.00159		
5	56.57	0.49367	(1 1 0)	0.2	0.00349	45.14231	0.00049	0.00162		
6	62.81	0.54812	(0 1 3)	0.16	0.00279	58.21930	0.00030	0.00114		
7	66.35	0.57901	(2 0 0)	0.24	0.00419	39.57809	0.00064	0.00160		
8	67.91	0.59263	(1 1 2)	0.2	0.00349	47.92467	0.00044	0.00130		
9	69.05	0.60257	(2 0 1)	0.2	0.00349	48.25027	0.00043	0.00127		
10	72.55	0.63312	(0 0 4)	0.12	0.00209	82.18194	0.00015	0.00071		
11	76.91	0.67117	(2 0 2)	0.12	0.00209	84.60509	0.00014	0.00066		

El tamaño promedio de los cristales obtenidos es de 53.17822 nm. El tamaño de cristal más pequeño se encuentra en el plano (2 0 2) debido a la presencia de un pico de baja intensidad y anchura. Se observa que el tamaño del cristalito depende de varios factores como la intensidad, el ensanchamiento del pico, la nitidez, la densidad de dislocación y la deformación.

La densidad de dislocación se debe a la irregularidad o a las grietas en la estructura cristalina. El aumento de la densidad de dislocaciones incrementa la deformación, lo que a su vez disminuye el tamaño de los cristalitos. Los resultados confirman que el tamaño está directamente relacionado con la deformación y la densidad de dislocación. El desplazamiento de los picos o el ensanchamiento de estos dependen de la deformación presente en los materiales (Manikandan *et al.*, 2021). El resultado infiere que los cristalitos disminuyen su tamaño a medida que aumenta la deformación hasta 0.00064.

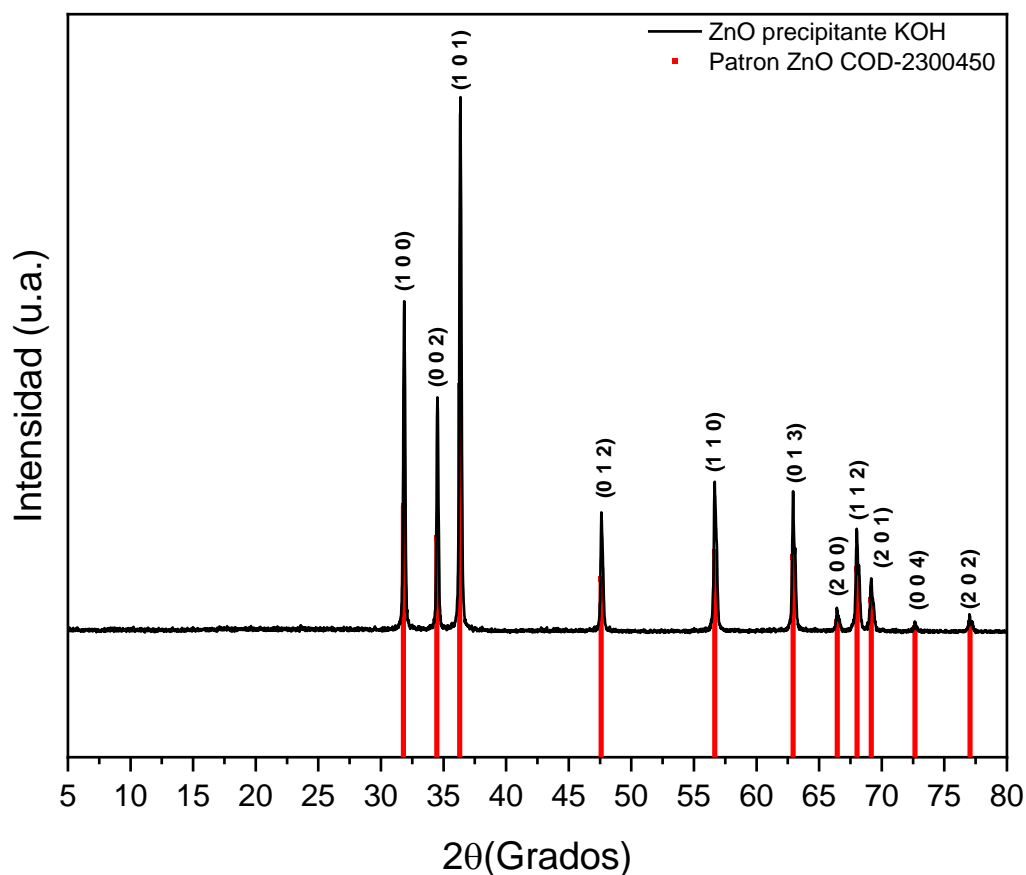


Figura 4.9 DRX de la síntesis de ZnO con agente precipitante KOH

4.2.2.2 ZnO agente precipitante NaOH

Los resultados de la caracterización y el patrón obtenido de acuerdo con el Crystallography Open Database (COD) se observan en la Figura 4.10. Los picos más altos se encuentran en 31.8 (1 0 0), 34.46 (0 0 2), 36.28 (1 0 1), 47.6 (0 1 2), 56.66 (1 1 0), 62.92 (0 1 3), 66.44 (2 0 0), 68.02 (1 1 2), 69.14 (2 0 1), 72.66 (0 0 4), 77.04 (2 0 2) en donde se presenta la estructura cristalina hexagonal, el valor de los picos máximos coincide con el estándar COD-2300450 para el ZnO, se utilizó la fórmula de Scherrer para calcular el tamaño del cristalito, Tabla 4.2.

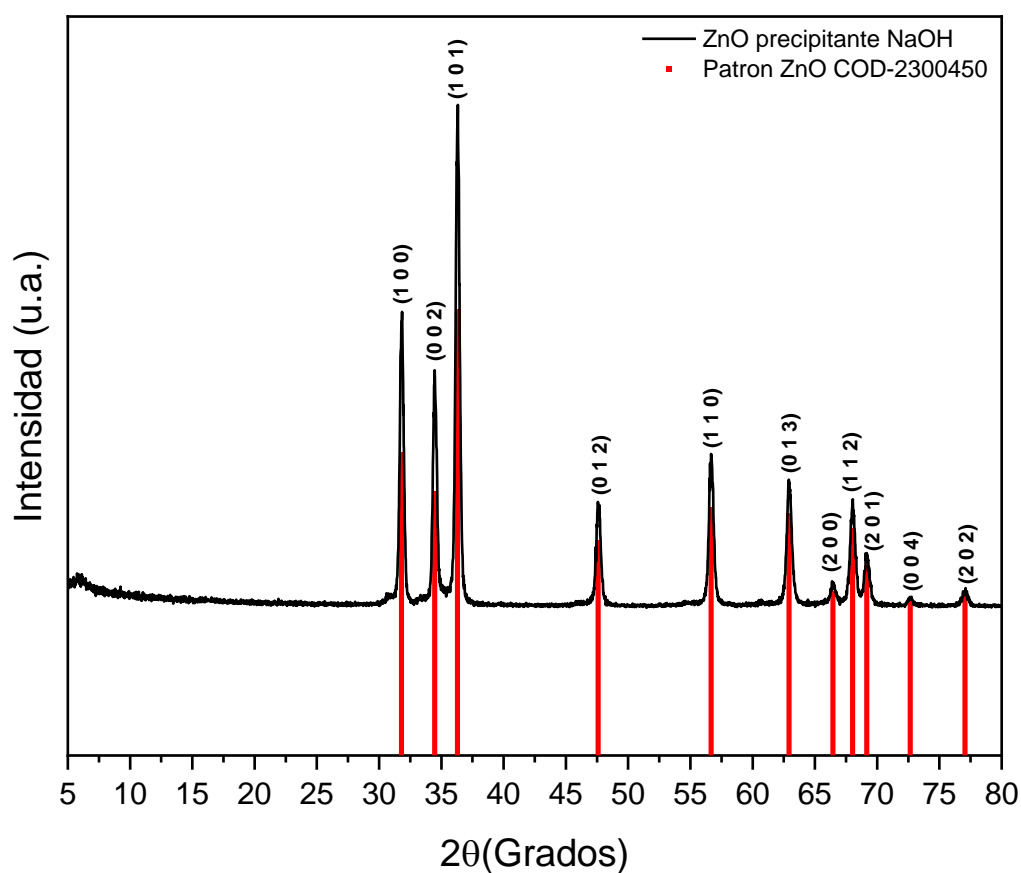


Figura 4.10 DRX de la síntesis de ZnO con agente precipitante NaOH

El tamaño de los cristales obtenidos es de 23.63634 nm con una desviación de 4.48157. El tamaño de cristal más pequeño se encuentra en el plano (0 1 3) debido a la presencia de un pico de baja intensidad, a la densidad de dislocación y a la deformación.

Los resultados del tamaño de cristal obtenidos con agente precipitante NaOH son menores que los obtenidos con el agente precipitante KOH, a menor tamaño de cristal el poder fotocatalítico del catalizador aumenta, por lo cual el semiconductor ZnO con agente precipitante NaOH podría tener mejores resultados al tener un cristal más pequeño.

En la Tabla 4.2 se observa que el tamaño del cristal está directamente relacionado con la deformación y la densidad de dislocación. El desplazamiento de los picos o el ensanchamiento de estos dependen de la deformación presente en los materiales. Los resultados muestran que el tamaño de los cristallitos disminuye a medida que aumenta la deformación hasta 0.00265.

Tabla 4.2. Parámetros cristalográficos de la caracterización de DRX para ZnO con agente precipitante NaOH

	2 Θ	Θ	(hkl)	FWHM	FWHM	Tamaño de cristal	Densidad de dislocación	Tensión	Tamaño cristal promedio	Desviación tamaño de cristal
	(°)	(rad)		β (°)	β (rad)	D (nm)	δ	ϵ	D (nm)	D(nm)
1	31.8	0.27751	(1 0 0)	0.36	0.00628	22.96320	0.00190	0.00551	23.63634	4.48157
2	34.46	0.30072	(0 0 2)	0.32	0.00559	26.01260	0.00148	0.00450		
3	36.28	0.31660	(1 0 1)	0.36	0.00628	23.23970	0.00185	0.00479		
4	47.6	0.41539	(0 1 2)	0.4	0.00698	21.72357	0.00212	0.00396		
5	56.66	0.49445	(1 1 0)	0.4	0.00698	22.58071	0.00196	0.00324		
6	62.92	0.54908	(0 1 3)	0.48	0.00838	19.41782	0.00265	0.00342		
7	66.44	0.57980	(2 0 0)	0.44	0.00768	21.59915	0.00214	0.00293		
8	68.02	0.59359	(1 1 2)	0.44	0.00768	21.79804	0.00210	0.00285		
9	69.14	0.60336	(2 0 1)	0.44	0.00768	21.94380	0.00208	0.00279		
10	72.66	0.63408	(0 0 4)	0.44	0.00768	22.42907	0.00199	0.00261		
11	77.04	0.67230	(2 0 2)	0.28	0.00489	36.29204	0.00076	0.00153		

4.2.2.3 Pt-ZnO agente precipitante KOH

Se analizaron las nanopartículas de Pt-ZnO, los resultados y el patrón obtenido de acuerdo al Crystallography Open Database (COD) se observan en la Figura 4. Los picos más altos se encuentran en 31.76 (1 0 0), 34.42 (0 0 2), 36.25 (1 0 1), 47.53 (0 1 2), 56.58 (1 1 0), 56.93 (1 0 -1), 62.84 (0 1 3), 66.35 (2 0 0), 67.92(1 1 2), 69.06 (2 0 1), 72.54 (0 0 4), 76.93 (2 0 2) los cuales muestran claramente la presencia de la estructura cristalina hexagonal, el valor de los picos máximos coincide con el estándar COD-2300450 para el ZnO, el platino se observa

claramente en el pico (1 0 -1) de acuerdo con el estándar COD-1001824. Se utilizó la fórmula de Scherrer para calcular el tamaño del cristalito, los resultados se muestran en la Tabla 4.3.

El tamaño promedio de los cristales obtenidos es de 57.21340 nm con una desviación de 3.96624, se observa un aumento en tamaño de cristal en comparación con el ZnO sin dopar debido a la adición del compuesto metálico. El tamaño de cristal más pequeño se encuentra en el plano (1 0 0) debido a la presencia de un pico de alta intensidad y menor desplazamiento, el mayor tamaño de cristal se encuentra en el plano (2 0 2) debido a su anchura y a una densidad de dislocación menor en comparación con los otros planos.

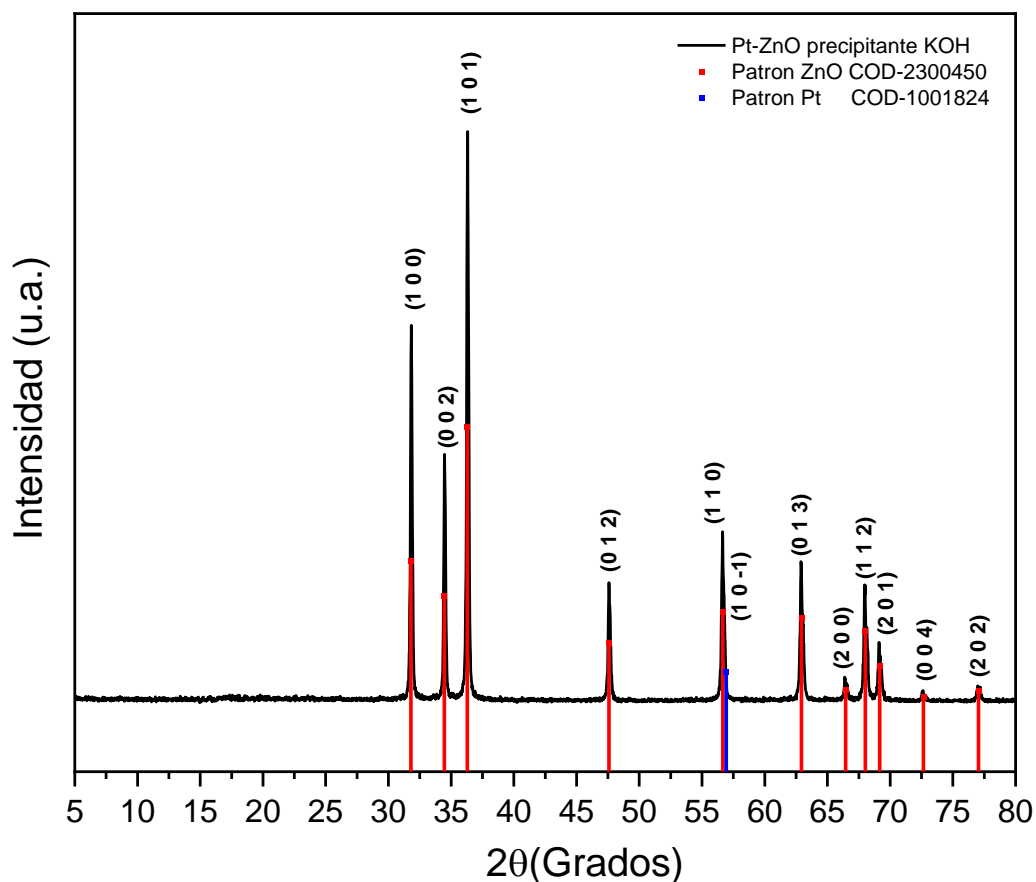


Figura 4.11 DRX de la síntesis de Pt-ZnO con agente precipitante KOH

La Tabla 4.3 muestra que los resultados del tamaño de cristalito están directamente relacionados con la deformación y la densidad de dislocación. El desplazamiento de los picos depende de la deformación presente en el material dopado. El tamaño de los cristalitos obtenidos disminuye a medida que aumenta la deformación máxima alcanzada de 0.00037.

Tabla 4.3 Parámetros cristalográficos de la caracterización de DRX para Pt-ZnO con agente precipitante KOH

	2 θ	θ	(hkl)	FWHM	FWHM	Tamaño de cristal	Densidad de dislocación	Tensión	Tamaño cristal promedio	Desviación tamaño de cristal
	(°)	(rad)		β (°)	β (rad)	D (nm)	δ	ϵ	D (nm)	D(nm)
1	31.76	0.27716	(1 0 0)	0.1599	0.00279	51.69438	0.00037	0.00245	57.21340	3.96624
2	34.42	0.30037	(0 0 2)	0.1599	0.00279	52.05210	0.00037	0.00225		
3	36.25	0.31634	(1 0 1)	0.1599	0.00279	52.31755	0.00037	0.00213		
4	47.53	0.41478	(0 1 2)	0.1599	0.00279	54.32827	0.00034	0.00158		
5	56.58	0.49375	(1 1 0)	0.1599	0.00279	56.46583	0.00031	0.00130		
6	56.93	0.49681	(1 0 -1)	0.1599	0.00279	56.55907	0.00031	0.00129		
7	62.84	0.54838	(0 1 3)	0.1599	0.00279	58.26502	0.00029	0.00114		
8	66.35	0.57901	(2 0 0)	0.1599	0.00279	59.40426	0.00028	0.00107		
9	67.92	0.59271	(1 1 2)	0.1599	0.00279	59.94682	0.00028	0.00104		
10	69.06	0.60266	(2 0 1)	0.1599	0.00279	60.35418	0.00027	0.00101		
11	72.54	0.63303	(0 0 4)	0.1599	0.00279	61.67105	0.00026	0.00095		
12	76.93	0.67134	(2 0 2)	0.1599	0.00279	63.50230	0.00025	0.00088		

4.2.2.4 ZnO agente precipitante NaOH

Los resultados del dopamiento de las nanopartículas de Pt-ZnO y los patrones obtenidos de acuerdo al Crystallography Open Database (COD) se observan en la Figura 5. Los picos más altos se encuentran en 31.8 (1 0 0), 34.46 (0 0 2), 36.28 (1 0 1), 47.6 (0 1 2), 56.66 (1 1 0), 62.92 (0 1 3), 66.39 (0 2 0), 66.45 (2 0 0), 68.02(1 1 2), 69.14 (2 0 1), 72.66 (0 0 4), 77.04 (2 0 2) en donde se observa la presencia de la estructura cristalina hexagonal, el valor de los picos máximos coincide con el estándar COD-2300450 para el ZnO, el platino se observa claramente en el pico (0 2 0) de acuerdo con el estándar COD-1001825. Se utilizó la fórmula de Scherrer para calcular el tamaño del cristalito, los resultados se muestran en la Tabla 4.4.

El tamaño promedio de los cristales obtenidos es de 24.14238 nm con una desviación de 4.61861, en donde se observa un ligero aumento de tamaño de cristal en comparación con el ZnO sin dopar al adicionar el platino en el semiconductor.

Si comparamos el tamaño de cristal de los dos semiconductores dopados con platino podemos observar que el tamaño deseado se obtiene al sintetizar el semiconductor con el agente precipitante NaOH debido a que el catalizador presenta un menor tamaño en comparación con el semiconductor con precipitante KOH, ya que, al tener menor tamaño de cristal favorece el potencial fotocatalítico del catalizador. El tamaño de cristal más pequeño se encuentra en el plano (1 0 0) debido a la presencia de un pico de alta intensidad y menor desplazamiento, el mayor tamaño de cristal se encuentra en el plano (0 1 3) debido a su anchura, intensidad del pico y a una densidad de dislocación menor en comparación con los otros planos.

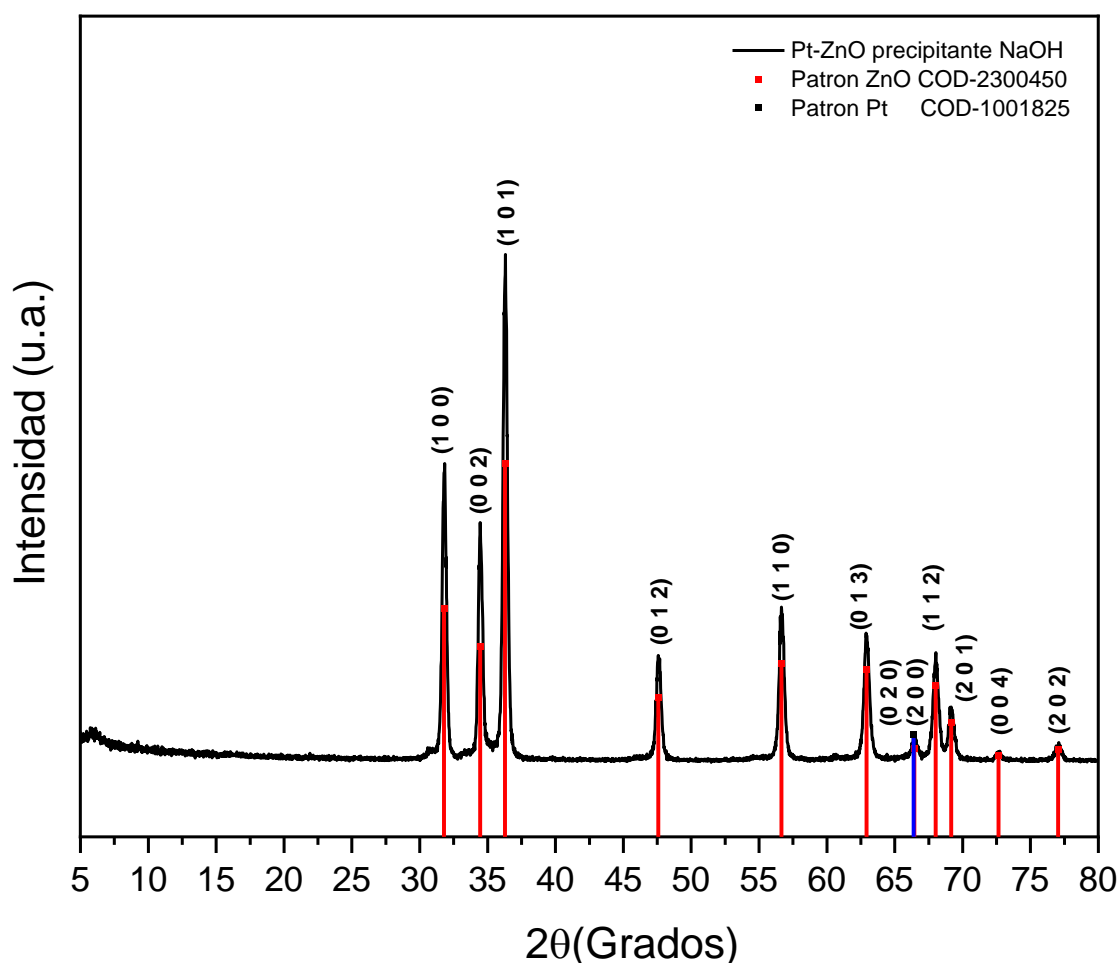


Figura 4.12 DRX de la síntesis de Pt-ZnO con agente precipitante NaOH

La Tabla 4.4 muestra que los resultados del tamaño de cristalito están directamente relacionados a la deformación y a la densidad de dislocación. El desplazamiento de los picos depende de la deformación presente en el material dopado. El tamaño de los cristalitos obtenidos disminuye a medida que aumenta la deformación máxima alcanzada que es de 0.00265.

Tabla 4.4 Parámetros cristalográficos de la caracterización de DRX para Pt-ZnO con agente precipitante NaOH

	2 Θ	Θ	(hkl)	FWHM	FWHM	Tamaño de cristal D (nm)	Densidad de dislocación δ	Tensión ϵ	Tamaño cristal promedio D (nm)	Desviación tamaño de cristal D(nm)
	(°)	(rad)		β (°)	β (rad)					
1	31.8	0.27751	(1 0 0)	0.36	0.00628	22.96320	0.00190	0.00551	24.14238	4.61861
2	34.46	0.30072	(0 0 2)	0.32	0.00559	26.01260	0.00148	0.00450		
3	36.28	0.31660	(1 0 1)	0.36	0.00628	23.23970	0.00185	0.00479		
4	47.6	0.41539	(0 1 2)	0.4	0.00698	21.72357	0.00212	0.00396		
5	56.66	0.49445	(1 1 0)	0.4	0.00698	22.58071	0.00196	0.00324		
6	62.92	0.54908	(0 1 3)	0.48	0.00838	19.41782	0.00265	0.00342		
7	66.39	0.57936	(0 2 0)	0.3198	0.00558	29.70891	0.00113	0.00213		
8	66.44	0.57980	(2 0 0)	0.44	0.00768	21.59915	0.00214	0.00293		
9	68.02	0.59359	(1 1 2)	0.44	0.00768	21.79804	0.00210	0.00285		
10	69.14	0.60336	(2 0 1)	0.44	0.00768	21.94380	0.00208	0.00279		
11	72.66	0.63408	(0 0 4)	0.44	0.00768	22.42907	0.00199	0.00261		
12	77.04	0.67230	(2 0 2)	0.28	0.00489	36.29204	0.00076	0.00153		

4.2.2.5 Análisis estructural de la síntesis del catalizador

En este apartado se presentan y discuten los resultados obtenidos de la determinación de las características estructurales de los catalizadores sintetizados de ZnO.

El tamaño del cristalito depende de varios factores como el ensanchamiento del pico, la densidad de dislocación (δ), las constantes de red de red (a y c), la distancia interplanar (d), el volumen de la celda unitaria (V), la densidad (ρ), el número de células unitarias en una de células unitarias en una partícula (n), y la deformación (ϵ). Los valores calculados se presentan en la Tabla 4.5.

Tabla 4.5 Promedio calculado de parámetros estructurales de los diferentes materiales sintetizados

Parametros	Valores calculados			
Catalizador	ZnO con precipitante NaOH	ZnO con precipitante KOH	Pt-ZnO con precipitante NaOH	Pt- ZnO con precipitante KOH
Promedio del tamaño de cristal (D)	23.63±4.48 nm	53.17±15.99 nm	24.14 ± 4.61 nm	57.21±3.96 nm
Promedio de la densidad de dislocación (δ)	0.00191	0.00042	0.00185	0.00030
Constante de las celdas (Å)	a=3.2494 c=5.2024	a=3.2494 c=5.2024	a=3.2494 c=5.2024	a=3.2494 c=5.2024
Volumen de celda unitaria (V)	54.93 (Å) ³	54.93 (Å) ³	54.93 (Å) ³	54.93006251 (Å) ³
Densidad (ρ)	4.920 (g/cm ³)	4.920 (g/cm ³)	16.715 (g/cm ³)	16.715 (g/cm ³)
Área superficial específica (ASE)	51.60 m ² /g	22.93 m ² /g	14.86 m ² /g	6.27 m ² /g
Número de celdas unitarias en partícula (n)	6	6	6	6
Deformación (ϵ)	0.00346	0.00168	0.00336	0.00142

La densidad de dislocación se debe a la irregularidad o grietas en la estructura cristalina. El aumento de la densidad de dislocación aumenta la tensión, lo que a su vez disminuye el tamaño del cristalito (Manikandan *et al.*, 2021).

La Figura 4.131 y 4.14 indican la variación del tamaño del cristalito con la densidad de dislocación y la tensión presente en los materiales sintetizados con base a diferentes agentes precipitantes: Hidróxido de sodio e Hidróxido de potasio.

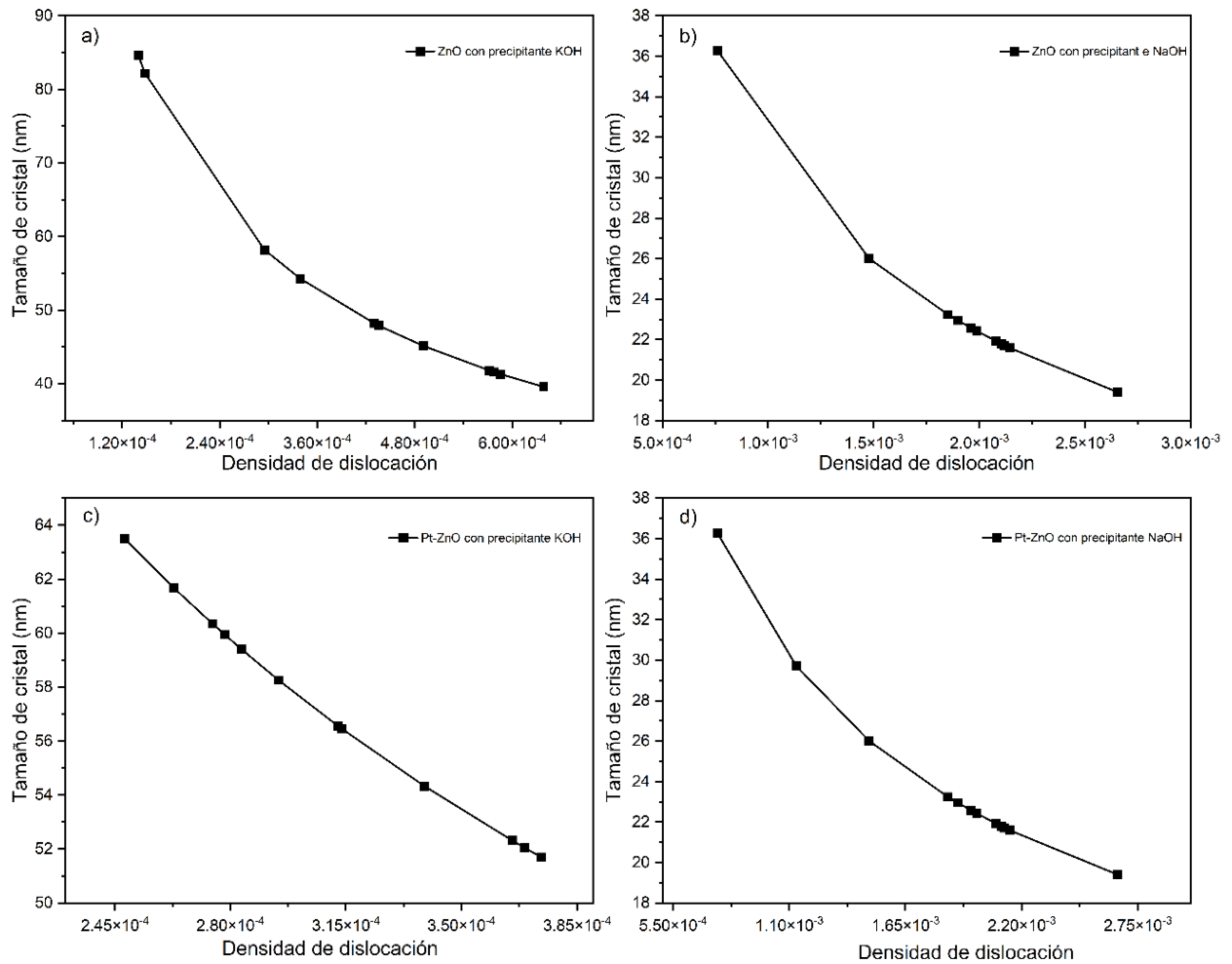


Figura 4.13 Variación del tamaño de cristal con la densidad de dislocación

Los resultados mostrados en las Figuras 1 y 2 confirma que el tamaño del cristalito está directamente relacionado con la deformación y la densidad de dislocación. El desplazamiento o ensanchamiento de los picos depende de la deformación presente en los materiales. El ensanchamiento de los picos se refiere a la deformación no homogénea lo cual a su vez reduce el tamaño del cristalito.

Las Figuras 2a', 2b', 2c' y 2d' muestran el ensanchamiento del pico inducido por la deformación en el tamaño del cristal. El resultado infiere que el tamaño de los cristales disminuye a medida que la deformación aumenta.

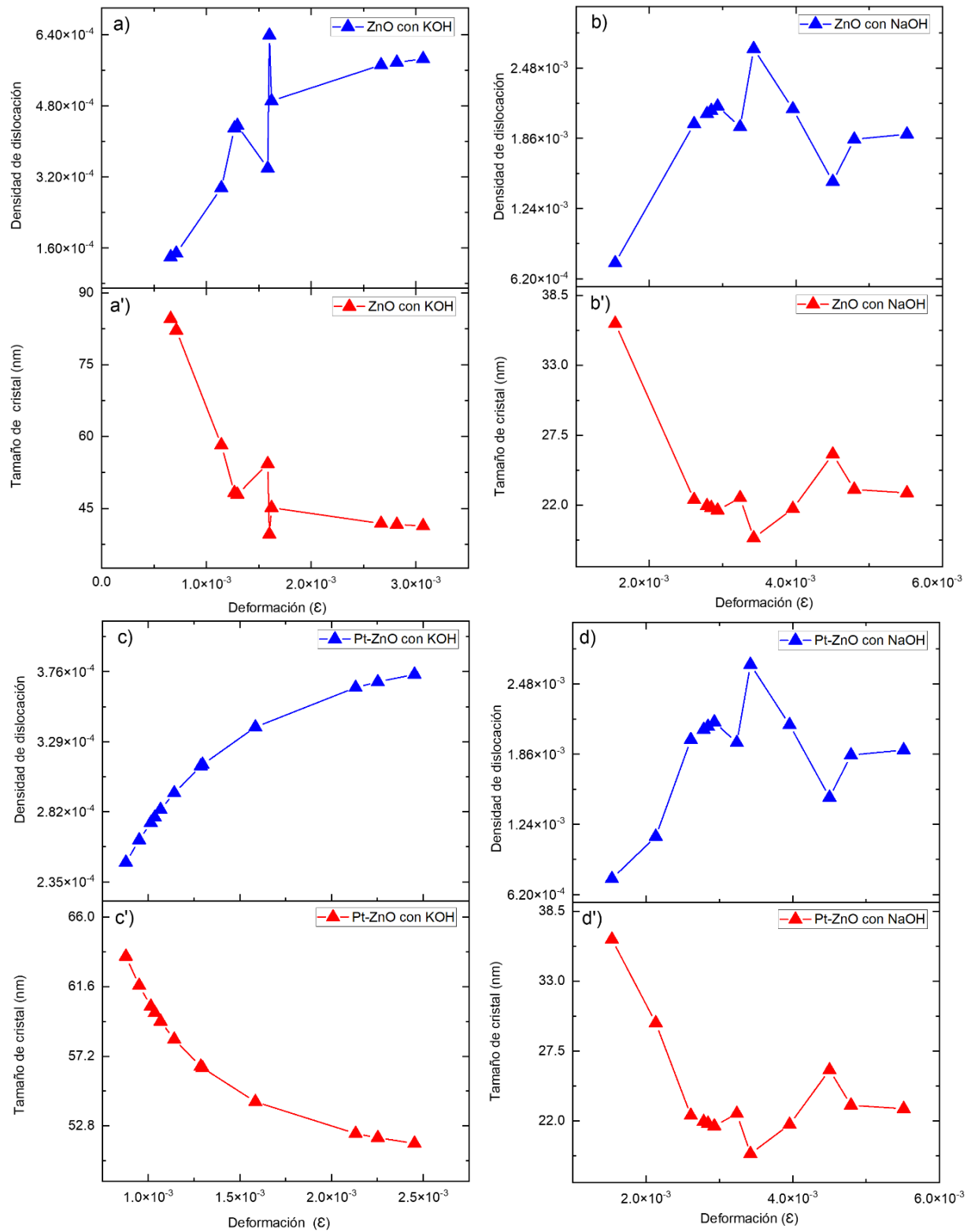


Figura 4.14 Deformación vs densidad de dislocaciones y Tensión vs a tamaño cristallino de los diferentes materiales sintetizados

4.2.3 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

El ZnO puede adoptar diferentes estructuras dependiendo del tipo de precursor utilizado (Pourrahimi *et al.*, 2014) Las estructuras más comunes descubiertas corresponden a nanotubos, nanorods, nanobelts, nanohilos y nanorings, entre otros (Wang, 2008).

Las NPs de ZnO sintetizadas con el agente precipitante KOH se pueden observar en la Figura 4.15 las cuales presentan una forma hexagonal homogéneamente distribuida con un diámetro medio de 114.10 nm.

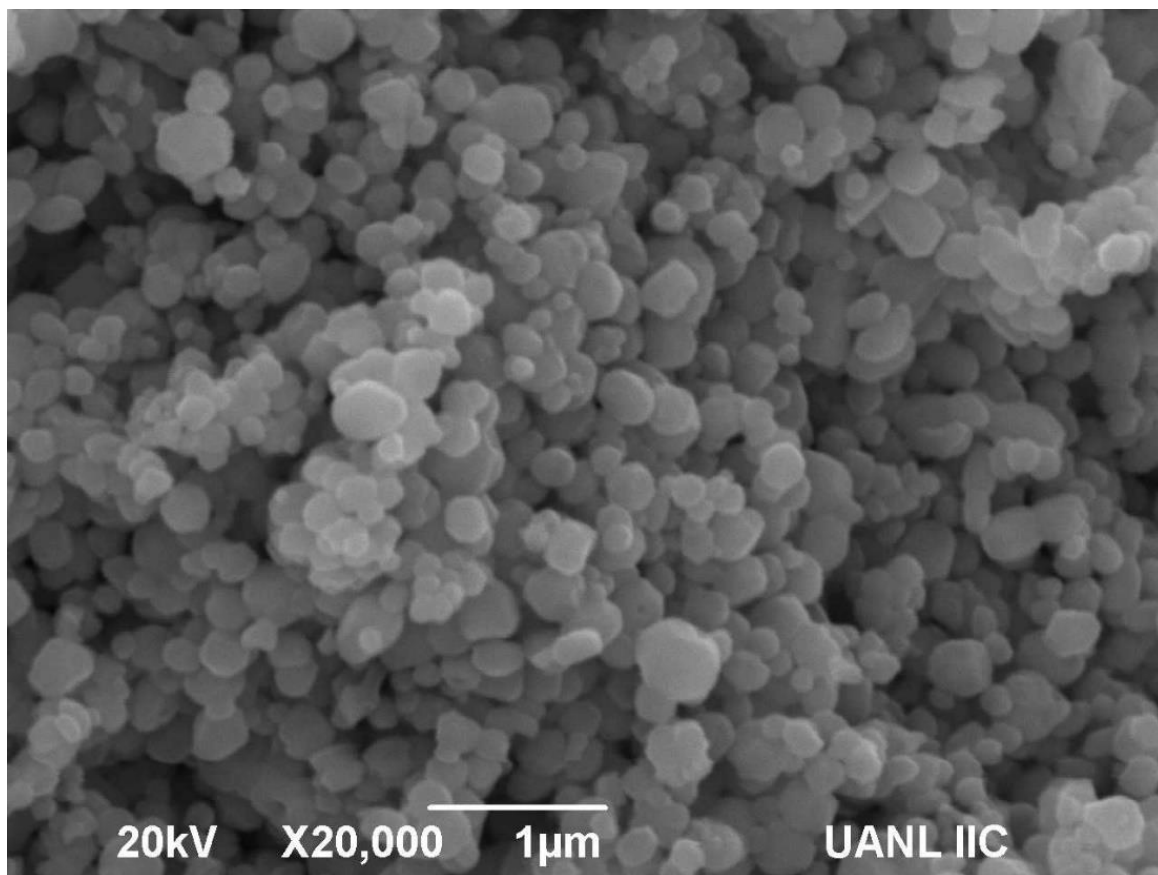


Figura 4.15 SEM del ZnO con KOH como agente precipitante

En la Figura 4.16 se observa la distribución normal que sigue nuestro diámetro de partículas ajustado a un modelo de distribución Gaussiana.

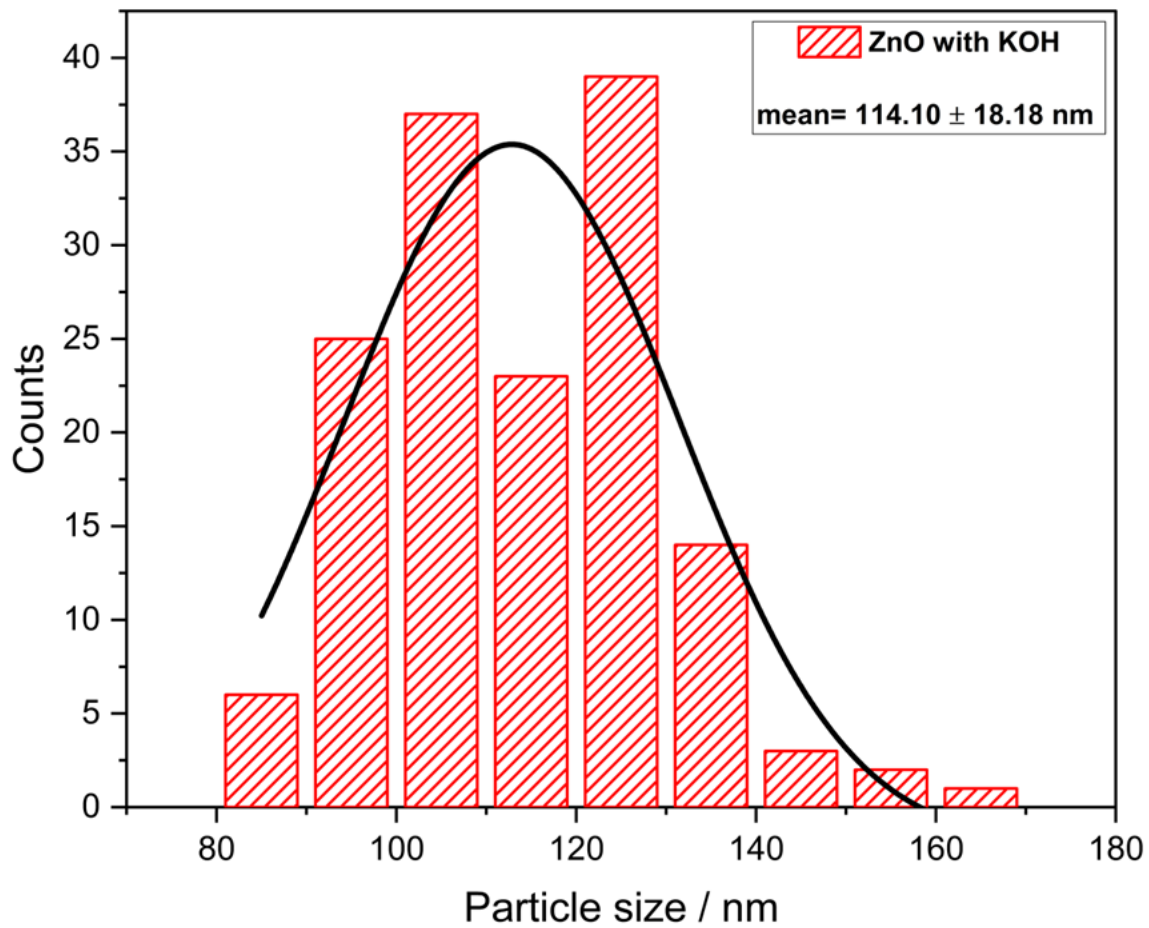


Figura 4.16 Distribución del diámetro de partícula para el catalizador ZnO con KOH

En la Figura 4.17 se observa la micrografía correspondiente al ZnO sintetizado con el agente precipitante NaOH; presenta una forma hexagonal con un tamaño promedio de 92.64 nm y estructuras aglomerados en diferentes direcciones.

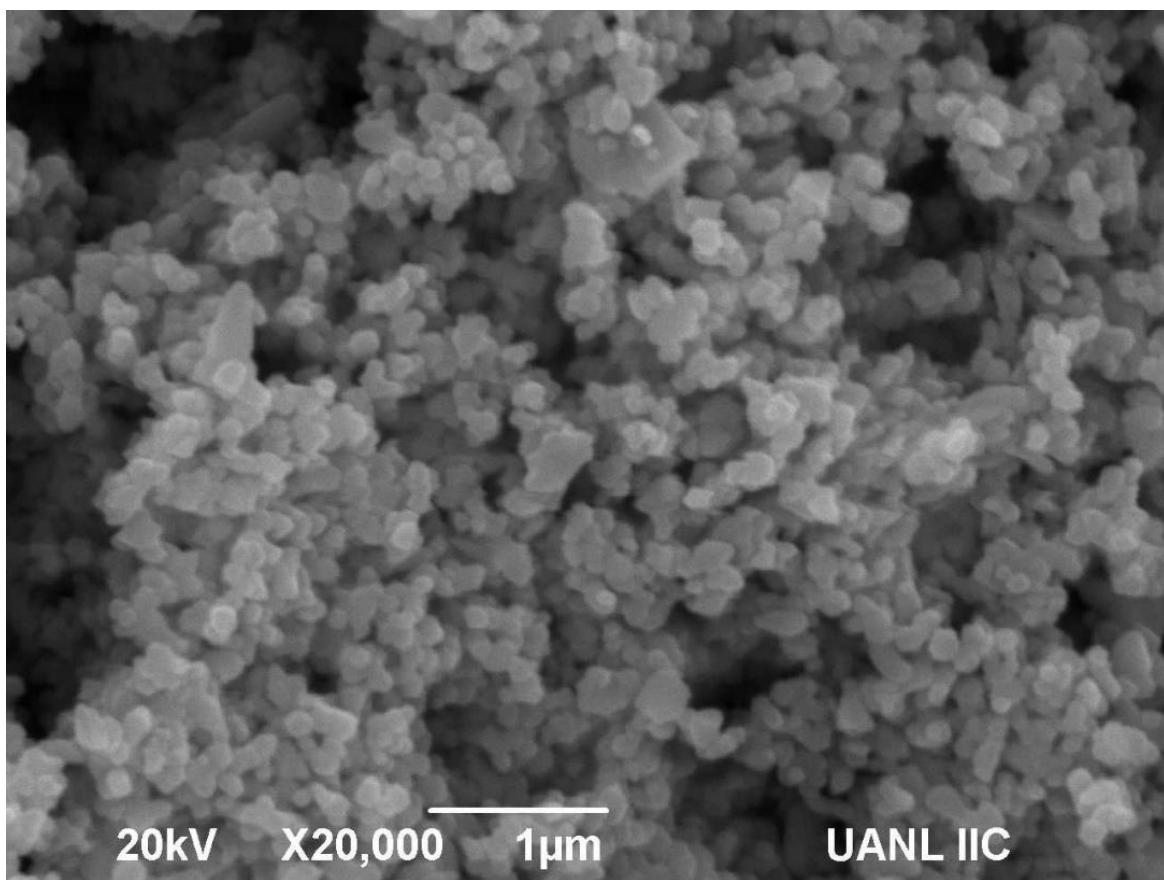


Figura 4.17 SEM del ZnO con NaOH como agente precipitante

Las distintas morfologías del ZnO obtenidas dependen significativamente del agente precipitante que para efectos de esta investigación corresponden al NaOH y del KOH. El ZnO y el Pt-ZnO muestran la formación de granos poliédricos y estructura cristalina de las partículas, lo que confirma las nanodimensiones y el alto grado de cristalinidad de las partículas sintetizadas (Mahdavi y Talesh, 2017).

En la Figura 4.18 se observa la distribución normal que sigue el diámetro de partículas de la síntesis de ZnO con NaOH el cual fue ajustado a un modelo de Gaussiano

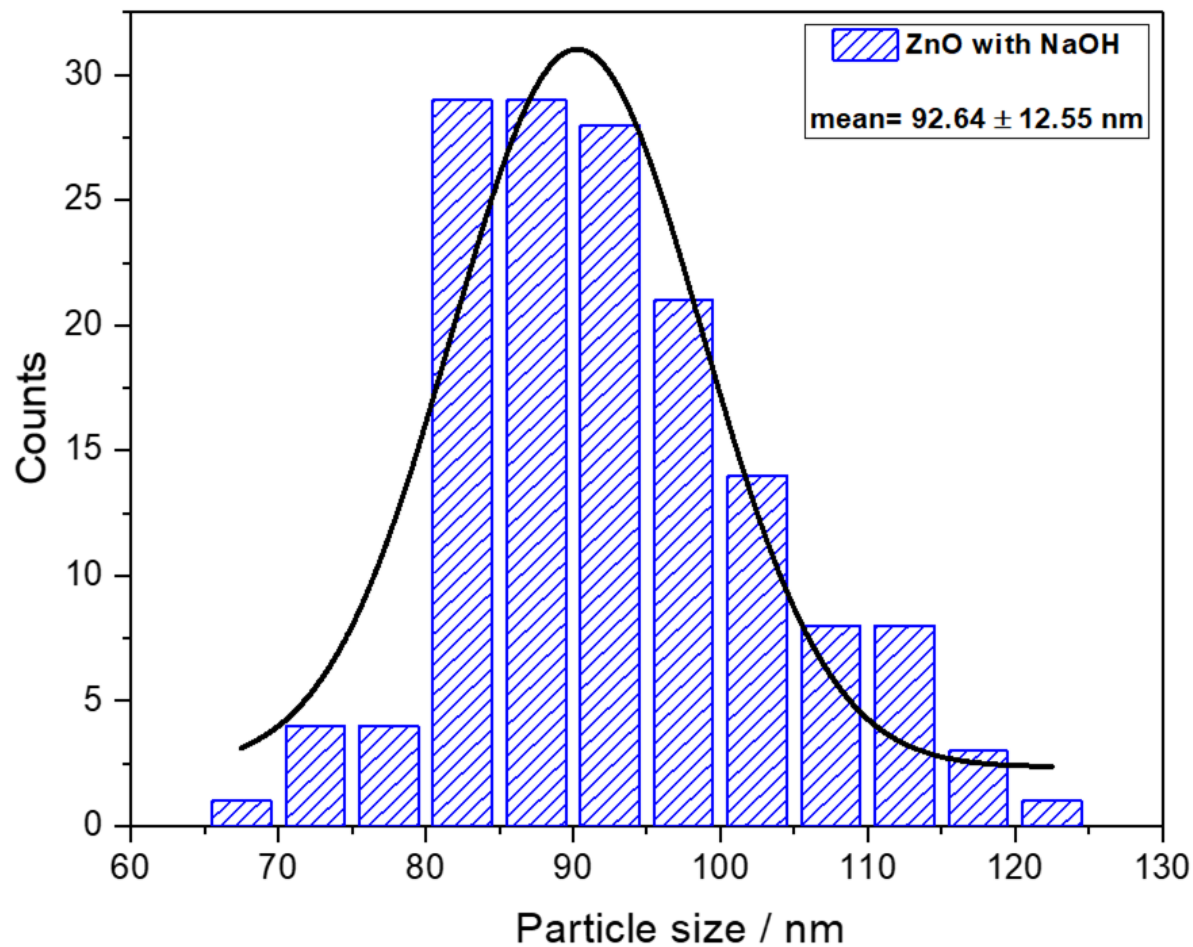


Figura 4.18 Distribución del diámetro de partícula para el catalizador ZnO con NaOH

La Figura 4.19 muestra la forma de bastón con una distribución homogénea y un diámetro medio de 99.70 nm para la síntesis de Pt-ZnO utilizando como agente precipitante KOH.

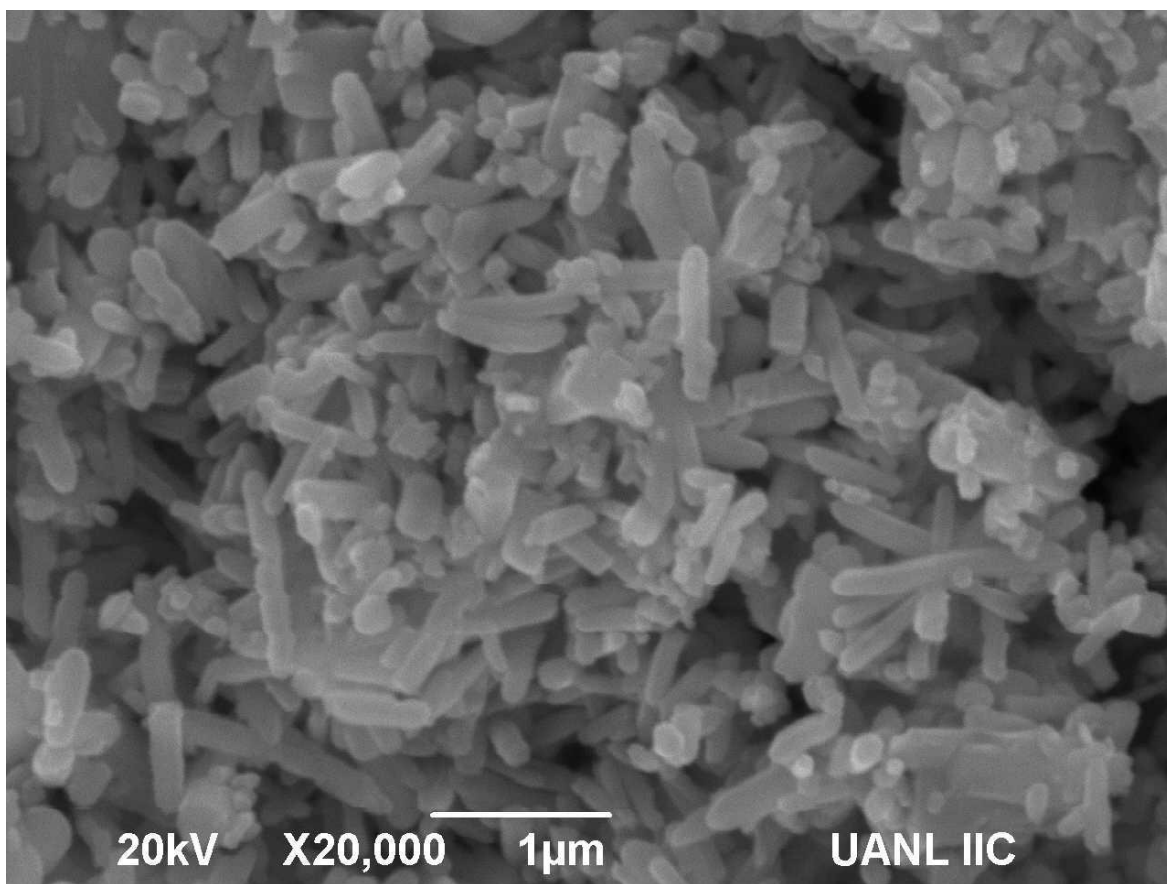


Figura 4.19 SEM del Pt- ZnO con KOH como agente precipitante

El cambio de forma al añadir Pt al ZnO mostrado en la Figura 4.17 nos muestra que a pesar de tener inicialmente una estructura inicial del ZnO, se puede conseguir una estructura en forma de varilla al adicionar platino al semiconductor. Dicha estructura es una de las mejores en comparación con otras, ya que son estructuras unidimensionales que proporcionan un transporte de portadores más eficiente debido a la disminución de defectos superficiales, desorden e interfaces discontinuas (Morko *et al.*, 2009) además de favorecer los procesos fotocatalíticos.

En la Figura 4.20 se observa la distribución normal que sigue el diámetro de partículas de la síntesis de Pt-ZnO con KOH el cual fue ajustado a un modelo de Gaussiano.

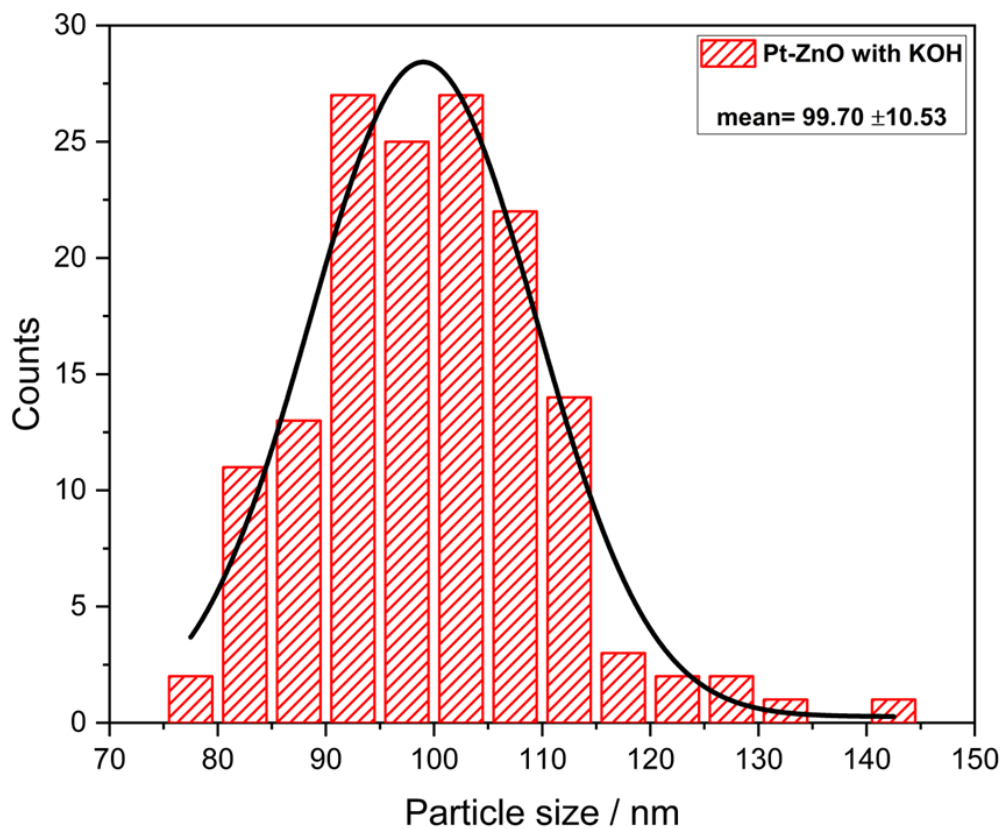


Figura 4.20 Distribución del diámetro de partícula para el catalizador Pt-ZnO con KOH

La siguiente micrografía muestra formas semiesféricas para la síntesis de Pt-ZnO utilizando como agente precipitante NaOH, las cuales presentan un diámetro medio de 102.39 nm y una distribución no homogénea (Figura 21).

El efecto del agente precipitante NaOH sobre el tamaño de las partículas se muestra claramente en la micrografía. La adición de NaOH hace que las partículas sean más pequeñas con la estructura hexagonal para ZnO y semiesférica cuando se dopa con platino (Pt-ZnO),

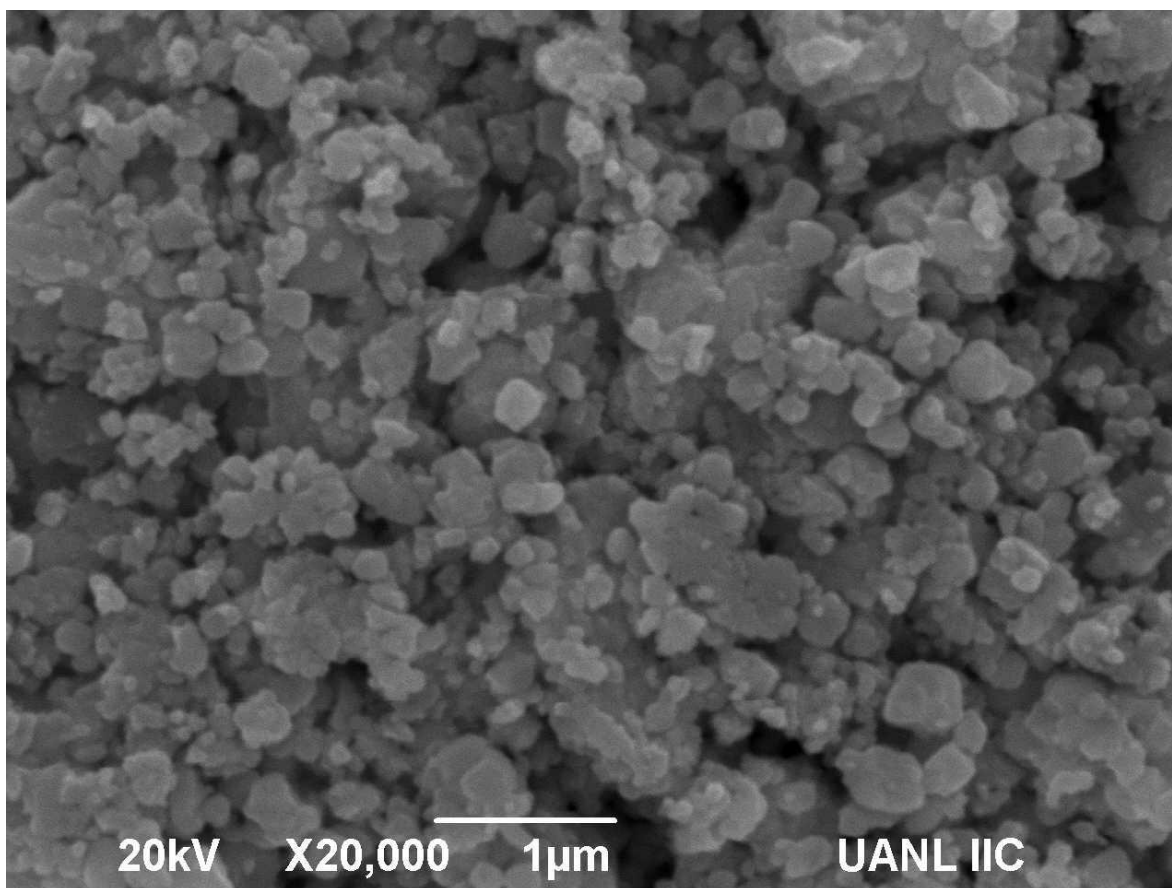


Figura 4.21 SEM del Pt- ZnO con NaOH como agente precipitante

De acuerdo con las micrografías de las NPs de Pt-ZnO, se obtienen partículas de menor tamaño con el agente precipitante NaOH y partículas de mayor tamaño con el agente precipitante KOH. La formación opuesta del óxido de impacto Pt-ZnO y el desarrollo de propiedades cuánticas en la superficie provocan estas reubicaciones en la morfología de las partículas. El aumento del tamaño de las partículas puede afectar a los procesos fotocatalíticos al disminuir la constante de velocidad.

En la Figura 4.22 se observa la distribución normal que sigue el diámetro de partículas de la síntesis de Pt-ZnO con NaOH el cual fue ajustado a un modelo de Gaussiano.

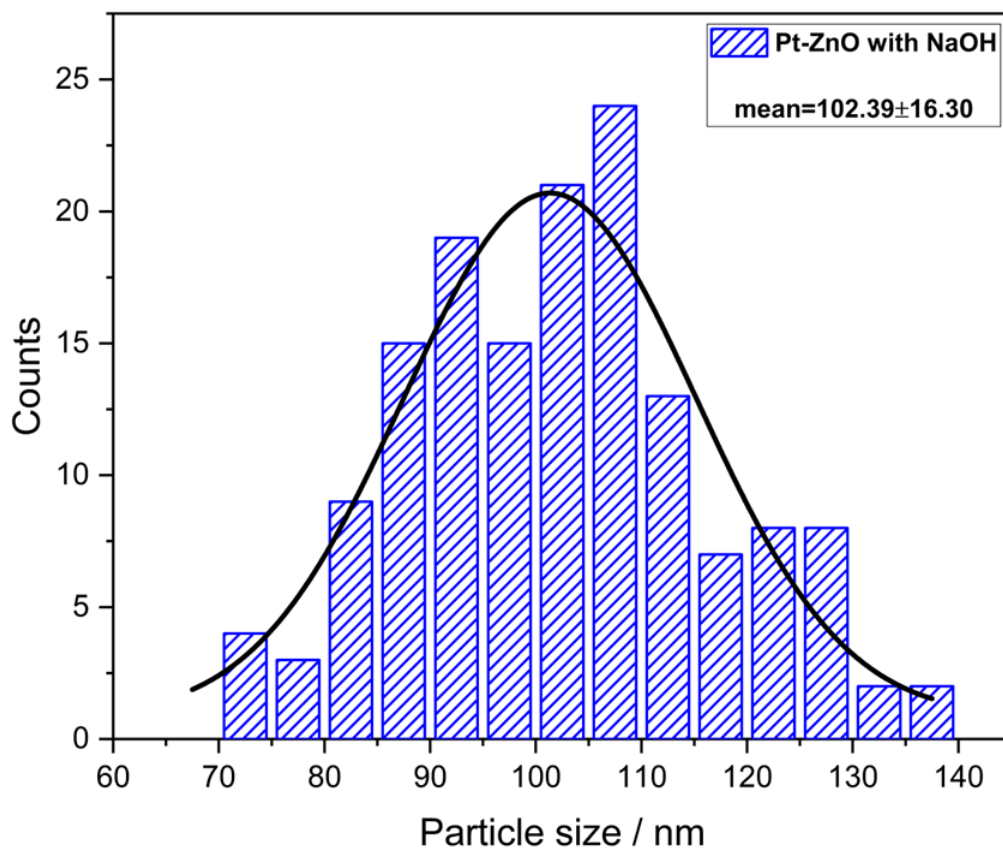


Figura 4.22 Distribución del diámetro de partícula para el catalizador Pt-ZnO con NaOH

El crecimiento de la estructura nanocrystalina puede justificarse en términos de las superficies polares del ZnO. La estructura del ZnO tiene planos alternos formados por iones tetraédricos coordinados O_2 y Zn^{2+} . El dopaje de Pt en el ZnO puede causar ciertos defectos planares, lo que puede aumentar la energía superficial y dar lugar a un aumento anisotrópico acelerado en diferentes direcciones, que no afecta a la polaridad intrínseca de las nanoestructuras.

Los tamaños de partícula obtenidos por SEM son mayores que los obtenidos por rayos X debido al tratamiento de las muestras en el momento de cada análisis y a la aglomeración de las nanopartículas formadas (Amador-Gómez *et al.*, 2022).

4.2.4 Determinación de band-gap por espectroscopia UV-Vis

Para las caracterizaciones realizadas a cada uno de los materiales con respecto al band gap se encontró que el borde de absorción se encontró a 375 nm, confirmando la actividad en la región UV-vis. El band gap se determinó mediante el método Tauc Plot, graficando $(\alpha h\nu)^n$ frente a $h\nu$. Se trazaron cuatro curvas para los valores anteriores de "n" de 1/2, 2, 3/2 y 3 para directo permitido, indirecto permitido, directo prohibido e indirecto prohibido, respectivamente. El mejor ajuste lineal para los cuatro nanomateriales sintetizados (ZnO y Pt-ZnO) se obtuvo con el valor de $n=2$ para la curva $(\alpha h\nu)^2-h\nu$.

La Figura 4.23 se observa el band gap obtenido del semiconductor del ZnO con el agente precipitante KOH.

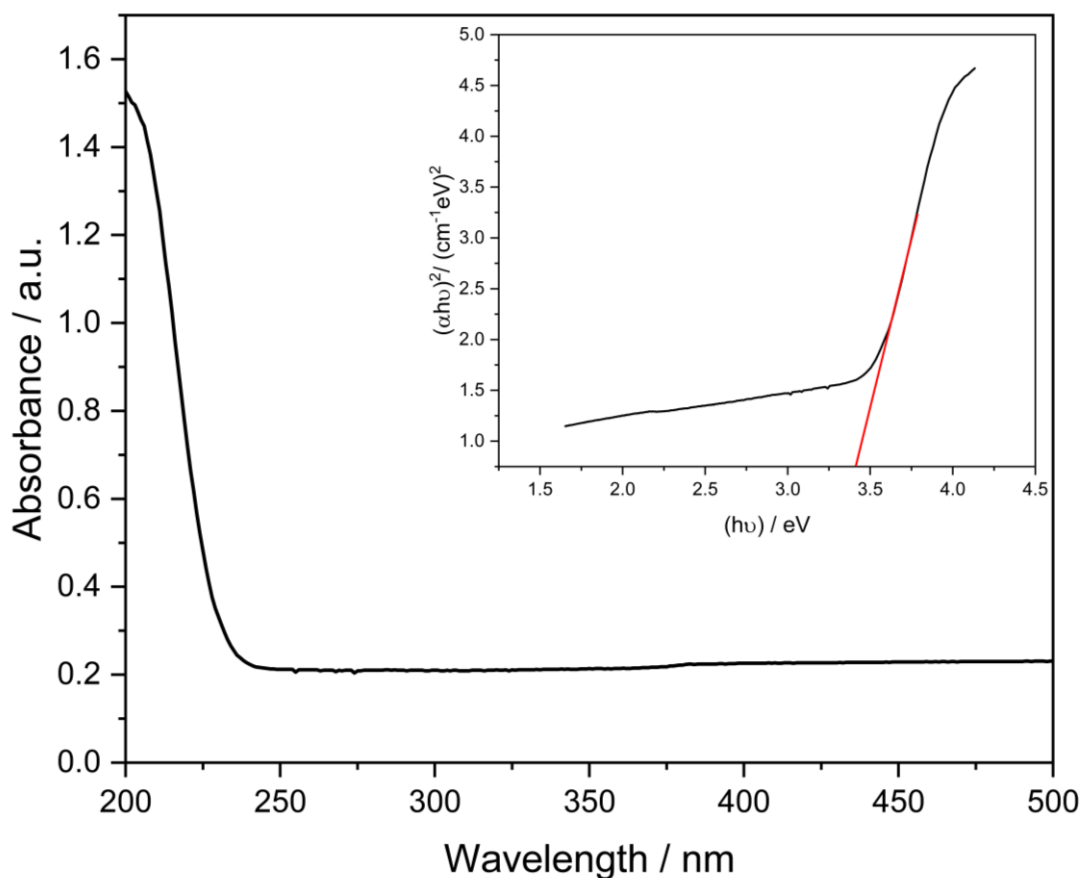


Figura 4.23 Band gap de ZnO con agente precipitante KOH

El resultado del band gap obtenido para este material sintetizado ZnO con agente precipitante KOH fue de 3.39 eV el cual es ligeramente superior al band gap del ZnO comercial, mejorando con ello las características del catalizador.

En la siguiente Figura 4.24 se observa el resultado del modelo de Tauc Plot para la síntesis del semiconductor ZnO con agente precipitante NaOH.

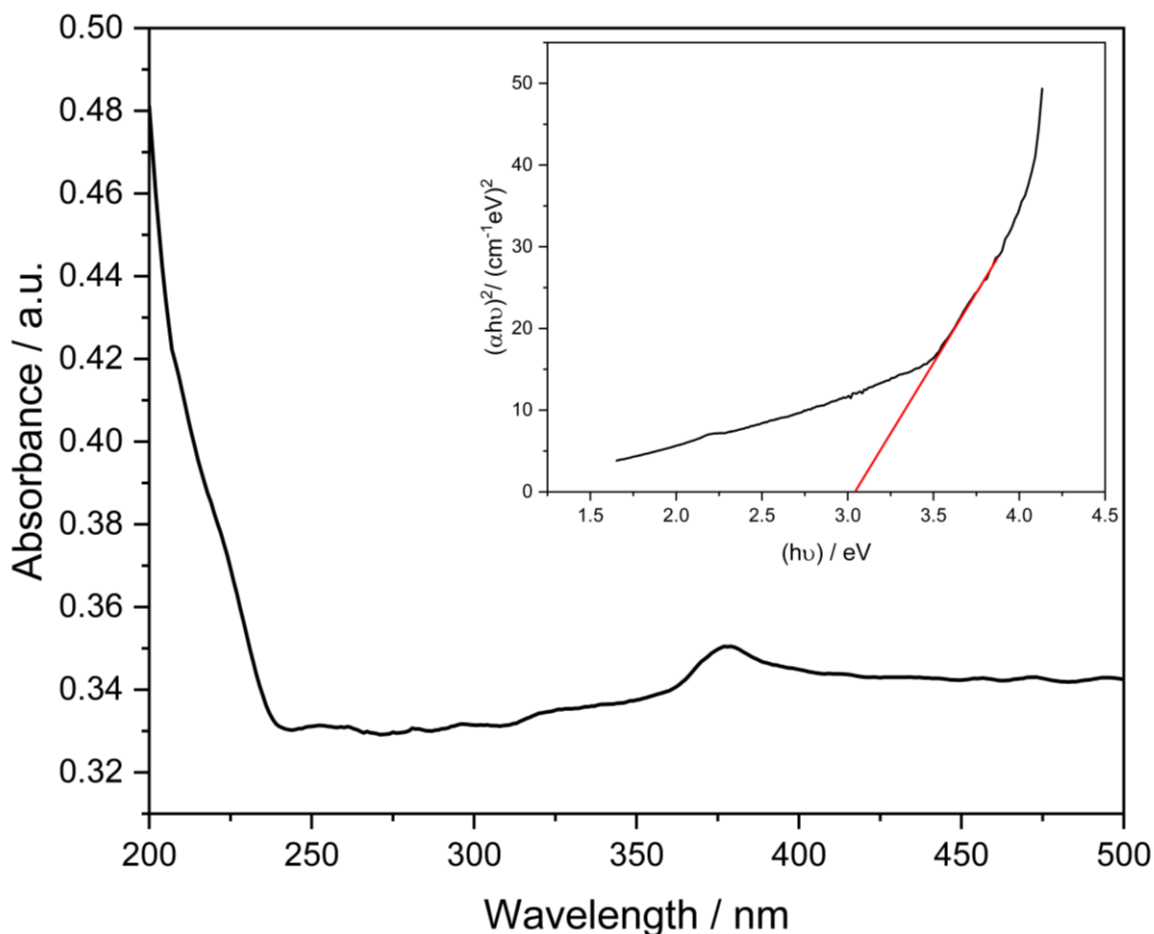


Figura 4.24 Band gap de ZnO con agente precipitante NaOH

El resultado del band gap obtenido para este material sintetizado ZnO con agente precipitante NaOH fue de 3.05 eV el cual es inferior al band gap del ZnO comercial y al band gap del ZnO sintetizado con agente precipitante KOH, sin embargo, se realizó el dopamiento de cada uno de los semiconductores obtenidos con diferentes agentes precipitantes (KOH y NaOH) con la finalidad de evaluar si la adición del platino mejora las propiedades fotocatalíticas de los semiconductores.

En la Figura 4.25 se muestra el resultado de la caracterización del catalizador Pt-ZnO con agente precipitante KOH por el método de Tauc plot.

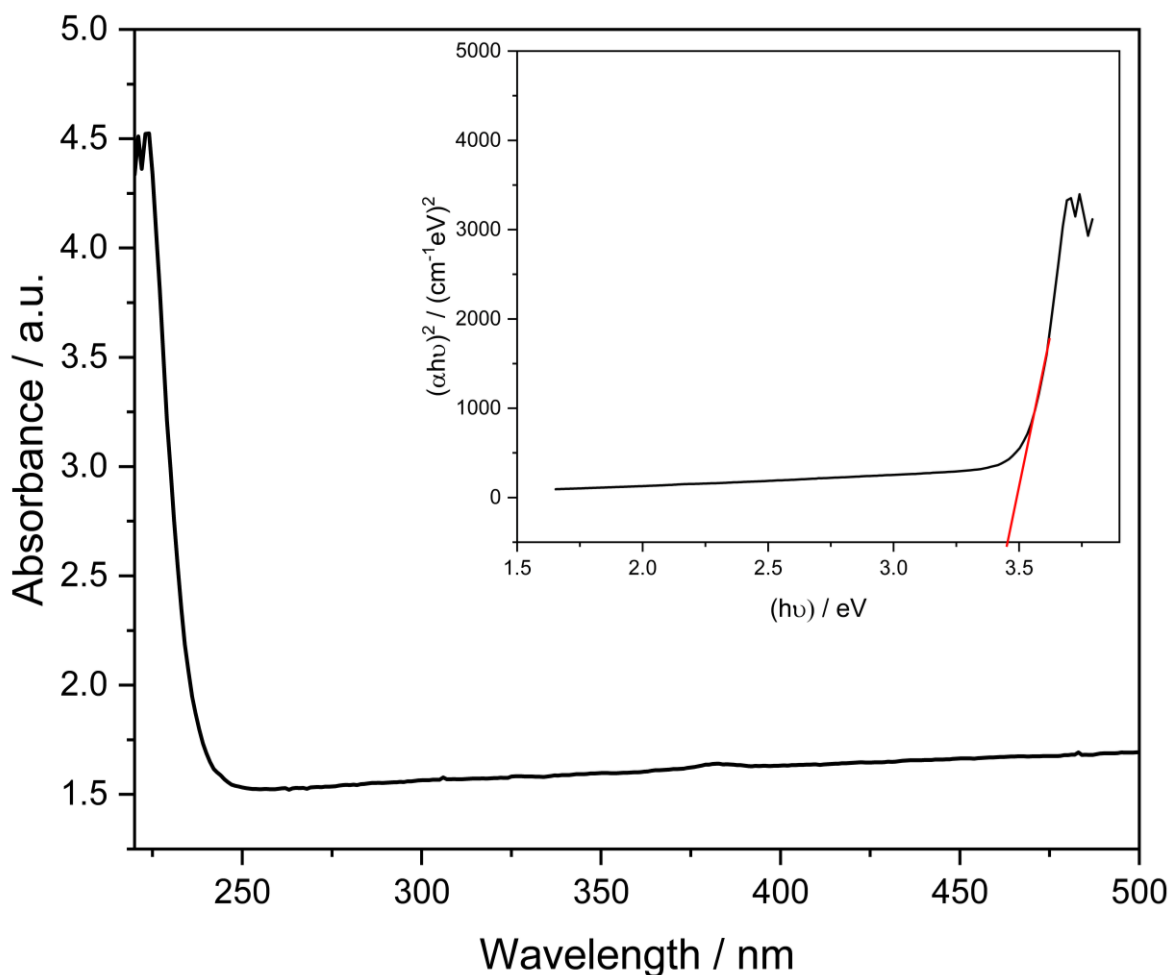


Figura 4.25 Band gap de Pt- ZnO con agente precipitante KOH

El resultado del band gap obtenido para este material sintetizado Pt-ZnO con agente precipitante KOH fue de 3.45 eV mejorando el band gap del semiconductor ZnO, lo cual verifica que al adicionar un compuesto metálico como el platino mejora sus propiedades fotocatalíticas.

En la Figura 4.26 se muestra el resultado de la caracterización del catalizador Pt-ZnO con agente precipitante NaOH por el método de Tauc plot.

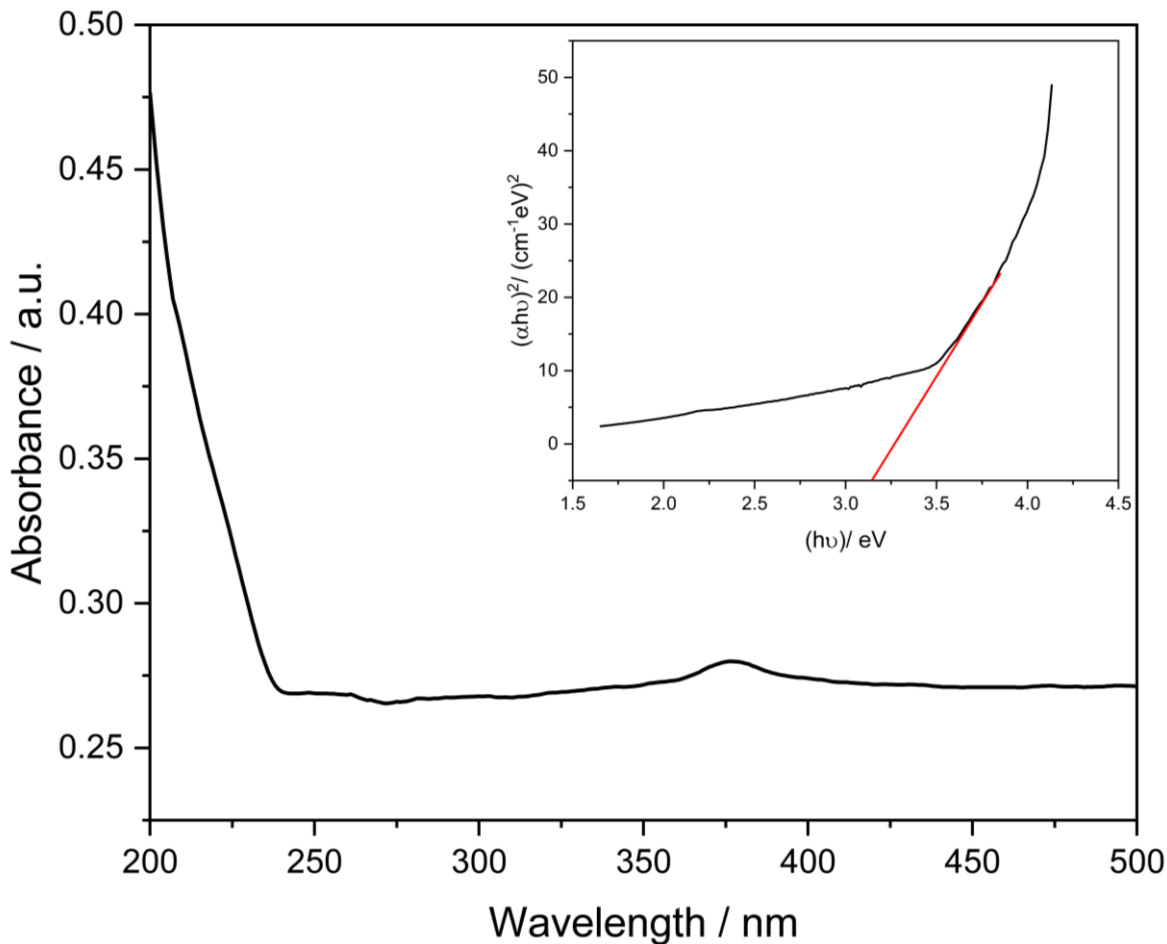


Figura 4.26 Band gap de Pt- ZnO con agente precipitante NaOH

El resultado del band gap obtenido para este material sintetizado Pt-ZnO con agente precipitante NaOH fue de 3.14 eV mejorando el band gap del semiconductor ZnO inicial, lo cual verifica que al adicionar un compuesto metálico como el platino mejora sus propiedades fotocatalíticas. Sin embargo, el band gap sigue siendo bajo para los efectos que se requiere del catalizador.

De acuerdo a los resultados obtenidos el mayor band gap de la síntesis de los cuatro nanocatalizadores a partir de la gráfica entre $h\nu$ y $(\alpha h\nu)^2$ es de 3,45 eV fue para el Pt-ZnO con el agente precipitante KOH.

Los resultados presentados en este estudio coinciden y superan los valores obtenidos con otras investigaciones (Tabla 4.6), apoyando que las NPs de Pt-ZnO pueden ser utilizadas como un catalizador eficaz para la degradación de compuestos recalcitrantes debido al elevado band gap de los nanomateriales sintetizados, demostrando la influencia de los precursores utilizados en la síntesis de los nanomateriales.

Tabla 4.6 Comparación de band gap de los diferentes materiales sintetizados

Material	Band gap (eV)	
	Calculado en esta investigación	Literatura
Al-ZnO	-	3.22
ZnFe ₂ O ₄	-	2.01
ZnO/ZnFe ₂ O ₄	-	1.88
ZnO/ZnFe ₂ O ₄ /Pt ^I	-	1.86
ZnO/ZnFe ₂ O ₄ /Pt ^{II}	-	1.67
ZnO/ZnFe ₂ O ₄ /Pt ^{III}	-	1.66
ZnO	-	3.17
ZnO	-	3.37
ZnO	-	3.28 ⁵⁰
V ₂ O ₅ -ZnO	-	2.64 ⁵⁰
ZnO/Ag/Ag ₃ PO ₄	-	3.13 ⁵¹
ZnO	-	3.24 ⁵²
ZnO	-	3.21 ⁵³
ZnO	-	3.16 ⁵⁴
ZnO with KOH	3.39	-
ZnO with NaOH	3.05	-
Pt-ZnO with KOH	3.45	-
Pt-ZnO with NaOH	3.14	-

Es importante mencionar que el band gap obtenido obedece a los intereses de esta investigación ya que el valor está por encima del band gap del ZnO comercial, y uno de los criterios para seleccionar un buen fotocatalizador es: el alto potencial redox de la banda de valencia, de manera que sea lo suficientemente positivo para hacer factible la mineralización de los contaminantes. Sin embargo, su fotoactivación debe estar dentro del rango de luz visible-UV obtenido para los cuatro materiales sintetizados, demostrando que el band gap aumenta a medida que aumenta el tamaño del cristal en los materiales.

Como hemos visto a lo largo de esta investigación, el óxido de zinc se puede encontrar en una amplia variedad de tamaños de partícula, morfologías y áreas superficiales dependiendo de la metodología y compuestos utilizados para realizar la síntesis, la relación entre las características morfológicas, ópticas y cinéticas de las reacciones fotocatalíticas se pueden encontrar en la literatura.

4.3 Diseño y construcción del fotorreactor de lecho fluidizado

El reactor de lecho fluidizado que se construyó para la degradación de piridina en medio sintético está constituido por una celda de vidrio de borosilicato con un volumen efectivo de 900 mL, el cuerpo exterior del reactor es de acero inoxidable y el lecho del reactor está conformado por el catalizador óxido de zinc dopado con nanopartículas de platino y soportado en alúmina (Pt-ZnO/Al₂O₃). Se instaló un ventilador, una bomba de recirculación y dentro de la carcasa del reactor se colocaron dos lámparas UV con longitud de onda (λ) de 365 nm y 15 watts de potencia. En la Figura 4.27, se presenta el reactor final con las características descritas en el capítulo 3.



Figura 4.27 Reactor del lecho fluidizado

En el reactor se distinguen dos lámparas UV las cuales se adicionaron debido a que aseguran un flujo alto y estable de fotones en contraposición con otro tipo de luz como por ejemplo la irradiación solar, en la Figura 4.28 se observa una vista superior del reactor del lecho fluidizado construido.

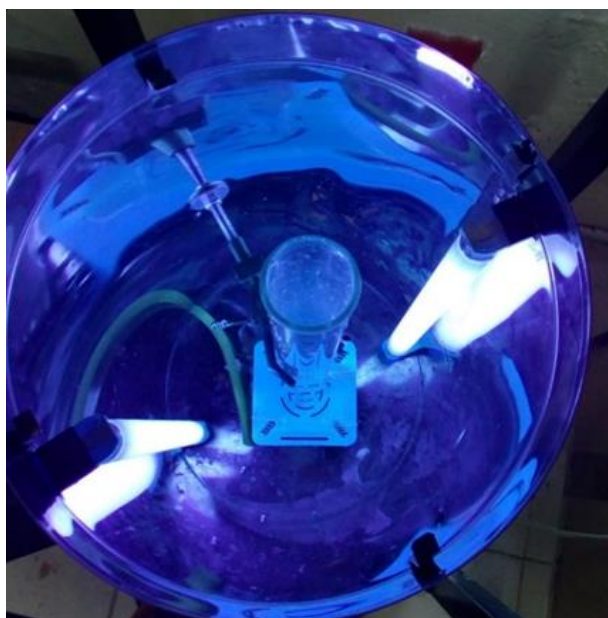


Figura 4.28 Vista superior del reactor del lecho fluidizado

El principio para seleccionar la cantidad de catalizador que se agregara a la celda del fotorreactor es el siguiente: la velocidad de reacción aumenta en proporción directa a la cantidad de catalizador; al superar cierta masa crítica, la velocidad se mantiene constante o disminuye debido a un fenómeno de apantallamiento. Cuando el catalizador es excesivo, la velocidad de reacción disminuye a causa de la opacidad excesiva de la solución, lo que impide que la luz alcance el catalizador en lo más interno del reactor.

En la Figura 4.29, se puede observar las esferas del catalizador las cuales se encuentran dentro de la celda del reactor.

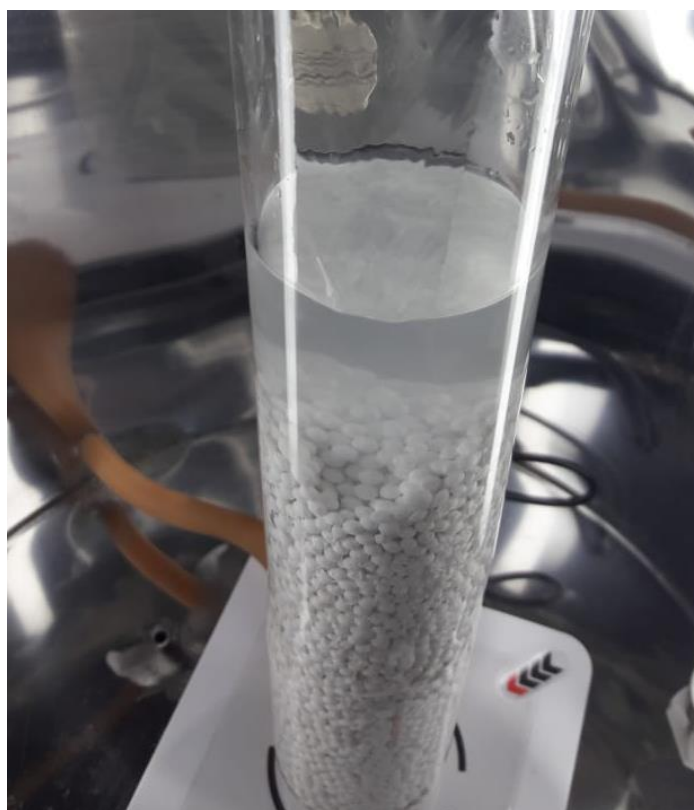


Figura 4.29 Celda del reactor de lecho fluidizado.

Para la construcción de la celda del reactor se consideró que el material a utilizar debe ser transparente a la radiación UV, el cuarzo es un material ideal debido a su buena transmitancia de la luz UV, resistencia química y térmica. Sin embargo, su elevado precio limita la aplicación en la fotocatalisis para este proyecto por lo cual, se optó por usar vidrio a base de borosilicato el cual tiene una excelente transmitancia para la luz UV.



Figura 4.30 Carcasa del reactor de acero inoxidable.

En la Figura 4.30, se observa el cuerpo o carcasa exterior del reactor la cual se fabricó con acero inoxidable debido a su bajo costo, resistencia a la corrosión y alta capacidad reflectora.

Uno de los parámetros críticos para tener en cuenta es el diámetro del reactor, la cual se debe de considerar con la finalidad de que exista un equilibrio entre la iluminación, la cantidad del catalizador y la solución. En fotorreactores tubulares, los diámetros prácticos generalmente oscilan entre 25 y 50 mm. Diámetros más pequeños pueden resultar en una alta pérdida de carga, mientras que diámetros mayores menos volumen tendrán iluminación, lo que disminuye la eficiencia del proceso. Por lo cual se construyó el reactor con las medidas de 5 cm de diámetro y 50 cm de largo con lo cual se pudo trabajar con cantidades considerables de carga con el máximo número posible de fotones útiles que lleguen a la celda y el volumen garantizaría darle seguimiento a la disolución evaluando el comportamiento fenomenológico de la piridina al contacto con el catalizador.

4.4 Corridas de degradación de piridina

4.4.1 Experimento fotocatalítico (corridas preliminares)

En la Figura 4.31 y la Figura 4.32 se observan los espectros de la degradación de piridina a 120 ppm y 140 ppm respectivamente, utilizando como catalizador Pt-ZnO/ Al₂O₃ durante 180 minutos continuos, en ambos espectros se observa una banda de absorción máxima de 257 nm, esta banda de absorción corresponde a las transiciones $\pi - \pi^*$ (Luna- Sánchez *et al.*, 2013) de la conjugación del grupo correspondiente al anillo aromático de la piridina (Montalvo *et al.*, 2019).

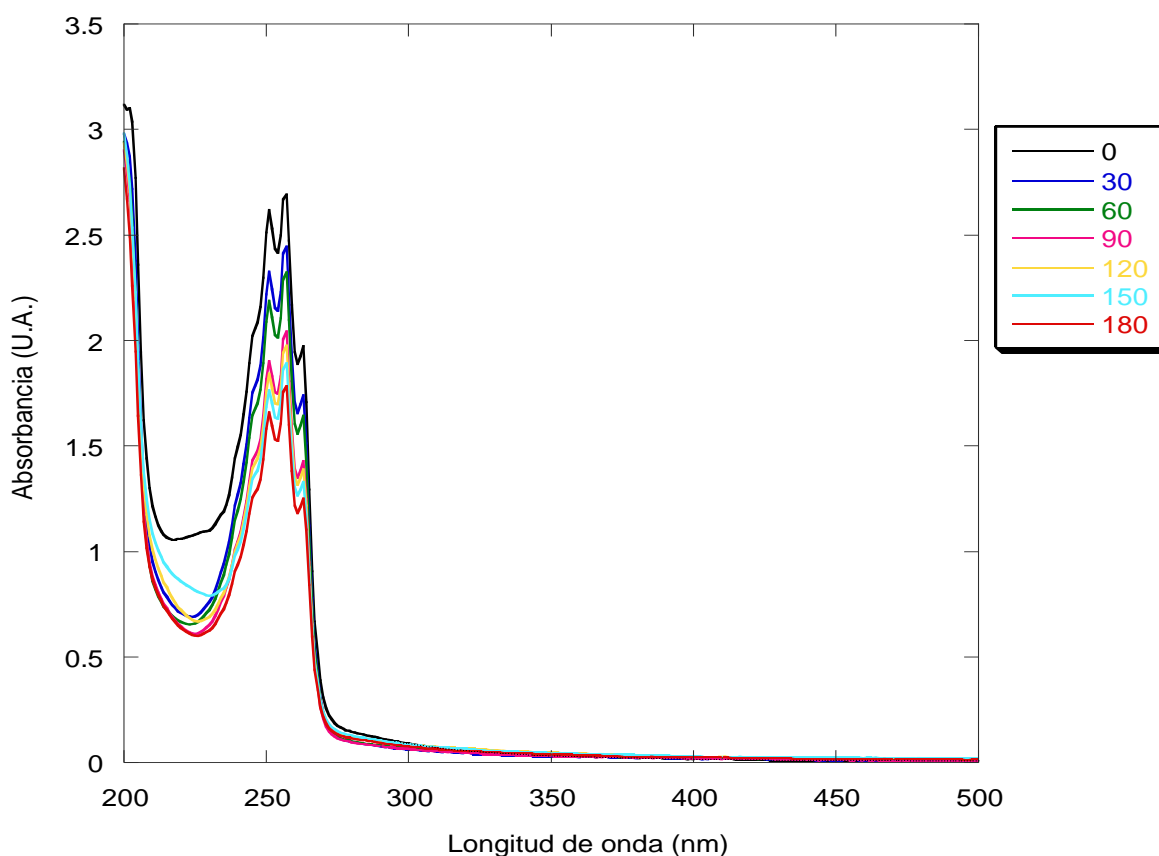


Figura 4.31 Espectro UV- vis a 120 ppm de la degradación de piridina

La remoción del compuesto aromático se puede visualizar debido a que sus espectros van disminuyendo en comparación con la muestra en tiempo cero. Sin embargo, en las dos soluciones no se observa una mineralización total de la piridina debido a que las bandas de absorción características no desaparecen, lo que puede indicar que requiere más tiempo para la remoción total del compuesto aromático o modificar las variables del proceso.

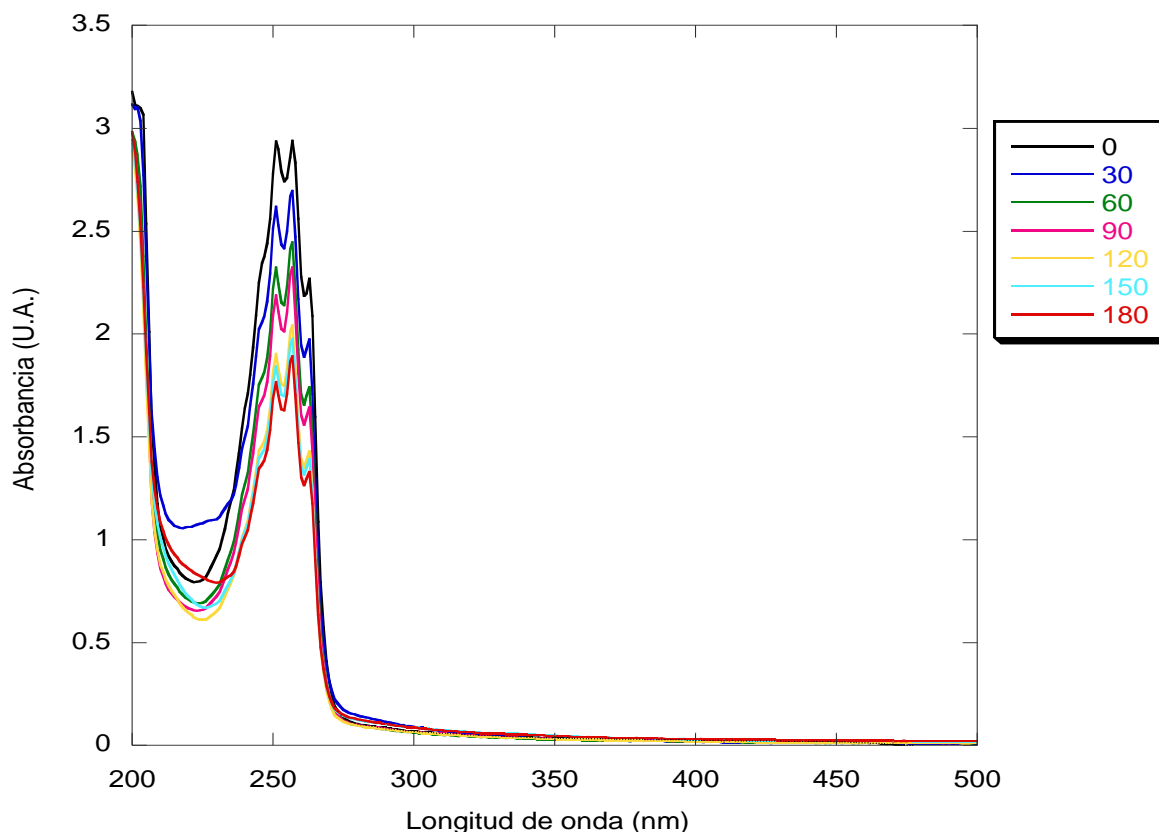


Figura 4.32 Espectro UV- vis a 140 ppm de la degradación de piridina

Una vez localizada la longitud de onda de 257 nm se realizaron las corridas de degradación de piridina a 120 ppm y 140 ppm durante 180 minutos continuos. La degradación de la solución a 120 ppm y 140 ppm en dónde se obtuvieron porcentajes de degradación del 54.2% y 54.5% respectivamente, la degradación del experimento con concentración de 140 ppm fue ligeramente superior a la corrida que se realizó a 120 ppm, esta diferencia mínima entre ambas remociones pudo existir debido a que, a una alta concentración de piridina las moléculas reactivas adsorbidas pueden ocupar una fracción de los sitios fotoactivos, lo que podría ocasionar una disminución de la tasa de degradación (Vaiano *et al.*, 2018).

Con los datos obtenidos de la longitud de onda proveniente de los barridos se procedió a realizar las corridas experimentales de acuerdo con el diseño de experimentos planteado.

4.4.2 Corridas de degradación de piridina

Se llevaron a efecto las corridas de degradación con base a los experimentos planteados en el capítulo que corresponde a la metodología.

Durante el proceso degradativo además de la concentración piridina se dio seguimiento a otros parámetros como; temperatura y pH, a continuación, se muestra los resultados obtenidos en cada una de las corridas de degradación realizadas.

4.4.2.1 Degradación de piridina en medio sintético 4 pH/160 ppm/20 g

Se llevó a efecto la corrida de degradación bajo las condiciones de 4 pH, 160 ppm y 20 g, se monitoreó la concentración de piridina, así como de los otros parámetros durante 240 min, el comportamiento de la remoción de piridina se muestra en la Figura 4.33.

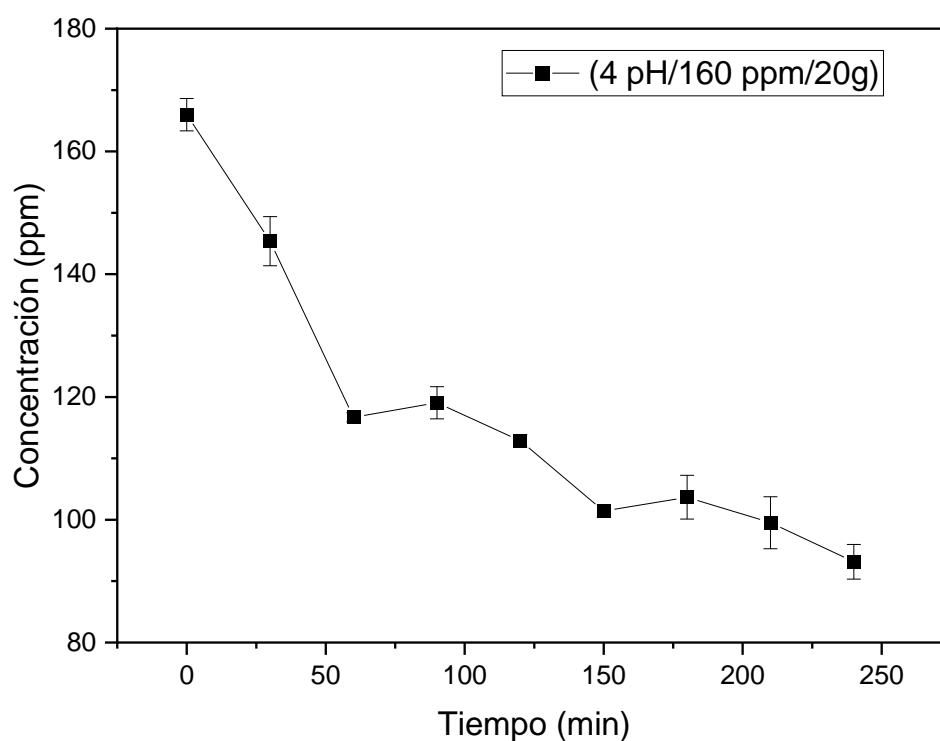


Figura 4.33 Remoción de piridina en función del tiempo (4 pH/160 ppm/20 g)

En la Figura 4.23 se pueden observar picos provenientes del aumento de la concentración de piridina, conforme transcurría la reacción, compuestos intermediarios comunes en la degradación de piridina como catecol, ácido acético, ácido fórmico.

Durante los siguientes minutos se alcanzó una remoción de piridina del 43.8% con una desviación de 0.81, de acuerdo con la tendencia de la curva de remoción podría ser posible alcanzar máximos porcentajes de remoción de fenol prolongando los tiempos del proceso fotocatalítico.

4.4.2.2 Degradación de piridina en medio sintético 4 pH/ 20 ppm/ 60 g

En la Figura 4.34 se muestra la corrida de degradación bajo las condiciones de 4 pH, 20 ppm y 60 g, en el grafico se muestra la tendencia de la remoción de piridina durante los 240 min de reacción.

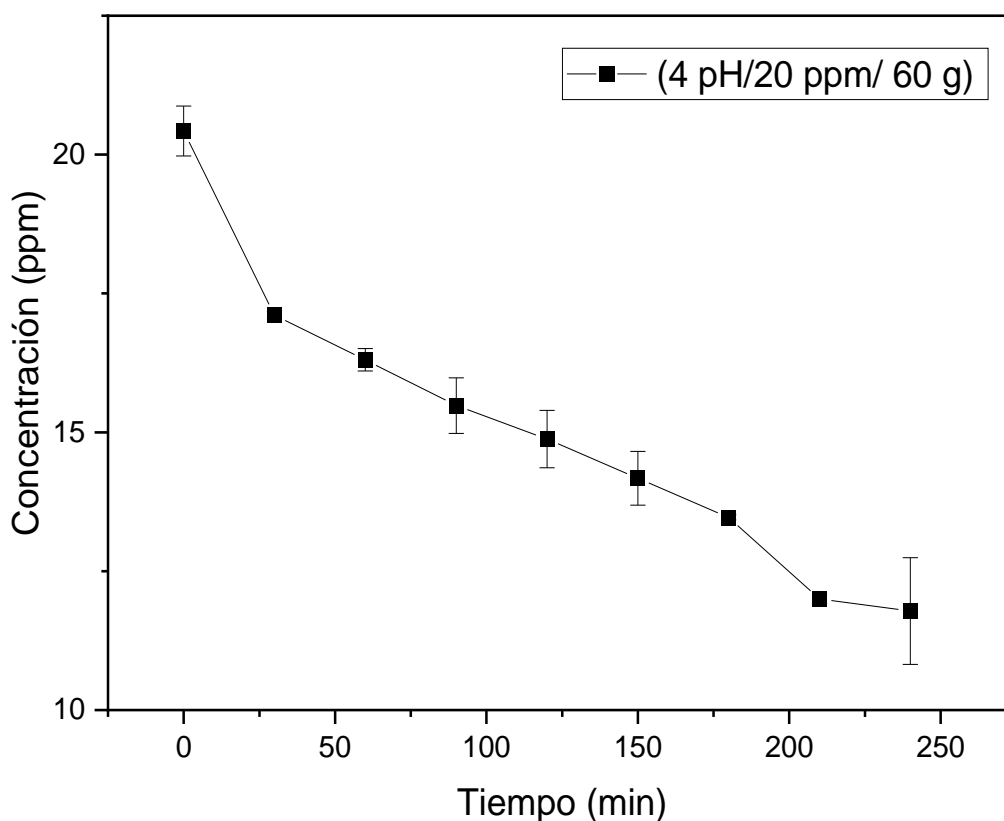


Figura 4.34 Remoción de piridina en función del tiempo (4 pH/20 ppm/60 g)

En la Figura 4.34 se observa claramente una disminución del contaminante durante los primeros minutos de la reacción presentando una acelerada disminución en la concentración de piridina a causa del mecanismo de oxidación a través de la formación de los radicales hidroxilos formados por la reacción entre la capa del catalizador sintetizado $\text{Pt-ZnO/Al}_2\text{O}_3$ y el agua del medio gracias a la activación del fotocatalizador por la radiación UV. El porcentaje de remoción obtenido fue de 42.35% obteniendo un mejor resultado bajo condiciones de acidez.

4.4.2.3 Degradación de piridina en medio sintético 7 pH/ 160 ppm/ 60 g

En la Figura 4.35 se muestra otra de las corridas de degradación de piridina en medio sintético bajo las condiciones de operación 7pH, 160 ppm y 60g de catalizador.

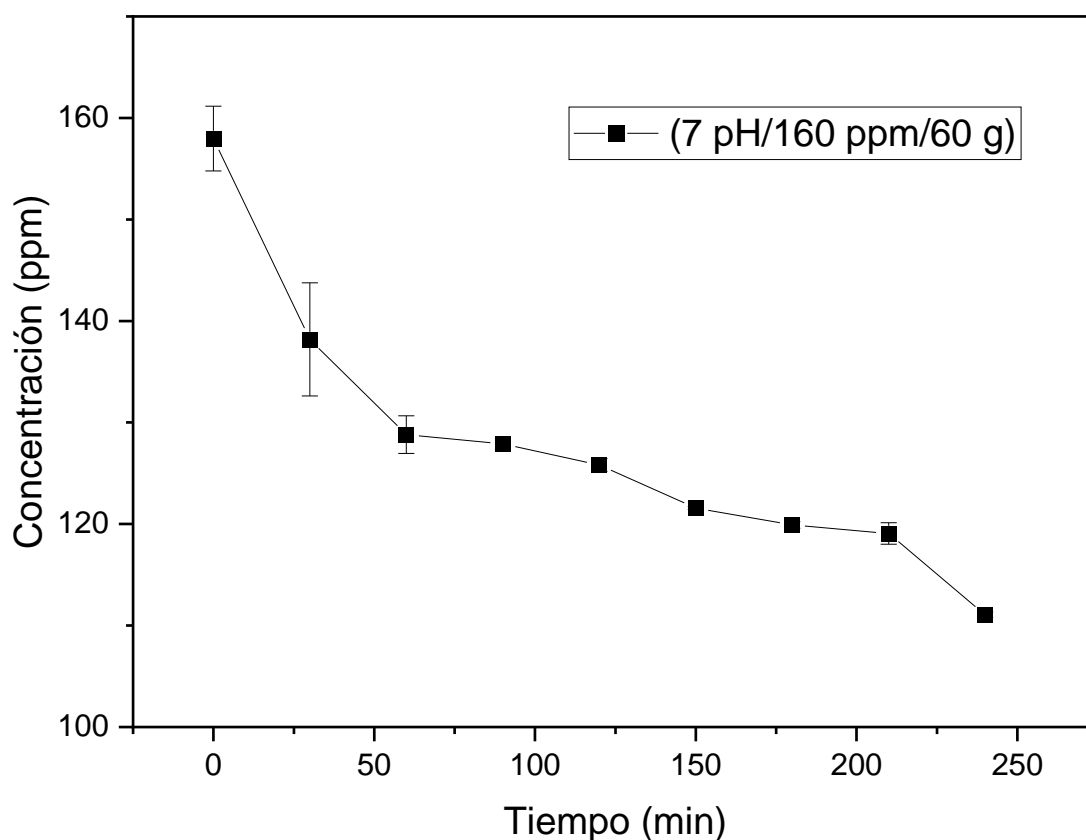


Figura 4.35 Remoción de piridina en función del tiempo (7 pH/160 ppm/60 g)

En la Figura 4.25 en los últimos minutos de la degradación se observa un ligero aumento de concentración de piridina, el porcentaje de remoción alcanzado después de 240 min de reacción fue de 29.67% estos valores de remoción son bajos en comparación con las otras corridas, debido a la concentración del contaminante, a una cantidad menor del catalizador y al pH neutro utilizando durante esta corrida de degradación. Puede inferirse que otra de las razones es el taponamiento de los sitios activos del catalizador debido al uso continuo durante cada una de las corridas.

4.4.2.4 Degradación de piridina en medio sintético 7 pH/ 20 ppm/ 20 g

En la siguiente Figura 4.36 se observa el comportamiento de la corrida de degradación de piridina en medio sintético bajo las condiciones de operación 7 pH, 20 ppm y 20g de catalizador.

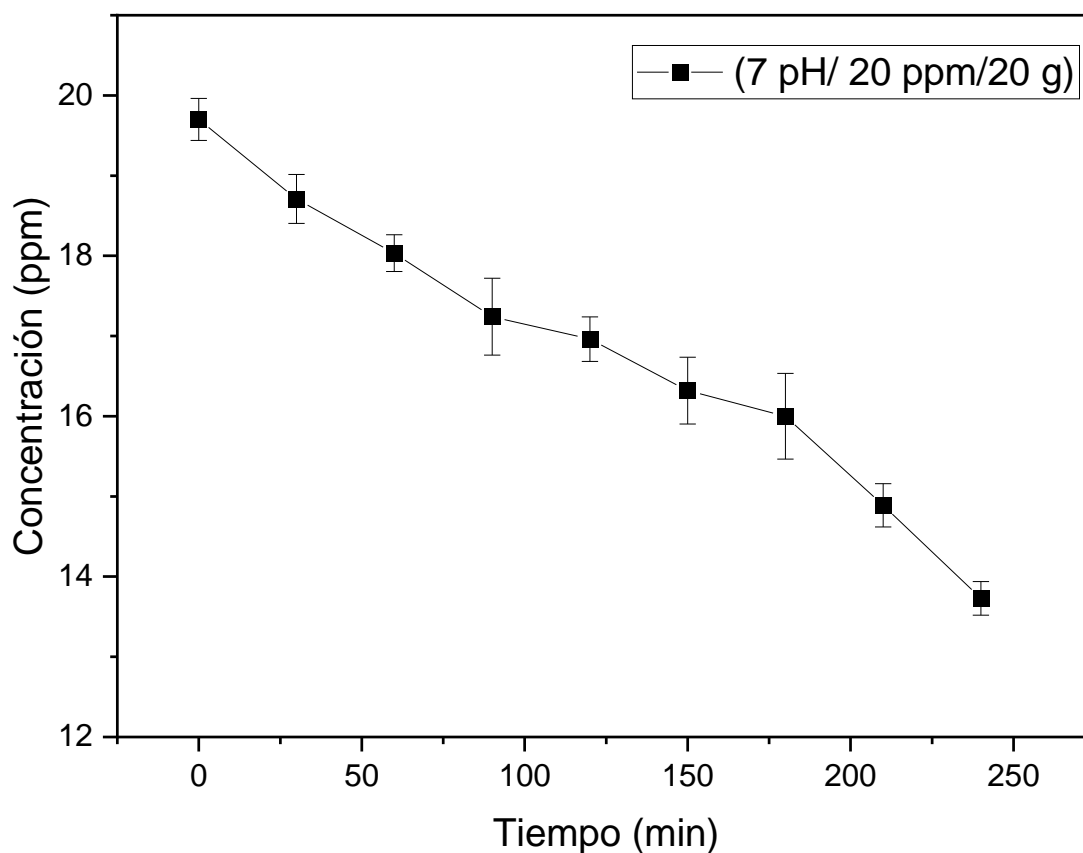


Figura 4.36 Remoción de piridina en función del tiempo (7 pH/20 ppm/20 g)

Los resultados obtenidos de esta corrida de degradación muestran cómo se degrada el contaminante de manera lineal con respecto al tiempo. El porcentaje de remoción obtenido en esta corrida de degradación fue de 30.28% con una desviación de 5.03. Los porcentajes de remoción obtenidos fueron bajos en comparación con las otras corridas de degradación anteriores y esto puede deberse a varias razones una de ellas es el pH neutro de la solución el cual adicionar el catalizador aumento su basicidad alentando el proceso degradativo, por otro lado también fue significativo la cantidad de catalizador utilizada en esa corrida ya que

al solo utilizarse 20 g del catalizador se disminuyó la superficie de contacto del catalizador en el seno de la reacción provocando que la degradación fuera lenta y los porcentajes de remoción obtenidos bajos en comparación con otras corridas con diferentes condiciones.

4.4.2.5 Degradación de piridina en medio sintético 4 pH/ 160 ppm/ 100 g

En la Figura 4.37 se observa la corrida de degradación que corresponde a las condiciones de operación 4 pH, 160 ppm y 100 g de catalizador.

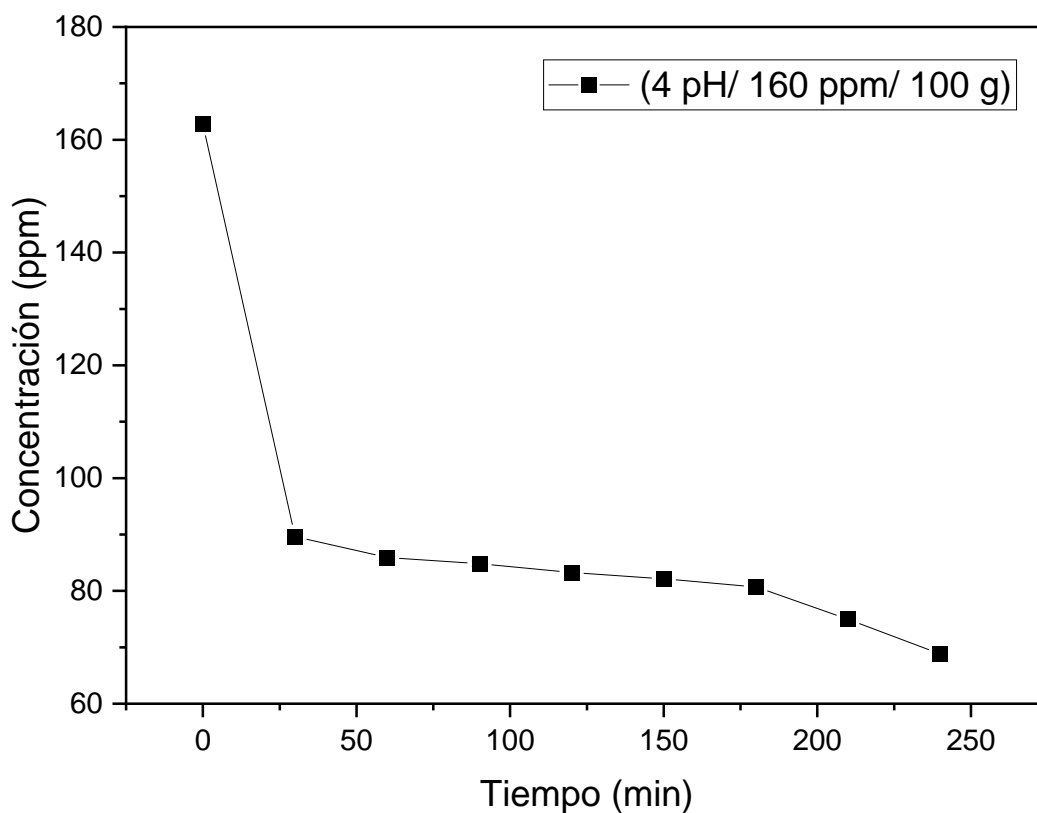


Figura 4.37 Remoción de piridina en función del tiempo (4 pH/160 ppm/100 g)

El mayor porcentaje de degradación obtenido fue de 57.7% con una desviación de 0.54 en condiciones de 4 pH, 160 ppm de concentración del contaminante y 100 g de catalizador, se observa un claro descenso en la concentración del contaminante durante los primeros 30 minutos y esto puede deberse a la mayor superficie de contacto de la solución con el catalizador en medio ácido la cual favoreció el proceso degradativo. El pH aumenta en el

seno de la reacción una vez transcurrido el tiempo, ya que la basicidad del catalizador al tener contacto con el contaminante aumenta el pH en la solución, lo que pudo desfavorecer el proceso degradativo sin embargo el porcentaje de remoción obtenido es importante dada la naturaleza del compuesto recalcitrante y el tiempo de remoción.

4.4.2.6 Degradación de piridina en medio sintético 7 pH/ 160 ppm/ 60 g

En la Figura 4.38 se observa la corrida de degradación de piridina en medio sintético bajo las condiciones de operación 7 pH, 160 ppm y 60 g de catalizador con la finalidad de evaluar el comportamiento de la reacción, así como los porcentajes de remoción obtenidos.

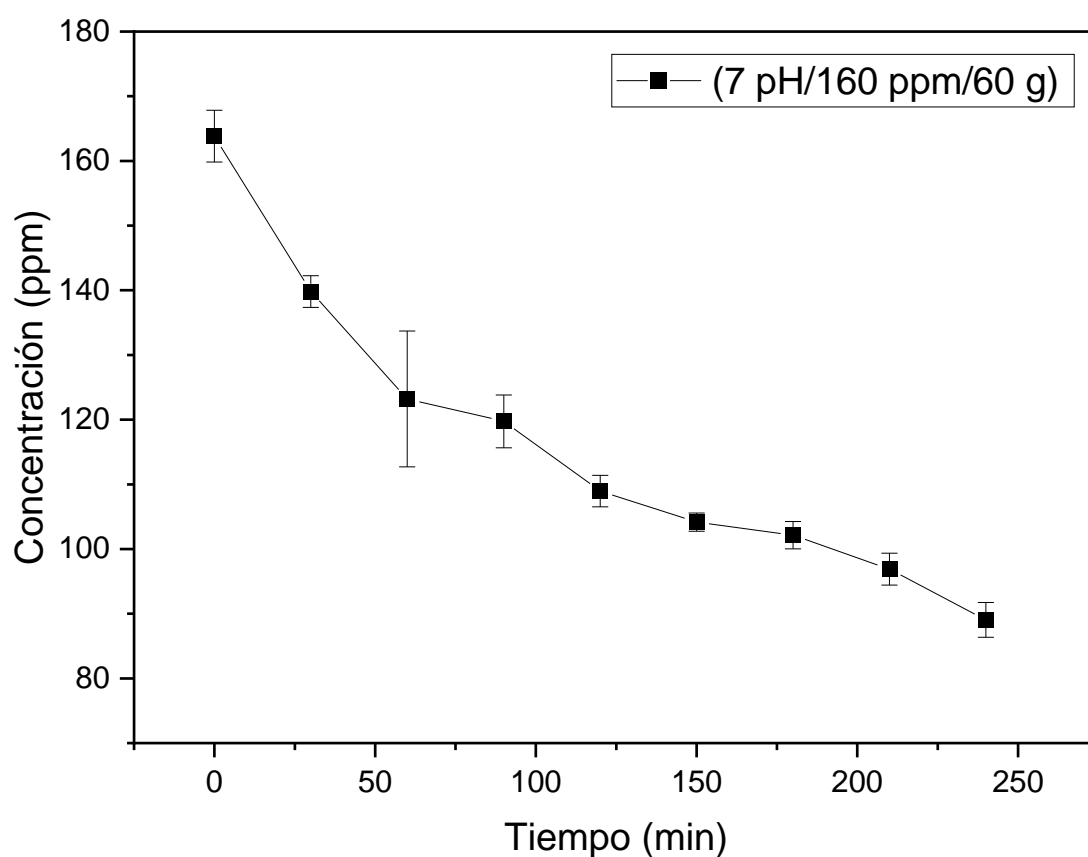


Figura 4.38 Remoción de piridina en función del tiempo (7 pH/160 ppm/60 g)

En la Figura 4.38 se observa la cinética de remoción de piridina en donde se obtuvieron porcentajes de remoción de 45.6 % con una desviación de 2.96 la degradación de piridina fue baja en comparación con otras corridas experimentales, uno de los factores fue el pH neutro de la disolución que al adicionar el catalizador hubo un aumento de basicidad en el seno de la reacción.

4.4.2.7 Degradación de piridina en medio sintético 10 pH/ 160 ppm/ 100 g

En la Figura 4.39 se observa otra de las corridas de degradación de piridina en medio sintético bajo las condiciones de operación 10 pH, 160 ppm y 100 g de catalizador.

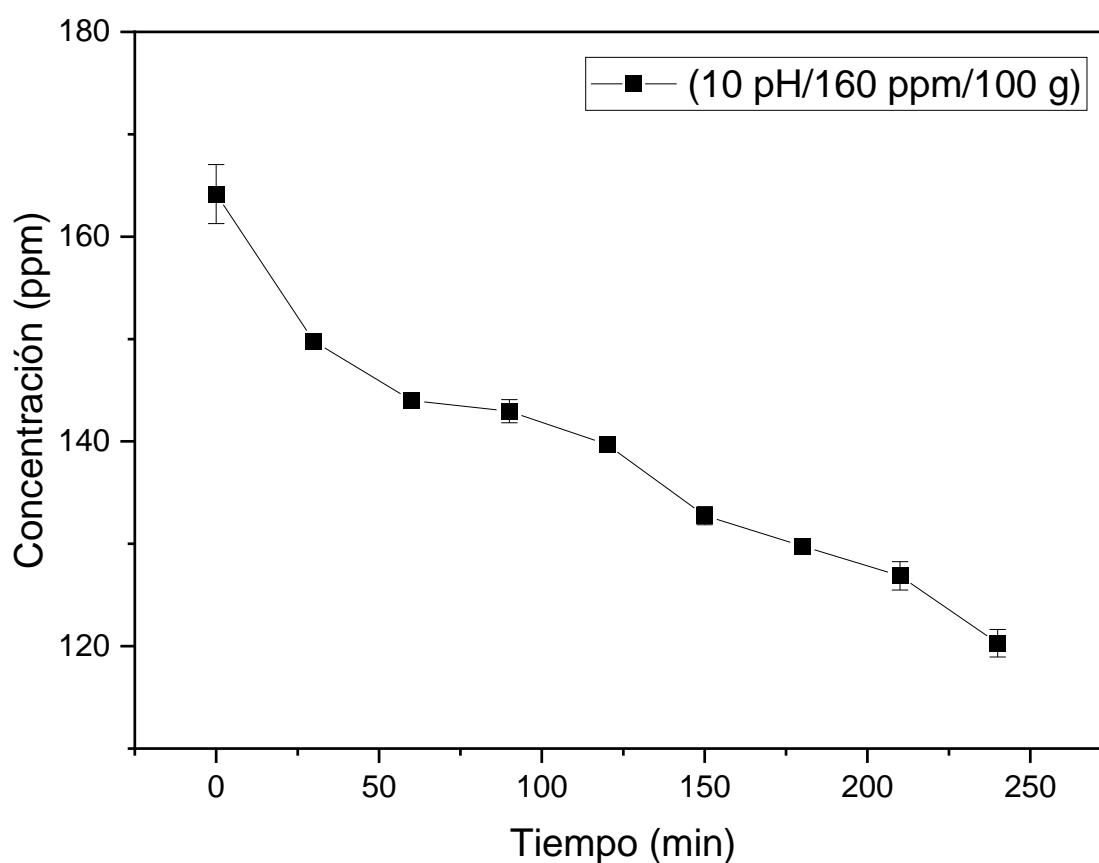


Figura 4.39 Remoción de piridina en función del tiempo (10 pH/160 ppm/100 g)

El mayor porcentaje de degradación obtenido fue de 33.11% con una desviación de 1.10 en condiciones de 10 pH, 160 ppm de concentración del contaminante y 100 g de catalizador,

no se obtuvo una remoción total del contaminante por el pH básico en el seno de la reacción, lo que pudo provocar que no existiera una remoción acelerada del contaminante y por ende el porcentaje de remoción obtenido sea menor en comparación con las otras corridas de degradación.

4.4.2.8 Degradación de piridina en medio sintético 10 pH/ 160 ppm/ 20 g

En la Figura 4.40 se muestran los resultados de la corrida de degradación de piridina en medio sintético bajo las condiciones de operación 10 pH, 160 ppm y 20g de catalizador.

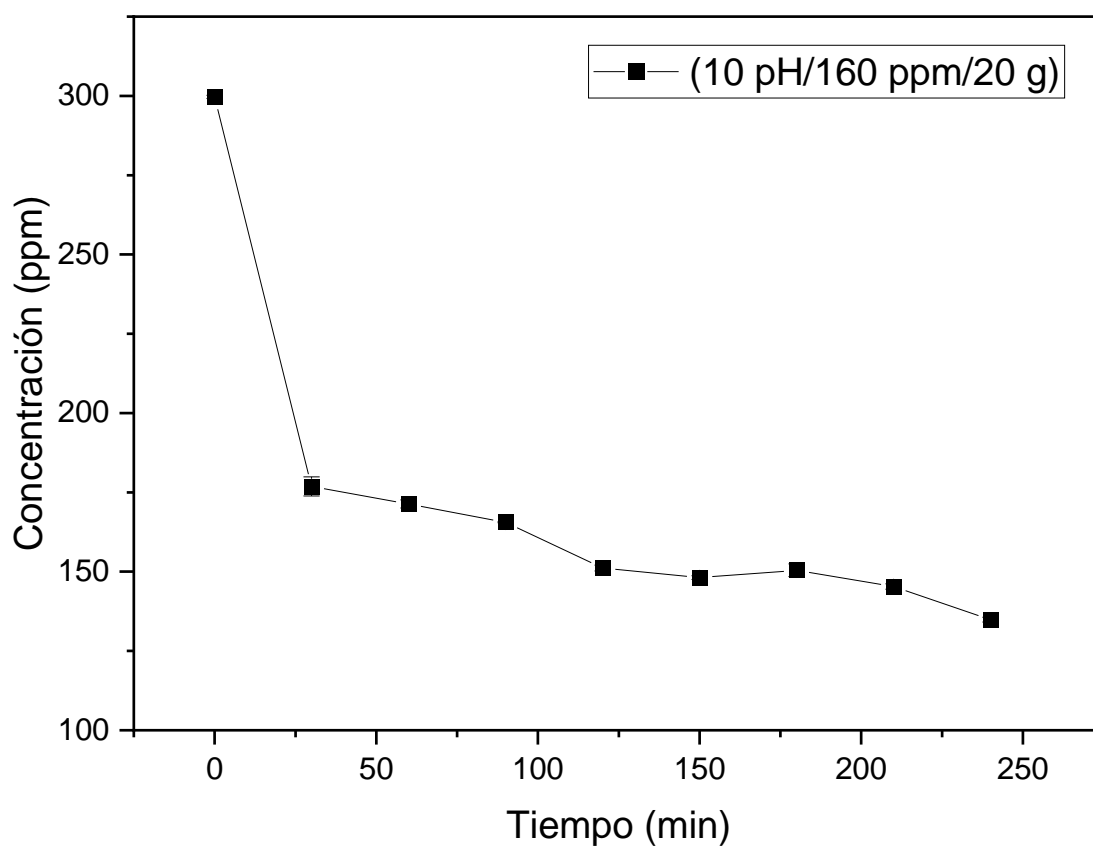


Figura 4.40 Remoción de piridina en función del tiempo (10 pH/160 ppm/20 g)

El porcentaje de remoción obtenido fue de 40 % con una desviación de 0.13 en condiciones de 10 pH, 160 ppm de concentración del contaminante y 20 g de catalizador, se puede

observar una acelerada disminución del contaminante durante los primeros minutos de la remoción la cual decrece en los minutos posteriores sin embargo se obtuvieron remociones importantes del contaminante en un menor tiempo.

4.4.2.9 Degradación de piridina en medio sintético 10 pH/ 160 ppm/ 20 g

En la Figura 4.41 se observa la corrida de degradación de piridina en medio sintético bajo las condiciones de operación 10 pH, 160 ppm y 20 g de catalizador.

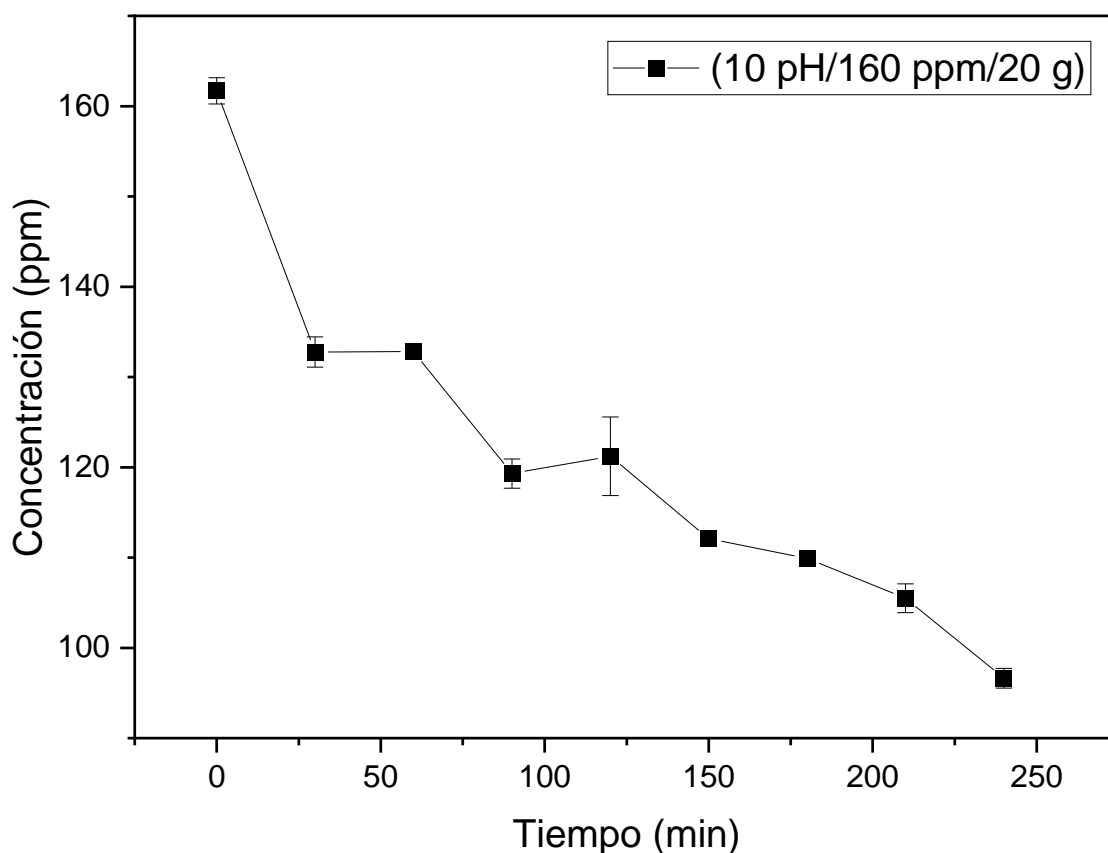


Figura 4.41 Remoción de piridina en función del tiempo (10 pH/160 ppm/20 g)

En esta corrida de degradación se obtuvo un porcentaje de remoción de 54.9% con una desviación de 0.54 en condiciones de 4 pH, 160 ppm de concentración del contaminante y 100 g de catalizador.

4.4.2.10 Degradación de piridina en medio sintético 7 pH/ 20 ppm/ 100 g

La Figura 4.42 presenta los resultados de la corrida de degradación de piridina en medio sintético bajo las condiciones de operación 7 pH, 20 ppm y 100 g de catalizador.

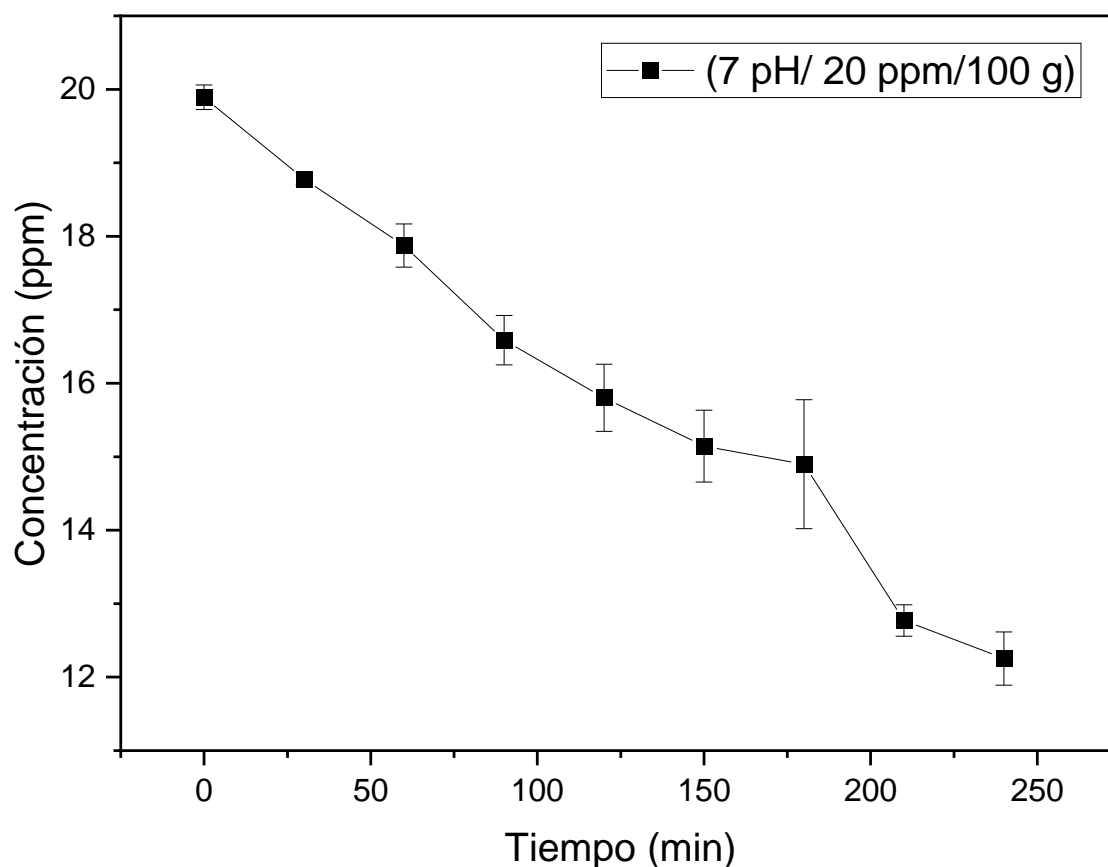


Figura 4.32 Remoción de piridina en función del tiempo (7 pH/20 ppm/100 g)

El porcentaje de remoción obtenido fue de 38.41% con una desviación de 2.6, durante los últimos minutos de la remoción se observa un aumento en la concentración esto puede deberse a la presencia de compuestos intermedios formados durante el proceso degradativo como catecol, ácido acético, ácido fórmico entre otros.

4.4.2.11 Degradación de piridina en medio sintético 10 pH/ 20 ppm/ 60 g

En la Figura 4.43 muestra otra de las corridas de degradación de piridina en medio sintético bajo las condiciones de operación 10 pH, 20 ppm y 60g de catalizador.

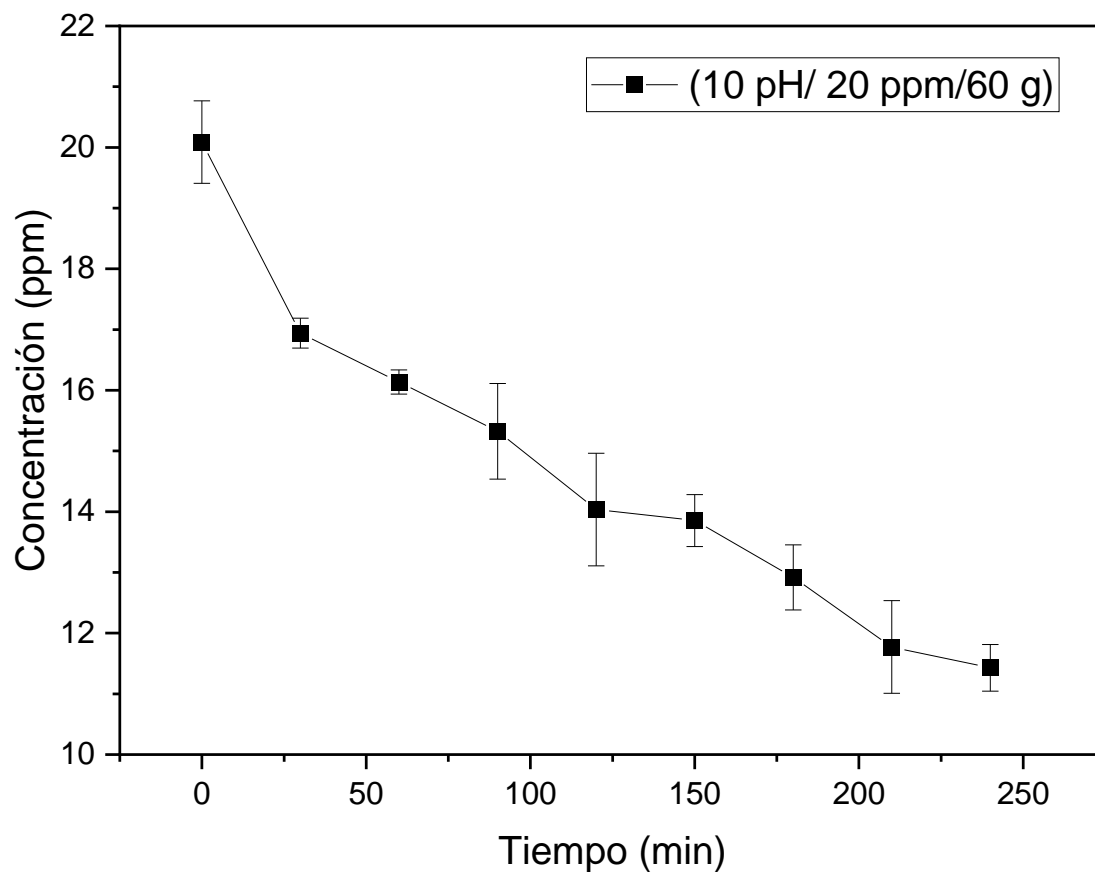


Figura 4.43 Remoción de piridina en función del tiempo (10 pH/20 ppm/60 g)

En la Figura 4.43 se observa la cinética de remoción de piridina en la cual se obtuvo un porcentaje de remoción del contaminante de 43.04% con una desviación de 3.83. En esta corrida se obtuvo un porcentaje importante de remoción del contaminante dado el poco tiempo de la reacción empleado, las condiciones de remoción fueron las adecuadas sin embargo el aumento del pH en el seno de la reacción, así como la cantidad del catalizador fueron factores que influyeron significativamente en la remoción total del contaminante.

4.4.2.12 Degradación de piridina en medio sintético 7 pH/ 300 ppm/ 100 g

En la Figura 4.44 se observa la corrida de degradación de piridina en medio sintético bajo las condiciones de operación 7 pH, 300 ppm y 100 de catalizador.

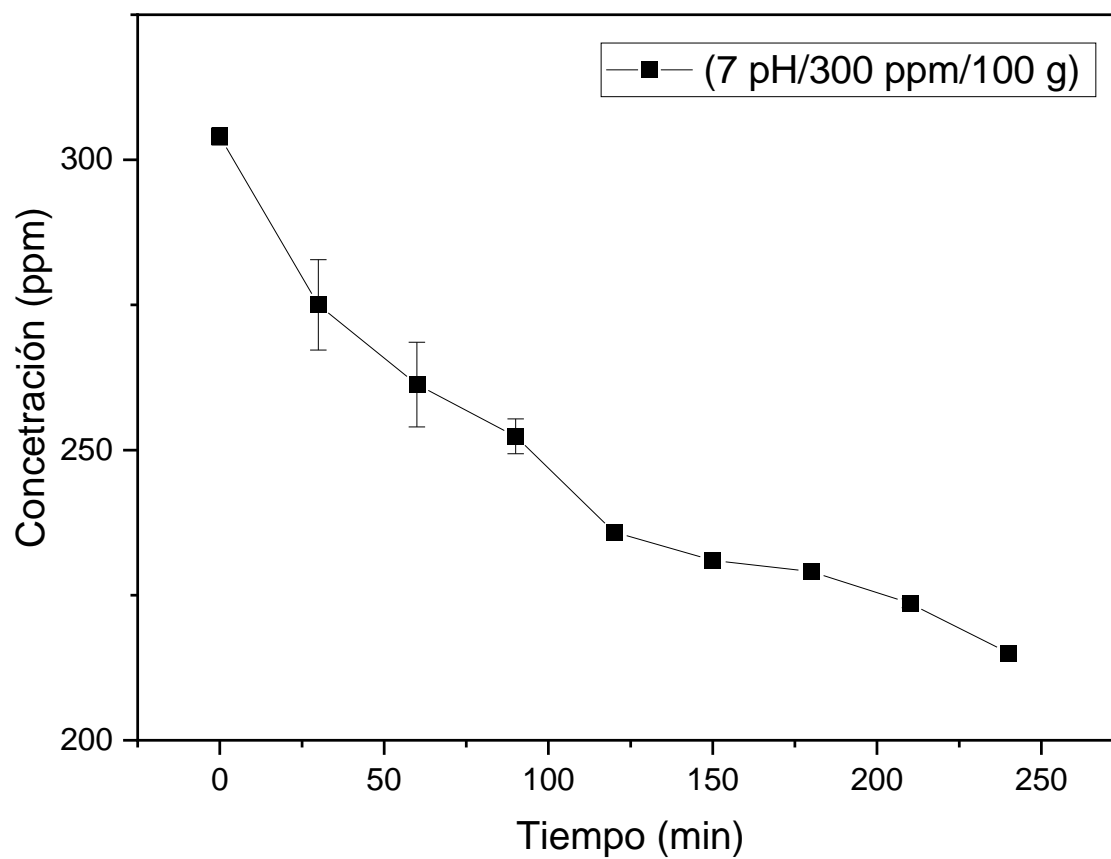


Figura 4.44 Remoción de piridina en función del tiempo (7 pH/300 ppm/100 g)

El porcentaje de degradación obtenido fue de 29 % con una desviación de 0.07 bajo las condiciones descritas en la Figura 4.44, una de las razones por las cuales no se obtuvieron porcentajes mayores de remoción del contaminante puede ser el aumento del pH en el seno de la reacción, ya que la basicidad del catalizador al tener contacto con el contaminante aumenta el pH en la solución, lo que puede provocar que no exista una remoción acelerada del contaminante.

4.4.2.13 Degradación de piridina en medio sintético 7 pH/ 160 ppm/ 60 g

En la Figura 4.45 se observa la corrida de degradación de piridina en medio sintético bajo las condiciones de operación 7 pH, 160 ppm y 60g de catalizador.

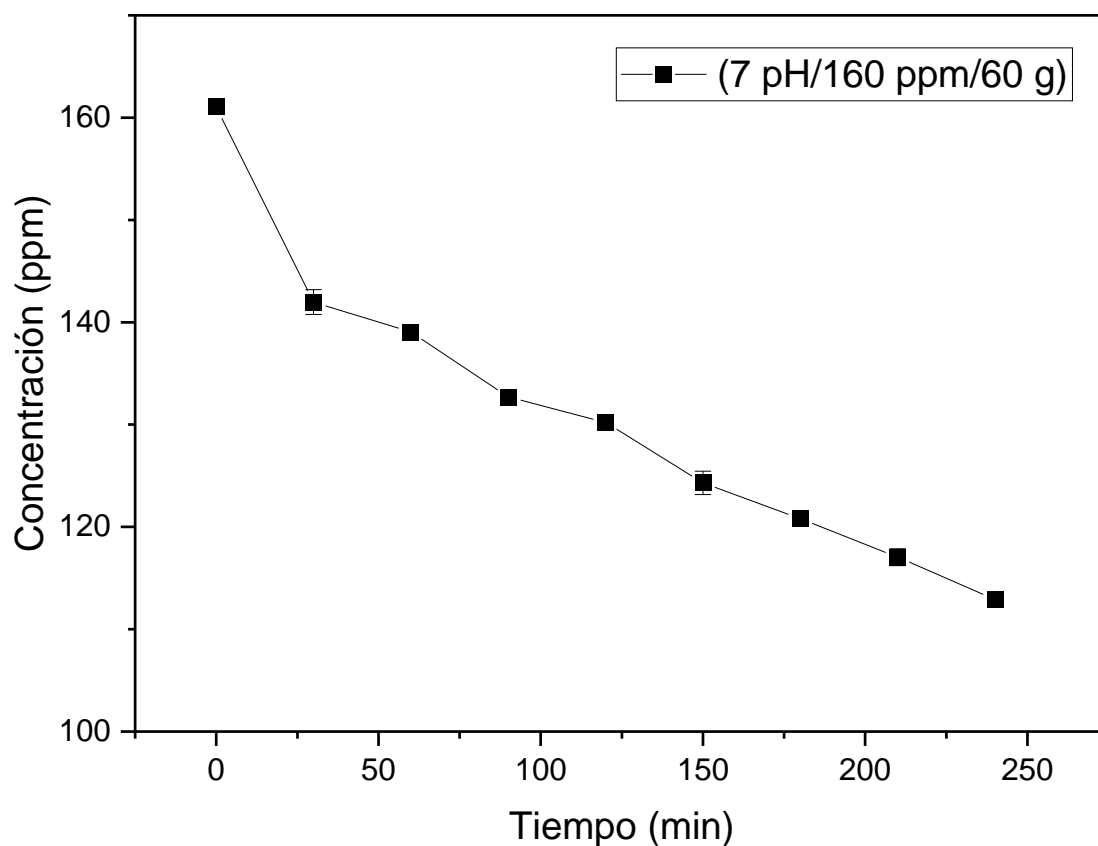


Figura 4.45 Remoción de piridina en función del tiempo (7 pH/160 ppm/60 g)

En la Figura 4.35 se observa una remoción del contaminante del 29.89% con una desviación de 0.006 en condiciones de 7 pH, 160 ppm de concentración del contaminante y 60 g de catalizador, los porcentajes de remoción obtenidos en esta corrida fueron bajos en comparación con los otros resultados obtenidos, y esto puede deberse al taponamiento de los sitios fotoactivos del catalizador, que al ser utilizado recurrentemente puede perder su naturaleza fotocatalítica.

4.4.2.14 Degradación de piridina en medio sintético 7 pH/ 300 ppm/ 20 g

En la Figura 4.46 se observa la corrida de remoción de piridina en medio sintético bajo las condiciones de operación 7 pH, 300 ppm y 20 g de catalizador.

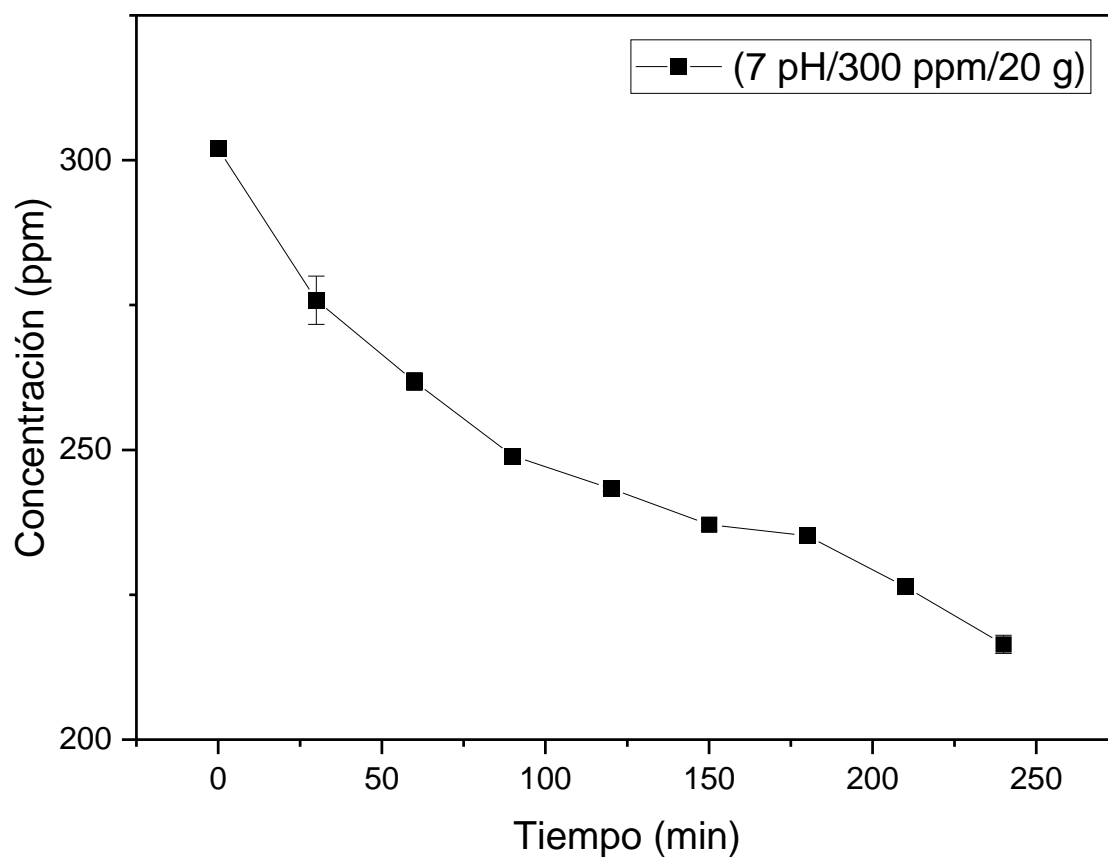


Figura 4.46 Remoción de piridina en función del tiempo (7 pH/300 ppm/20 g)

En la Figura 4.46 se puede observar la cinética de remoción del contaminante en medio sintético, se observa que el porcentaje de degradación obtenido fue 28.32% con una desviación de 0.72. Un porcentaje bajo en comparación con los otros resultados experimentales lo puede significar que el catalizador requiere ser remplazado o sustituido, a través de la impregnación del catalizador en nuevas perlas de alúmina para su uso poster

4.4.2.15 Degradación de piridina en medio sintético 10 pH/ 300 ppm/ 60 g

En la Figura 4.47 se presentan los resultados de la corrida de degradación de piridina en medio sintético bajo las condiciones de operación 10 pH, 300 ppm y 60 g de catalizador.

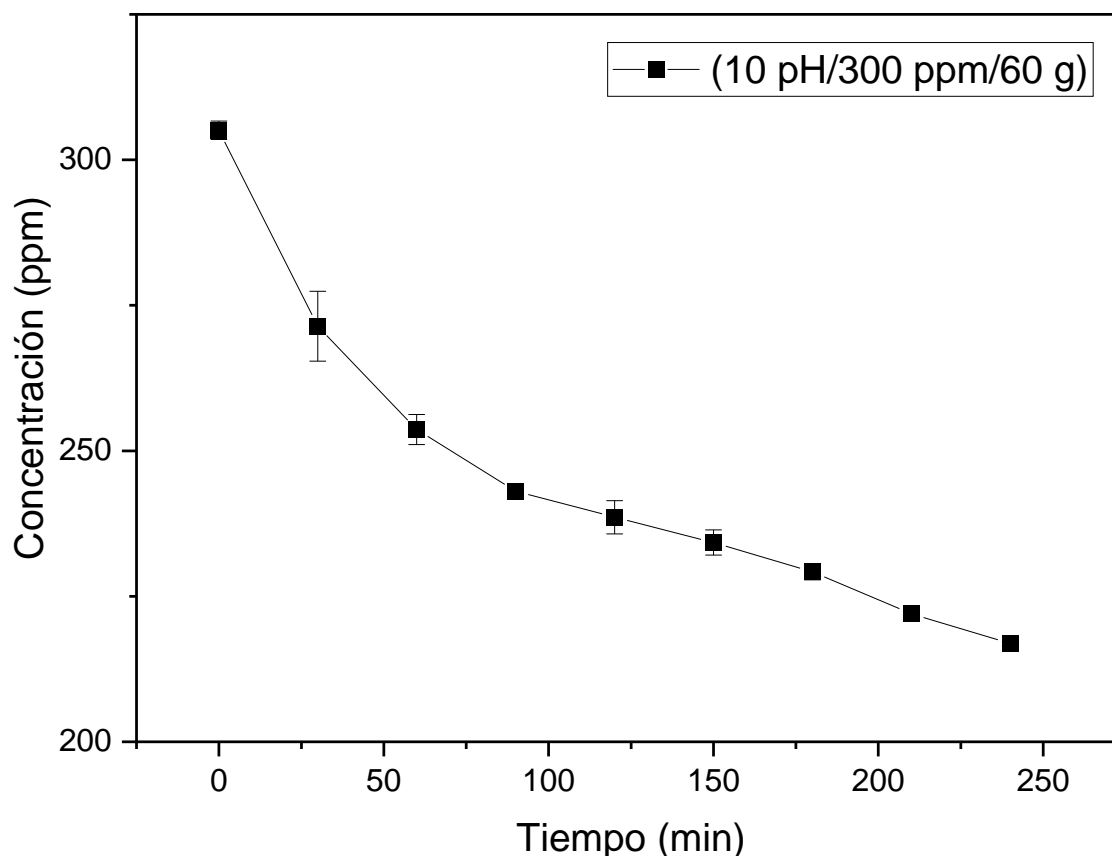


Figura 4.47 Remoción de piridina en función del tiempo (10 pH/300 ppm/60 g)

Los porcentajes obtenidos en el experimento 15 fueron de 28.9% con una desviación de 0.47. El porcentaje de remoción de esta corrida es bajo debido a que a un pH alcalino alto el óxido de zinc sufre una ionización (Montalvo *et al.*, 2019; Leyva *et al.*, 2008), a mayor pH se desarrollan menos sitios con carga positiva y más sitios con carga negativa en la superficie del catalizador, lo que no favorece la adsorción de piridina debido a la repulsión electrostática, lo que se traduce en una eliminación menor del contaminante (Zafar *et al.*, 2018).

La concentración del catalizador es muy importante para la eliminación efectiva de los contaminantes, ya que no debe ser excesiva, pues podría provocar la desactivación de las moléculas activadas debido a su colisión en estado basal. Esto afecta a la generación de radicales hidroxilos y a la probabilidad de que las moléculas de piridina puedan reaccionar. La concentración del contaminante también juega un papel fundamental en la degradación de piridina, debido a que se adsorben más moléculas del contaminante en la superficie del catalizador, lo que resulta en la disminución de los sitios fotoactivos, así como la generación de radicales hidroxilos (Montalvo *et al.*, 2022).

En la Figura 4.48 se observa que el aumento del pH en el seno de la reacción disminuye la velocidad de reacción del contaminante. Esto sucede debido a la naturaleza básica del catalizador que al tener contacto con el contaminante aumenta el pH en la solución, lo que puede provocar que no exista una remoción acelerada del contaminante Figura 4.38.

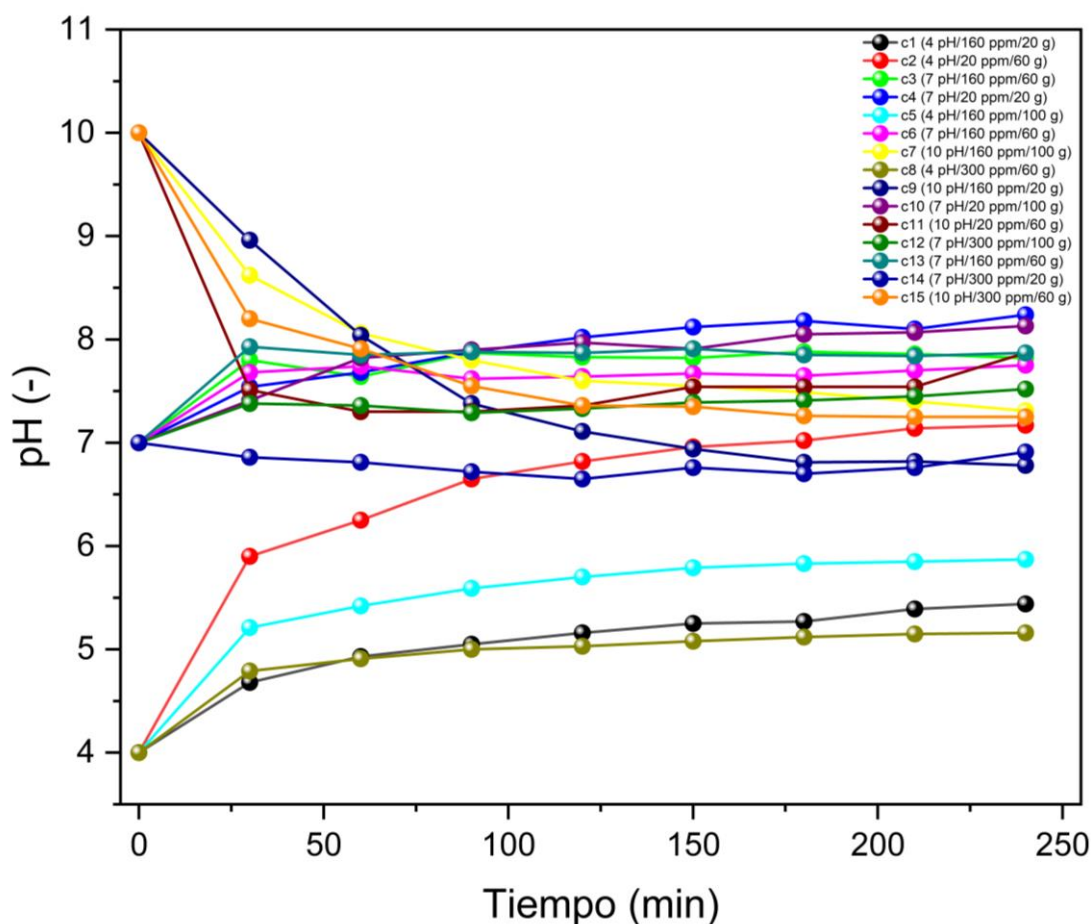


Figura 4.48 Seguimiento del pH en función del tiempo durante las corridas de degradación

En la Figura 4.49 se puede observar el seguimiento de la temperatura con respecto al tiempo, a partir de los 150 minutos de reacción la temperatura permanece constante, oscilando entre los 28 y 36 °C.

Otra de las razones por las que no se obtuvieron remociones totales del contaminante puede ser por la pérdida o desprendimiento del catalizador dopado del soporte debido a su uso y lavado en cada experimento de degradación, sin embargo, los resultados de remoción fueron los esperados ya que se alcanzaron importantes porcentajes de degradación de piridina bajo condiciones ácidas, por lo cual se puede deducir que el aumento del pH alcalino fue una de las causas de que no se obtuviera una remoción total del contaminante.

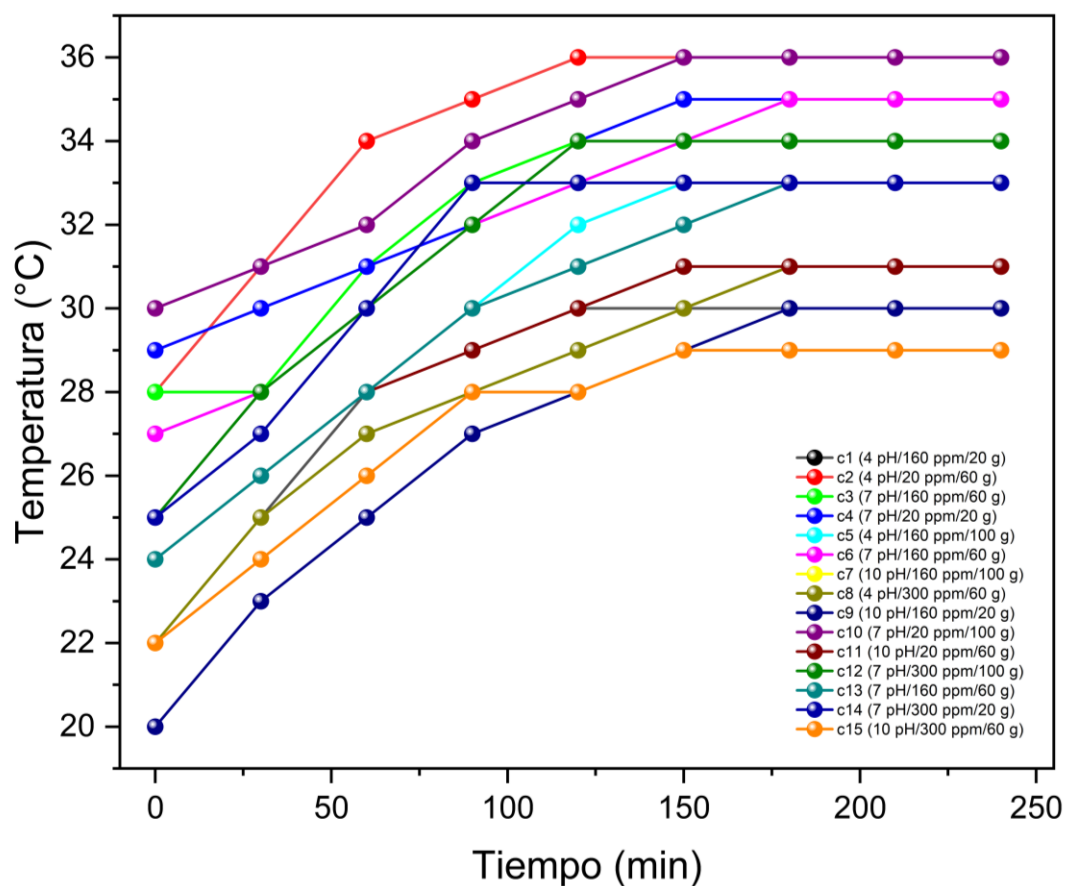


Figura 4.49 Seguimiento de la temperatura en función del tiempo durante las corridas de degradación

4.5 Determinación parámetros cinéticos

En este apartado se muestran los resultados obtenidos de los parámetros cinéticos de la remoción de piridina mediante un ajuste primer grado y la cinética de Langmuir-Hinshelwood.

4.5.1 Cálculo de la constante aparente de velocidad de reacción

La cinética de un proceso de degradación fotocatalítica heterogéneo, normalmente se ajusta a una cinética de primer orden sin embargo para probar que tuviera un mayor ajuste se realizó el cálculo para la velocidad de reacción de orden cero y de orden uno comprobando que el mejor ajuste corresponde al orden 1, como se muestra en la Figura 4.50.

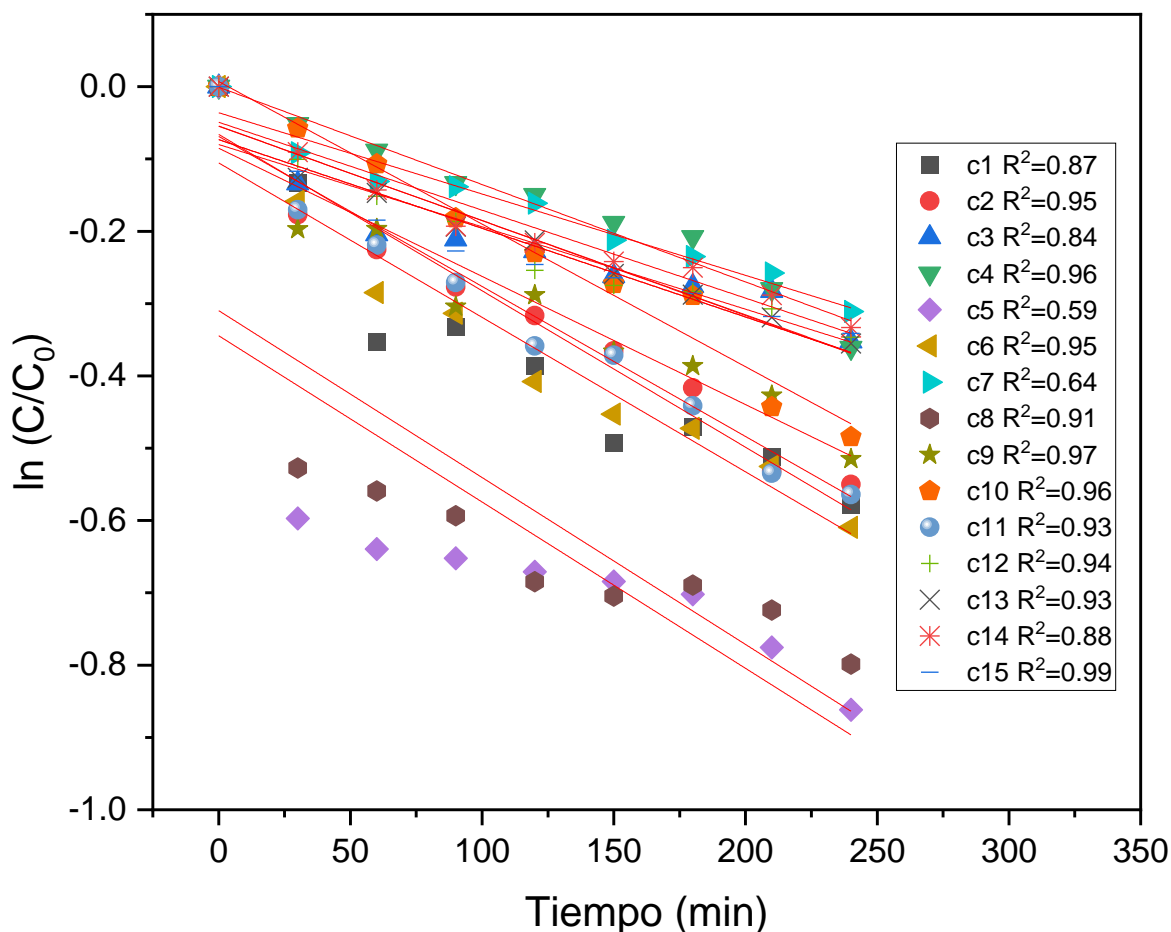


Figura 4.50 Concentraciones normalizadas versus tiempo de reacción.

En la Figura 4.50 se observa la concentración normalizada graficada contra el tiempo de reacción obteniendo un coeficiente de determinación (R^2) cercano a 1, lo cual confirma el ajuste y la confiabilidad del modelo para las corridas de remoción, dicho ajuste se realizó con la finalidad de poder determinar los valores de la constante aparente de velocidad de reacción (k_a).

En la Tabla 4.7 se puede observar los valores de la constante aparente de velocidad de reacción obtenidos mediante la regresión lineal para cada una de las corridas de remoción de piridina de acuerdo con el análisis cinético de la oxidación fotocatalítica.

Tabla 4.7 Valores numéricos de la velocidad de reacción para la piridina.

Corrida experimental	pH (-)	C_0 (ppm)	Cantidad del catalizador (g)	K_{apar}	R^2	r_a (ppm/h)	$1/r_a$ (h/ppm)	$1/C_0$ (1/ppm)
1	4	160	20	0.00214	0.87	0.3424	2.9206	0.0063
2	4	20	60	0.00208	0.95	0.0416	24.0385	0.0500
3	7	160	60	0.00114	0.84	0.1824	5.4825	0.0063
4	7	20	20	0.00135	0.96	0.0270	37.0370	0.0500
5	4	160	100	0.0023	0.59	0.3680	2.7174	0.0063
6	7	160	60	0.00112	0.95	0.1792	5.5804	0.0063
7	10	160	100	0.00231	0.64	0.3696	2.7056	0.0063
8	4	300	60	0.00177	0.91	0.5310	1.8832	0.0033
9	10	160	20	0.00197	0.97	0.3152	3.1726	0.0063
10	7	20	100	0.00216	0.96	0.0432	23.1481	0.0500
11	10	20	60	0.00131	0.93	0.0262	38.1679	0.0500
12	7	300	100	0.0013	0.94	0.3900	2.5641	0.0033
13	7	160	60	0.00122	0.93	0.1952	5.1230	0.0063
14	7	300	20	0.00123	0.88	0.3690	2.7100	0.0033
15	10	300	60	0.00112	0.99	0.3360	2.9762	0.0033

De acuerdo con los hallazgos obtenidos, se observa en la tabla una reducción en la constante de velocidad de reacción al incrementar la concentración inicial del reactivo. Este fenómeno sugiere que las reacciones de oxidación fotocatalítica siguen un comportamiento cinético caracterizado por la ecuación de Langmuir-Hinshelwood, como se señala en trabajos anteriores (fogler, 2001; Moctezuma y colaboradores, 2008).

$$-r_a = -\frac{dc}{dt} = \frac{k_1 C}{1 + k_2 C + \sum k_i C_i} \quad (4.1)$$

Dónde: r_a es velocidad de reacción, C es concentración, k_1 , k_2 es constante de reacción y constante de adsorción respectivamente y $\sum k_i C_i$ representa el término de adsorción de todos los productos intermediarios de la reacción de fotodegradación de los compuestos orgánicos.

Si se analizan los datos experimentales a tiempos de reacción muy cortos, es posible despreciar el término de adsorción de los productos intermedios. Entonces la Ecuación 4.1 se transforma en la Ecuación 4.2) (Gines-Palestino *et al.*, 2019).

$$r_a = -\frac{dc}{dt} = \frac{k_1 C}{1 + k_2 C} \quad (4.2)$$

Ahora bien, si se analiza la Ecuación 4.2 para concentraciones muy bajas de piridina donde $k_2 C \ll 1$ se obtiene la Ecuación 4.3

$$r_a = -\frac{dc}{dt} = \frac{k_1 C}{1 + k_2 C} = \frac{k_1 C}{1} = k_1 C \quad (4.2)$$

$$r_a = -\frac{dc}{dt} k_1 \quad (4.3)$$

Como se puede observar la Ecuación 4.3 es una combinación de la velocidad de primer orden con coeficiente cinético k_1 . Para concentraciones elevadas $k_2C \ll 1$, se obtiene la siguiente ecuación.

$$r_a = -\frac{dc}{dt} = \frac{k_1C}{1 + k_2C} = \frac{k_1C}{k_2C} = \frac{k_1}{k_2} \quad (4.4)$$

$$r_a = -\frac{dc}{dt} = \frac{k_1}{k_2} \quad (4.5)$$

Donde la Ecuación 4.5 es una ecuación de la velocidad de orden cero, con coeficientes cinético k_1/k_2 .

Con base en el análisis anterior se puede demostrar que la forma cinética general se puede representar de la siguiente manera:

$$r_a = -\frac{dc}{dt} = \frac{k_1C^m}{1 + k_2C^n} \quad (4.6)$$

Si los exponentes m y n tienen un valor de 1, las constantes k_1 y k_2 se pueden determinar directamente de la gráfica de velocidad de reacción con respecto a la concentración. La (Ec. 10) se puede linealizar utilizando las siguientes condiciones iniciales; $t=0$, $C=C_0$. La ecuación de velocidad de reacción inicial (4.6) se transforma en su inverso (4.7) en donde la ordenada al origen es k_2/k_1 y la pendiente está dada por $1/k_1$.

$$r_{a|t=0} = \frac{k_1C_0}{1 + k_2C_0} \quad (4.7)$$

$$\frac{1}{r_{a|t=0}} = \frac{1 + k_2C_0}{k_1C_0} = \frac{1}{k_1C_0} = \frac{k_2C_0}{k_1C_0} \quad (4.8)$$

$$\frac{1}{r_a|_{t=0}} = \frac{1}{k_1 C_0} = \frac{k_2}{k_1} \quad (4.9)$$

Una vez obtenidas las ecuaciones correspondientes, a partir de los datos experimentales de concentración vs tiempo para cada una de las corridas de piridina se determinó la velocidad de reacción inicial. Esto se realizó multiplicando la constante de reacción (k_{ap}) por la concentración inicial (C_0). A continuación, se muestran los resultados al graficar ($1/r_a$) vs ($1/C_0$) como se muestra en la Figura 4.41 que corresponden a los datos mostrados en la Tabla 4.7 de acuerdo con la Ecuación 4.9.

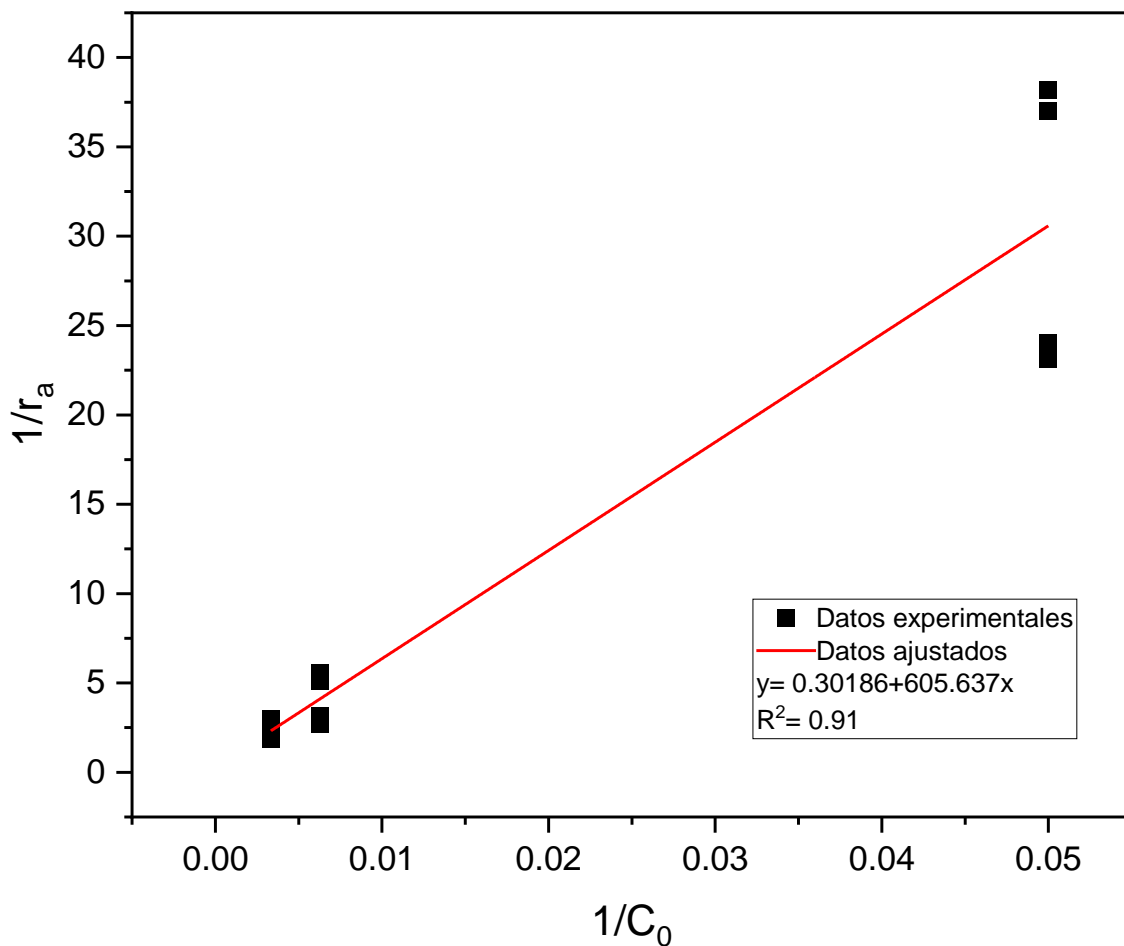


Figura 4.51 Representación gráfica de la regresión lineal del modelo de Langmuir–Hinshelwood

El resultado obtenido de $R^2 = 0.91$ presentado en la Figura 4.41 nos da una idea clara de cómo se encuentran distribuidos los puntos dentro de la gráfica, el resultado obtenido es aceptable dado que la mayoría de los puntos se posicionaron sobre la recta, obteniéndose un coeficiente de correlación de 0.95. En la Tabla 4.8 se muestran los parámetros cinéticos del modelo de Langmuir–Hinshelwood.

Tabla 4.8 Valores de la constante k_1 y k_2 de la piridina

k_1 (h^{-1})	k_2 (ppm/L)	R^2
0.00165	0.000498	0.91

Donde k_1 representa la constante de reacción y k_2 la constante de adsorción se puede observar que estas reacciones tienen un comportamiento de primer orden a bajas concentraciones y de pseudo primer orden u orden cero a concentraciones mayores, lo cual confirma el comportamiento del modelo de Langmuir – Hinshelwood.

CONCLUSIONES

Se obtuvieron los semiconductores ZnO y Pt-ZnO de acuerdo con dos diferentes agentes precipitantes (KOH y NaOH) de manera fácil y rápida por el método de precipitación directa, lo que permitió corroborar y ampliar el conocimiento sobre la síntesis de estos materiales mejorando sus características funcionales respecto a los resultados reportados en otras investigaciones y demostrar la influencia del uso de diferentes precursores y agentes precipitantes en la síntesis de nanomateriales.

Los resultados de la caracterización del ZnO y Pt-ZnO por espectroscopia infrarroja muestran que la síntesis se realizó correctamente ya que cada uno de los componentes que conforman cada semiconductor se aprecian en sus bandas características, siendo más pronunciada la banda del ZnO sintetizado con KOH. Los resultados de microscopía electrónica de barrido muestran que el menor tamaño de cristal se obtuvo con el agente precipitante NaOH, predominando conformaciones semiesféricas y formas de varilla; estas características morfológicas y estructurales favorecen su uso en procesos fotocatalíticos como nanorods, nanohilos y nanotubos para la degradación de contaminantes. Los análisis de difracción de rayos X (DRX) mostraron la formación de una estructura hexagonal (wurtzita) para los materiales de ZnO, obteniéndose un menor tamaño de cristal en las nanopartículas sintetizadas con el agente precipitante NaOH.

El desempeño del fotorreactor de lecho fluidizado para la degradación de piridina fue el esperado debido a que se obtuvieron porcentajes máximos de remoción de 57.7% para la solución de 160 ppm con un pH inicial de 4 y 100 g de catalizador, se puede deducir que el aumento del pH alcalino fue una de las causas de que no se obtuviera una remoción total del contaminante, sin embargo los resultados de remoción obtenidos en el corto tiempo en el cual se realizó el experimento fotocatalítico demuestran el potencial fotocatalítico del catalizador sintetizado.

De acuerdo con los resultados obtenidos se puede concluir que la degradación del contaminante puede ser mayor si se prolongan los tiempos de remoción y se evita el aumento de pH en el seno de la reacción, obteniendo una degradación total del contaminante lo que

avala el desempeño del reactor el cual se puede utilizar no solo en procesos biológicos sino también en procesos fotocatalíticos.

Además el éxito de la síntesis de los nanomateriales quedó demostrado no solo por el elevado band gap obtenido del Pt-ZnO sintetizado con precipitante KOH, que supera el band gap comercial del ZnO, sino también por los porcentajes de remoción obtenidos del proceso fotocatalítico demostrando que los nanomateriales sintetizados en esta investigación tienen excelentes propiedades químicas, ópticas, electroquímicas y fotocatalíticas, por lo cual estos nanomateriales pueden ser utilizados eficazmente como fotocatalizadores para la degradación no solo de piridina sino también de otros compuestos recalcitrantes.

RECOMENDACIONES

Se recomienda manipular el pH de en el seno de la reacción durante la remoción fotocatalítica debido a que los mejores resultados se obtuvieron en medios ácidos, desafortunadamente el catalizador por ser de naturaleza alcalina aumentaba el valor del pH cada que se ponía en contacto con la disolución, por lo cual se recomienda establecer un mecanismo en el reactor para manipular la variable que podría afectar el desempeño del reactor fotocatalítico de lecho fluidizado.

Se recomienda un control más estricto de la temperatura con la finalidad de mantener la temperatura constante dentro del reactor con la finalidad de evitar que la temperatura aumente a mayores tiempos de remoción favoreciendo de este modo el aumento de la cantidad de oxígeno disuelto en el reactor y con ello la velocidad de reacción.

Se recomienda realizar varias veces la impregnación del catalizador sintetizado sobre las perlas de alúmina ya que al utilizarlo de manera recurrente los poros del catalizador pueden saturarse con piridina ocasionando un taponamiento de los sitios fotoactivos, también puede existir una pérdida o desprendimiento del catalizador del soporte por los lavados que se realiza al termino de cada prueba de degradación, lo cual se traduce en la disminución del poder fotocatalítico del catalizador,

Se recomienda utilizar el catalizador en la remoción de otros contaminantes emergentes como: paracetamol, colorantes, fenol etc. Con la finalidad de evaluar su naturaleza degradativa, y comprobar que se puede utilizar para el tratamiento no solo de aguas residuales industriales sino también de otros efluentes contaminados.

Los resultados de remoción obtenidos fueron importantes dada la naturaleza del compuesto recalcitrante y el tiempo de remoción utilizado para lo cual se podría considerar el escalamiento del reactor para el tratamiento de efluentes contaminados con compuestos altamente recalcitrantes.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Aquino P., Osorio, A.M., Ninána E., Torres F. 2018. Caracterización de nanopartículas de ZnO sintetizadas por el método de precipitación y su evaluación en la incorporación en pinturas esmalte. *Rev Soc Quím Perú*. 84(1).
- ATSDR. 2016. Agencia para sustancias toxicas y el registro de enfermedades. Resumen de Salud Pública: Piridina (Pyridine). Recuperado el 12 abril de 2019. Disponible en: https://www.atsdr.cdc.gov/es/phs/es_phs52.html.
- Bandala, E., Corona-Vasquez, B., Guisar, R., & Uscanga, M. 2009. Deactivation of Highly Resistant Microorganisms in Water Using Solar Driven Photocatalytic Processes. *International Journal Of Chemical Reactor Engineering*, <https://doi.org/10.2202/1542-6580.1812>.
- Barrón Montes E. 2014. Síntesis y caracterización de nanoestructuras de óxido de zinc. Trabajo de grado, Instituto Politécnico Nacional, Ciudad de México, México.
- Bello, M., Abdul Raman, A., Purushothaman, M. 2017. Applications of fluidized bed reactors in wastewater treatment – A review of the major design and operational parameters. *Journal of cleaner production*, 141, 1492-1514, <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.09.148>.
- Carbajo- Olleros, J. 2013. Aplicación de la fotocatalisis solar a la degradación de contaminantes orgánicos en fase acuosa con catalizadores nanoestructurados de TiO₂. Trabajo de grado, Universidad Autónoma de Madrid, Madrid, España.
- Chen, H., Tang, M., Rui, Z., Wang, X., Ji, H. 2016. ZnO modified TiO₂ nanotube array supported Pt catalyst for HCHO removal under mild conditions. *Catalysis Today*, 264, 23-30, <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2015.08.024>.
- Cheng, N., Lifan L., Rui, H. (2018). Pt/TiO₂-ZnO in a circuit Photo-electro-catalytically removed HCHO for outstanding indoor air purification. *Separation and Purification Technology*. 206 (2018) 316–323, <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.06.024>.
- Chu, L., Yu, S., Wang, J. 2018. Degradation of pyridine and quinoline in aqueous solution by gamma radiation. *Radiation Physics and Chemistry*, <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2017.09.016>.

- Conagua. 2016. Comisión Nacional del Agua. Estadísticas del agua en México. p.124. Recuperado el 12 abril de 2019. Disponible en: <http://files.conagua.gob.mx/conagua/publicaciones/Publicaciones/EAM2016.pdf>.
- Dianat, S. 2018. Visible light induced photocatalytic degradation of direct red 23 and direct brown 166 by InVO₄-TiO₂ nanocomposite. *Iran. J. Catal.*, 8, 121. https://ijc.shahreza.iau.ir/article_604759.html.
- Debanath M. K.; Karmakar S. 2013. Determination of Structural and Optical Properties of Zn_{1-x}Cu_xO Nanoparticles by Chemical Bath Deposition Waste Recovery Technique. *Mater. Lett.* 111, 116–119. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2013.08.069>.
- Doménech X., Jardim W. F., Litter M. I. 2001. Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes. *Monografía del Programa Iberoamericano de Ciencia y Tecnología para el Desarrollo (CYTED)*. Recuperado el 12 abril de 2019. Disponible en: https://www.researchgate.net/publication/237764122_Procesos_avanzados_de_oxidacion_para_la Eliminacion_de_contaminantes
- EPA. 2019. United States Environmental Protection Agency. Pyridine CASRN 110-86-1. Recuperado el 12 abril de 2019. Disponible en: https://cfpub.epa.gov/ncea/iris2/chemicalLanding.cfm?substance_nmbr=261.
- Gines- Palestino, R. S., Cantú- Lozano, D., Montalvo- Romero C. 2014. Remoción de materia orgánica de vinazas mezcaleras en reactor fotocatalítico de discos rotativos. *Coloquio de Investigación Multidisciplinaria 2014. Journal CIM*, vol.2: 646-651. ISSN 2007-8102.
- Gines- Palestino R. S. 2015. Cálculo de la eficiencia de remoción de fenol en vinazas de mezcal en un reactor fotocatalítico de discos rotativos (RFDR). Tesis de Maestría, Instituto Tecnológico de Orizaba, Veracruz, México.
- Gines-Palestino, R.S., Oropeza- De la Rosa, E., Montalvo- Romero, C., Cantú- Lozano, D. 2020. Rheokinetic and effectiveness during the phenol removal in mescal vinasses with a rotary disks photocatalytic reactor (RDPR). *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, 19, 653-665, <https://doi.org/10.24275/rmiq/Cat673>.
- Ghorbani, H. R., & Mehr, F. P. (2015). Synthesis of ZnO Nanoparticles by Precipitation Method, *Oriental Journal of Chemistry*. Vol 31(2), 1219-1221.

- Gómez- Jareño N. A. 2012. Recubrimientos mesoporosos y mesoestructurados de TiO₂-anatasa por el método sol-gel para aplicaciones en sistemas fotocatalíticos. Tesis de Doctorado, Universidad Autónoma de Madrid, España.
- González Vera O.F., Mutiz J.J., Urresta Aragón J. Synthesis and characterization of Cu type catalysts supported on MgO, SiO₂, ZnO, and Al₂O₃ applied to the hydrogenolysis of glycerol. (2017). *Rev.ion.* 30(2): 31-41. <http://dx.doi.org/10.18273/revion.v30n2-2017003>.
- Gosu V., Sikarwar P., Subbaramaiah V. 2018. Mineralization of pyridine by CWPO process using nFeO/GAC catalyst. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6(1), 1000-1007. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.01.017>.
- Herrera Olivarez G. 2014. Degradación de contaminantes presentes en agua mediante fotocatálisis solar. Tesis de maestría, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad de México, México.
- Huang, D., Wang, C., Yin, H., Zhang, S., Qin, S., & Liu, W. 2019. Enhancement of the quinoline separation from pyridine: Study on competitive adsorption kinetics in foam fractionation with salt. *Chemical Engineering Journal*, 359, 1150-1158, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.11.066>.
- INEGI. 2017. Instituto Nacional de Estadística y Geografía. Cuentas Nacionales de México. Recuperado el 12 abril de 2019. Disponible en: https://www.inegi.org.mx/contenidos/saladeprensa/boletines/2018/StmaCntaNal/CtasEcmcasEcolgicas2018_11.pdf.
- Ishikawa T., Matsumoto K., Kandori K. and Nakayama T. 2006. Synthesis of layered zinc hydroxide chlorides in the presence of Al (III). *Journal of Solid State Chemistry*; Vol. 179; pp.1110-1118.
- Jaramillo-Páez, C., Navío, J., Hidalgo, M., Macías, M. 2018. ZnO and Pt-ZnO photocatalysts: Characterization and photocatalytic activity assessing by means of three substrates. *Catalysis Today*, 313, 12-19, <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2017.12.009>.

- Jaramillo-Páez, C., Navío, J., Hidalgo, M., Macías, M. 2017. High UV-photocatalytic activity of ZnO and Ag/ZnO synthesized by a facile method. *Catalysis Today*, 284, 121-128, <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2016.11.021>.
- Kumar, S., Pandit, V., Bhattacharyya, K., Krishnan, V. 2018. Sunlight driven photocatalytic reduction of 4-nitrophenol on Pt decorated ZnO-RGO nanoheterostructures. *Materials Chemistry and Physics*, 214, 364-376, <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2018.04.113>.
- Le, A., Pung, S., Sreekantan, S., Matsuda, A., Huynh, D. (2019). Mechanisms of removal of heavy metal ions by ZnO particles. *Heliyon*, 5(4), e01440, <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2019.e01440>.
- Leyva E., Montalvo C., Moctezuma E. y Leyva S. 2008. Photocatalytic degradation of pyridine in water solution using ZnO as an alternative catalyst to TiO₂. *J. Ceramic Process. Res.* (5) 45-462.
- López-Ojeda, G. C., Vargas-Zavala, A. V., Gutiérrez-Lara, M. R., Ramírez-Zamora, R. M., Durán-Moreno, A. (2011). Oxidación fotoelectrocatalítica de fenol y de 4-clorofenol con un soporte de titanio impregnado con TiO₂. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, vol. 27(1), 75-84.
- López- Vázquez, A. 2015. Crecimiento de nano alambres de óxido de zinc verticalmente alineados usando el método sol- gel hidrotermal. Trabajo de grado, Benemérita universidad autónoma de Puebla, Puebla, México.
- Lu, Q., Zhang, C., Wang, W., Yuan, B., Zhang, Y., Rittmann, B. 2019. Bioavailable electron donors leached from leaves accelerate biodegradation of pyridine and quinoline. *Science of the Total Environment*, 654, 473-479, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.11.129>.
- Luna- Sánchez R.A., Sermeño- Resendiz B.B., Moctezuma E., Contreras- Bermúdez R.E., Leyva E., López- Barragán M.A. 2013. Fotodegradación de omeoprazol en solución acuosa utilizando TiO₂ como catalizador. *Revista Mexicana de Ingeniería Química*. 12(1), 85-95.
- Malato Rodríguez S. 2007. Descontaminación de aguas de lavado de envases de plaguicidas mediante fotocatálisis solar. Editorial CIEMAT. España.

- Martinello Savi B., Rodríguez L., Michael Bernardin A. 2012. Síntesis de nanopartículas de ZnO por el proceso sol-gel. Foro del recubrimiento cerámico. QUALICER 2012. Recuperado el 20 de abril de 2021. Disponible en: <https://www.qualicer.org/recopilatorio/ponencias/pdfs/2012200.pdf>.
- Medina, J. C., Portillo-Vélez, N. S., Bizarro, M., Hernández-Gordillo, A., & Rodil, S. E. 2018. Synergistic effect of supported ZnO/Bi₂O₃ heterojunctions for photocatalysis under visible light. *Dyes and Pigments*, 153, 106–116. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2018.02.006>.
- Montalvo, R. C., Aguilar, U. C., Cerón, B. J., Cantú-Lozano. D. 2012. Fundamentos de la catálisis heterogénea: Fotocatálisis. En: *Tópicos Selectos de Ingeniería Química*, (Aguilar C., Anguebes F., Cerón J. G., Cerón R. M., Córdova A. V., Montalvo C., Rangel M., Zavala J. del C.). Capítulo cuatro, pp: 74-90. ISBN: 978-607-7828-25-5. Editorial Universidad Autónoma del Carmen-UNACAR, México.
- Montalvo- Romero C., Aguilar- Ucan C. A., Cantú- Lozano D., Alcocer de la Hoz R., Anguebes Franchessi F. 2019. Degradación de piridina utilizando al ZnO dopado con Au y Ag utilizando luz natural. *Coloquio de investigación Multidisciplinaria (CIM)*. 7(1), 1410- 1416.
- Official Site of the State of New Jersey. 2018. Hoja informativa sobre sustancias peligrosas. Recuperado el 12 abril de 2019. Disponible en: <https://nj.gov/health/eoh/rtkweb/documents/fs/1624sp.pdf>.
- Perera Mercado, Y. A., Castruita de León, G., Saucedo Salazar, E. M. 2014. Síntesis y caracterización de alúmina- α vía sol-gel. Editorial académica española.
- Pérez Taborda, J. A., Gallego J.L., Román W. S., Landázuri H. R. 2008. Películas nanoestructuradas de óxido de zinc (ZnO). *Scientia et Technica* Año XIV, No 39, Universidad Tecnológica de Pereira. ISSN 0122-1701.
- Rajput, M., & Mishra, B. 2018. Biodegradation of pyridine raffinate using bacterial laccase isolated from garden soil. *Biocatalysis And Agricultural Biotechnology*, 17, 32-35, <https://doi.org/10.1016/j.bcab.2018.10.020>.
- Rangel, E., Melo, C., & Machado, F. 2018. Ceramic foam decorated with ZnO for photodegradation of Rhodamine B dye. *Boletín de la sociedad española de cerámica y vidrio*, 139, 1-7, <https://doi.org/10.1016/j.bsecv.2018.10.002>.

- Reilly, K., Fang, B., Taghipour, F., Wilkinson, D. 2017. Enhanced photocatalytic hydrogen production in a UV-irradiated fluidized bed reactor. *Journal of Catalysis*, 353, 63–73, <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2017.07.003>.
- Rodríguez-Arias E. N., Graffeo-Fernández S.A., Mei M, Mui-Cho. 2010. Adsorción de piridina y quinolina sobre catalizadores de WS₂ promovidos por níquel. *Revista cubana de química*. Vol. XXII, no. 2: 25- 33. ISSN: 0258-5995.
- Rosales- Gonzales, O. 2017. Síntesis y caracterización de catalizadores Pt/ZnO, Ni/ZnO y Pt-Ni/ZnO 1-D por el método hidrotermal para la generación de H₂ por OSRM. Trabajo de grado. Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Hidalgo, México.
- Rubiano, C. M., Laguna, W. A., Zapata, C. E., Marín, J. M. (2005). Estudio sobre las posibilidades de aplicación de la fotocatálisis heterogénea a los procesos de remoción de fenoles en medio acuoso. *Gestión y Ambiente*, vol. 8(1), 105-121.
- Ruiz- Peralta, M. L. 2012. Síntesis de nanocomposites de m/ZnO (m= Ag o Au) por irradiación de microondas. Tesis de Doctorado. Instituto de Física “Luis Rivera Terrazas”, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Puebla, México.
- Santos, L. K., Cestari, A. 2014. Aluminato de Potássio: Um Catalisador Sintético e Reutilizável para Uso na Produção de Biodiesel. *Rev. Virtual Quim.*, 2014, 6 (4), 1021-1032, <https://doi.org/10.5935/1984-6835.20140064>.
- Sanz Serrano, A. 2016. Nanopartículas de óxido de zinc para la mejora de dispositivos de almacenamiento de energía. Trabajo de grado. Universidad Politécnica de Cartagena, Cartagena, España.
- Solís- Pomar, F.J. 2012. Síntesis de nanoestructuras en 1D de ZnO para su uso en aplicaciones de energía y ambientales. Tesis de Doctorado. Facultad de Ciencias Físico Matemáticas, División de Estudios de Posgrado, Universidad Autónoma de Nuevo León, Nuevo león, México.
- Tena- Zaera R. 2004. El óxido de zinc: crecimiento cristalino mediante transporte en fase gaseosa y caracterización de propiedades físicas. Tesis de Doctorado. Universidad de Valencia, Valencia, España.
- Vaiano, V., Jaramillo-Paez, C., Matarangolo, M., Navío, J., Del Carmen Hidalgo, M. 2019. UV and visible-light driven photocatalytic removal of caffeine using ZnO

modified with different noble metals (Pt, Ag and Au). *Materials Research Bulletin*, 112, 251- 260, <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2018.12.034>.

- Vaiano, V., Matarangolo, M., Sacco, O. 2018. UV-LEDs floating-bed photoreactor for the removal of caffeine and paracetamol using ZnO supported on polystyrene pellets. *Chemical Engineering Journal*, 350, 703-713, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.06.011>.
- Verdeja González L. F., García Coque M. P., Huerta Nosti M. A. 1992. El óxido de zinc: Propiedades y aplicaciones. *Revista de Minas*. 7, 87-96.
- Verdeja González L. F., García Coque M. P., Huerta Nosti M. A. 1993. Variación de las propiedades físicas del óxido de zinc con la temperatura. *Boletín de la sociedad española de cerámica y vidrio*. 32 (4), 267-271.
- Wauquier, J. 2004. El refinado del petróleo. Editorial Diaz de Santo. Pag. 12- 323, Madrid, España.
- Xu, S. and Lin- Wang, Z. (2011). One-Dimensional ZnO Nanostructures: Solution Growth and Functional Properties. *Nano Res.*, 4(11): 1013–1098, <https://doi.org/10.1007/s12274-011-0160-7>.
- Yan, X., Duan, X., Zhou, X., Chen, S., Liang, S., Guo, Z. 2018. The interplay of Au nanoparticles and ZnO nanorods for oxygen-promoted, base-free, complete formaldehyde reforming into H₂ and CO₂. *Catalysis Communications*, 117, 5-8, <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2018.08.015>.
- Zafar, M., Dar, Q., Nawaz, F., Zafar, M., Iqbal, M., Nazar, M. 2018. Effective adsorptive removal of azo dyes over spherical ZnO nanoparticles. *Journal of Materials Research and Technology*, 8(1), 713-725, <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2018.06.002>.
- Zalat, O., & Elsayed, M. 2013. A study on microwave removal of pyridine from wastewater. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 1, 137-143, <https://doi.org/10.1016/j.jece.2013.04.010>.
- Zanella R. 2014. Aplicación de los nanomateriales en catálisis. *Mundo Nano*. Vol. 7, No. 12. 66- 82. Disponible en: www.mundonano.unam.mx.
- Zhou, H. & Smith, D. W. 2002. Advanced technologies in water and wastewater treatment. *Canadian Journal of Civil Engineering*. 1: 247-264.

PRODUCTOS ACADÉMICOS

- Fue publicado en la *Revista Mexicana de Ingeniería Química* el artículo JCR titulado: “**Rheokinetic and effectiveness during the phenol removal in mescal vinasses with a rotary disks photocatalytic reactor (RDPR)**” en el 2020.
- Fue financiado por parte de la **Convocatoria de Proyectos de Investigación Científica y de Desarrollo Tecnológico 2020** de COVEICYDET con el proyecto titulado: “**Fotodegradación de la piridina en un reactor de lecho fluidizado utilizando como catalizador óxido de zinc dopado con nano partículas de platino soportado en alúmina (Pt- ZnO/ Al₂O₃)**”, con número de proyecto: 15 0021/2021 en el 2021
- Artículo presentado en el *Coloquio de Investigación Multidisciplinaria Evento Internacional (CIM)* denominado: “**Desempeño de un fotorreactor de lecho fluidizado en la degradación de piridina**”, en el 2021.
- Fue publicado en coautoría en la revista *Iranian Journal of Catalysis* el artículo JCR titulado: **Fluidized bed photoreactor for the removal of acetaminophen and pyridine using Al-doped TiO₂ supported on alumina** en el 2022.
- Fue publicado en coautoría el capítulo “**Quantification of Heavy Metal Levels in Sediments of the “Palizada” River in a Protected Natural Area of Southeastern México**” en el libro *Environmental Impact and Remediation of Heavy Metals* en el 2022.
- Fue publicado en coautoría en la revista *Processes* el artículo JCR titulado: **Synthesis, Modification, and Characterization of Fe₃O₄@SiO₂-PEI-Dextranase Nanoparticles for Enzymatic Degradation of Dextran in Fermented Mash** en el 2022.
- Se presentó la conferencia titulada “**Síntesis de nanocatalizadores para la degradación de compuestos recalcitrantes**” en la **Universidad Autónoma del Carmen** en el (2022).

- Fue publicado en la revista *Journal of the Brazilian Chemical Society* el artículo JCR titulado: **Microstructural, Morphological, and Optical study of synthesis of ZnO and Pt-ZnO nanoparticles by a simple method using different precipitating agents** en el 2023.
- Se presentó la conferencia titulada “**Síntesis de Pt-ZnO/Al₂O₃ para la degradación de compuestos recalcitrantes**” en el Tecnológico nacional de México/ Instituto Tecnológico Superior de Acayucan en el 2023.
- Se aceptó para su publicación el artículo titulado: “**Síntesis y caracterización de nanopartículas de óxido de zinc por el método de precipitación directa**”, en el *Coloquio de Investigación Multidisciplinaria (CIM)* en el 2023.
- Se está culminando la redacción del artículo JCR titulado “**Synthesis and characterization Pt- ZnO supported on Al₂O₃ for Pyridine removal using a fluidized bed reactor**” para su publicación en la revista **Catalisys Today**.