



UNIVERSIDAD JUÁREZ AUTÓNOMA DE TABASCO
DIVISIÓN ACADÉMICA DE CIENCIAS BÁSICAS



MODELACIÓN CINÉTICA EN LA DEGRADACIÓN DEL ÍNDIGO CARMÍN,
ASISTIDA CON RADIACIÓN SOLAR Y TiO_2 DOPADO CON Gd^{3+}

TESIS

PARA OBTENER EL TÍTULO DE
MAESTRO EN CIENCIAS CON ORIENTACION EN MATERIALES

PRESENTA

HÉCTOR MARTÍNEZ GARCÍA

DIRECTOR

31

DR. DURVEL DE LA CRUZ ROMERO
División Académica de Ciencias Básicas
Universidad Juárez Autónoma de Tabasco

CODIRECTOR

DR. JOSÉ ÁNGEL COLINA MÁRQUEZ
Facultad de Ingeniería
Universidad de Cartagena

Cunduacán, Tabasco. Agosto 2018



UNIVERSIDAD JUÁREZ
AUTÓNOMA DE TABASCO

"ESTUDIO EN LA DUDA. ACCIÓN EN LA FE"



División
Académica
de Ciencias
Básicas



DIRECCIÓN

10 de agosto de 2018

Ing. Héctor Martínez García

Pasante de la Maestría en Ciencias
con Orientación en Materiales
Presente

Por medio del presente y de la manera más cordial, me dirijo a Usted para hacer de su conocimiento que proceda a la impresión del trabajo titulado **"Modelación cinética en la degradación del índigo carmín, asistida con radiación solar y TiO₂ dopado con Gd³⁺"** en virtud de que reúne los requisitos para el EXAMEN PROFESIONAL para obtener el grado de Maestro en Ciencias con Orientación en Materiales.

Sin otro particular, reciba un cordial saludo.

Atentamente.

Dr. Gerardo Delgadillo Piñón
Director



DIVISIÓN ACADÉMICA DE
CIENCIAS BÁSICAS

C.c.p.- Archivo
Dr'GDP/Dr'JGPS/emt

Miembro CUMEX desde 2008
Consortio de
Universidades
Mexicanas
UNA ALIANZA DE CALIDAD POR LA EDUCACIÓN SUPERIOR

Km.1 Carretera Cunduacán-Jalpa de Méndez, A.P. 24, C.P. 86690, Cunduacán, Tab., México.
Tel/Fax: (993) 3581500 Ext. 6701 E-Mail: direccion.dacb@ujat.mx

www.ujat.mx

Carta de autorización

El que suscribe, autoriza por medio del presente escrito a la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco para que utilice tanto física como digitalmente la tesis de grado denominada "Modelación cinética en la degradación del índigo carmín, asistida con radiación solar y TiO_2 dopado con Gd^{3+} ", de la cual soy autor y titular de los derechos de autor.

La finalidad del uso de la tesis por parte de la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco, será única y exclusivamente para difusión, educación y sin fines de lucro; autorización que se hace de manera enunciativa mas no limitativa para subirla a la Red Abierta de Bibliotecas Digitales (RABID) y a cualquier otra red académica con las que la Universidad tenga relación institucional.

Por lo antes manifestado libero a la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco de cualquier reclamación legal que pudiera ejercer respecto al uso y manipulación del trabajo recepcional mencionado y para fines estipulados en este documento.

Se firma la presente autorización en la ciudad de Villahermosa, Tabasco a los 13 días del mes de agosto del año 2018.

Autoriza



Héctor Martínez García

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco, a los maestros del área de materiales y a quienes hacen posible la educación de calidad. Agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) y al Programa Institucional de Superación Académica (PISA) por la beca otorgada durante la maestría.

A los directores de tesis

Dr. Durvel de la Cruz Romero, Dr. José Ángel Colina Márquez.

Al comité evaluador

Dr. José Adrián Carbajal Domínguez, Dr. Jorge Mauricio Paulin Fuentes, Dr. Ibis Ricárdez Vargas, Dr. José Miguel Mora Fonz, Dr. Srinivas Godavharti.

A los técnicos de laboratorio

L.Q. Joel Flores Jiménez, Ing. Miguel Jesús Meléndez Zaragoza, M.C. Quirino Torres Sauret, Q.F.B.T. Reina Isabel Matías Martínez, M.C. Nayi Cristel Castillo Gallegos, M.I. Anabel González Díaz.

A mis amigos, la generación de las 11

Fidelio Sánchez López, Tomas Zurita Cornelio, Rubén Daniel Moreno, Manuel Pérez Carrasco, Gerardo Enrique Córdova, José Santiago Arellano, José Luis Balán, Noé de la Cruz, Enrique García, Zenaida Guerra Que, Luis Eduardo Avalos.

Agradezco a la Dra. Virginia H. Collins Martínez y al M.C. Jorge Luis Domínguez Arvizu por su apoyo y amistad durante la estancia en el CIMAV-Chihuahua. Asimismo, al Dr. Justino Alavés Ramírez de la UJAT, por su apoyo con el equipo de cómputo para el proceso de cálculo.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.
México.

Dedicada a mis padres y hermanas

RESUMEN

En esta tesis se empleó la fotocatalisis heterogénea de TiO_2 asistida con radiación electromagnética para la degradación del índigo carmín. En la primera etapa se estudió la degradación del índigo carmín mediante catalizadores de TiO_2 (Aereoxide P25, TiO_2 sintetizado por el método de sol-gel y TiO_2 sintetizado por el método de sol-gel con extracto de *Bougainvillea glabra*) y se estudió el efecto del Gd^{3+} . Asimismo, se determinaron las propiedades estructurales y morfológicas de los catalizadores por técnicas de caracterización: Análisis termogravimétrico, difracción de rayos X, fisisorción de nitrógeno, espectrofotometría UV-Vis con reflectancia difusa, microscopía electrónica de barrido, microscopía electrónica de transmisión). Estas técnicas permitieron dilucidar el efecto de las propiedades en la degradación fotocatalítica del índigo carmín. La segunda etapa, involucra el cálculo de las propiedades ópticas del catalizador: Coeficiente de absorción (κ_λ), coeficiente de extinción (β_λ) y coeficiente de dispersión (σ_λ) calculados mediante el modelo de 3 dimensiones y 3 direcciones (3dim-3dir), también se determinó la función fase (ξ). A partir de estas propiedades ópticas se calculó la velocidad de absorción de fotones en un simulador solar SUNTEST CPS+ por el método de *six flux models* (SFM); cumpliéndose con el objetivo principal de este trabajo de investigación.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco

Índice de contenido

RESUMEN	vi
Lista de figuras	x
Lista de tablas	xii
OBJETIVO GENERAL	xiii
Objetivos específicos	xiii

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

1.1 Energía solar en la aplicación catalítica	1
1.2 Contaminación del agua	1
1.3 Índigo carmín	2
1.4 Descontaminación del agua mediante procesos de oxidación avanzada	3
1.5 Fotocatálisis de dióxido de titanio	5
1.5.1 Síntesis de TiO ₂ empleando extracto de plantas	7
1.5.2 TiO ₂ dopado con gadolinio	7
1.6 Propiedades ópticas del TiO ₂ en suspensión	8
1.6.1 Coeficiente de extinción	9
1.6.2 Coeficiente de absorción	11
1.6.3 Función fase	12
1.7 Modelación cinética	13
1.7.1 Modelo de seis flujos	13
1.7.2 Velocidad volumétrica local de adsorción de fotones	15

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco

CAPÍTULO 2

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

2.1 Extracción de metabolitos de la bráctea de <i>Bougainvillea glabra</i>	18
2.2 Métodos de síntesis	19
2.2.2 Síntesis de TiO ₂ por el método sol-gel	19
2.2.3 Síntesis de TiO ₂ dopado con gadolinio por el método sol-gel.....	20
2.2.4 Síntesis de TiO ₂ dopado con gadolinio por el método sol-gel, empleando extracto de <i>Bougainvillea glabra</i>	20
2.2.5 Síntesis de Aereoxide P25 impregnado con gadolinio	21
2.3 Técnicas de caracterización del extracto de <i>Bougainvillea glabra</i>	21
2.3.1 Cromatografía de capa fina	21
2.3.2 Espectrofotometría infrarroja	22
2.4 Técnicas de caracterización de catalizadores.....	22
2.4.1 Análisis termogravimétrico.....	22
2.4.2 Difracción de rayos X.....	23
2.4.3 Fisisorción de nitrógeno.....	23
2.4.4 Espectrofotometría UV-Vis	23
2.4.5 Microscopía electrónica de barrido	24
2.4.6 Microscopía electrónica de transmisión	24
2.5 Determinación de las propiedades ópticas de TiO ₂ en suspensión.....	24
2.5.1 Evaluación del coeficiente de extinción	24
2.5.2 Evaluación del coeficiente de absorción.....	25
2.5.3 Metodología 3dim-3dir	25
2.6 Evaluación fotocatalítica del índigo carmín	27

CAPÍTULO 3
RESULTADOS

3.1	Extracto de <i>Bougainvillea glabra</i>	29
3.1.1	Cromatografía de capa fina	30
3.1.2	Espectroscopía UV-Vis	33
3.1.3	Espectrometría infrarroja	33
3.2	Catalizadores de TiO ₂	35
3.2.1	Análisis termogravimétrico.....	35
3.2.2	Difracción de rayos X.....	36
3.2.3	Fisorción de nitrógeno.....	38
3.2.4	Espectroscopía UV-Vis	42
3.2.6	Microscopía electrónica de barrido	44
3.2.7	Microscopía electrónica de transmisión	47
3.2.7	Degradación del índigo carmín	49
3.3	Propiedades ópticas del catalizador B05Gd	51
3.3.1	Coeficiente de extinción.....	51
3.3.2	Coeficiente de absorción	52
3.3.3	Función fase	52
3.4	Estimación de la LVRPA en el reactor batch	57
3.5	Parámetros cinéticos	58
	CONCLUSIONES	61
	REFERENCIAS	63
	Anexos	68
A1.	Código de programación utilizado para la condición de frontera en la celda del modelo 3-dim-3-dir	68
A2.	Ecuación de transferencia radiativa.....	69

Lista de figuras

Figura 1. Componentes de aguas residuales, UNEP.....	2
Figura 2. Representación de la molécula de índigo carmín.....	3
Figura 3. Esquema de la actividad fotocatalítica en el TiO ₂	5
Figura 4. Mecanismo para la formación de nanopartículas de TiO ₂	7
Figura 5. Esquema de la (a) celda unitaria de anatasa y (b) anatasa dopada con Gd ³⁺	8
Figura 6. Medición de la extintancia del TiO ₂ mediante espectrofotometría UV-Vis, (a) celda de referencia y (b) celda con TiO ₂ en suspensión.	10
Figura 7. Medición de la absorbancia para la suspensión fotocatalítica de TiO ₂	11
Figura 8. Variables que se consideran para modelación de un reactor.....	13
Figura 9. Principales direcciones de dispersión del fotón en el SFM.....	14
Figura 10. Obtención de la bráctea de <i>Bougainvillea glabra</i>	18
Figura 11. Extracción Soxhlet de la bráctea de <i>Bougainvillea glabra</i>	18
Figura 12. Síntesis de TiO ₂ por el método sol-gel.....	20
Figura 13. (a) Porta celdas y (b) sección de la celda (señalada en rojo) modelada en ANSYS.	26
Figura 14. Mallado del modelo físico para la simulación de la celda de cuarzo.....	26
Figura 15. Sistema de reacción, equipo SUNTEST CPS+.....	27
Figura 16. Extracto	29
Figura 17. Sistema hexano / acetato de etilo, relación 9:1.	30
Figura 18. Sistema hexano/ acetato de etilo, relación 8:2.	30
Figura 19. Sistema hexano/ acetato de etilo, relación 7:3.	30
Figura 20. Sistema hexano/ acetona, relación 9:1.	30
Figura 21. Sistema hexano/ acetona, relación 8:2.	31
Figura 22. Sistema hexano/ acetona, relación 7:3.	31
Figura 23. Sistema hexano/ cloroformo, relación 9:1.....	31
Figura 24. Sistema cloroformo/ metanol, relación 9:1.	31
Figura 25. Sistema cloroformo/ metanol/ agua, relación 9:0.5:0.5.	31
Figura 26. Acetona/ metanol/ agua, relación 9:0.5:0.5.	31

Figura 27. Espectro UV-Vis del extracto de Bg.....	33
Figura 28. Espectro FTIR del extracto de Bg.....	34
Figura 29. Rosinidina.....	34
Figura 30. Termogr�ama del (a) catalizador B sin calcinar y (b) extracto de Bg.....	35
Figura 31. Patrones de difracción de los catalizadores de las series (a) P, (b) S y (c) B.....	36
Figura 32. Fisorción de los catalizadores de la serie S.....	38
Figura 33. Fisorción de los catalizadores de la serie P.....	39
Figura 34. Fisorción del catalizador B.....	40
Figura 35. <i>Band gap</i> de los fotocatalizadores de la series (a) B, (b) S y (c) P.....	42
Figura 36. Micrografías de los catalizadores (a) S, (b) S03Gd y (c) S05Gd.....	44
Figura 37. Micrografías de los catalizadores: (a) B, (b) B03Gd y (c) B05Gd.....	45
Figura 38. Micrografías de los catalizadores (a) P, (b) P03Gd y (c) P05Gd.....	46
Figura 39. (a) Micrografía de campo claro para el catalizador B y (b) distancia interplanar.....	47
Figura 40. (a) Micrografía de campo claro del catalizador B05Gd y (b) distancia interplanar.....	48
Figura 41. Degradación del índigo carmín de los catalizadores P, S y B.....	49
Figura 42. Coeficiente de extinción para el catalizador B05Gd a 400 nm.....	51
Figura 43. Coeficiente de extinción para el catalizador B05Gd a 400 nm.....	52
Figura 44. Micrografía de aglomerado en suspensión de B05Gd, MEB (SEI) 16000X.....	53
Figura 45. Micrografía de aglomerado en suspensión de B05Gd, MEB (SEI) 15000X.....	53
Figura 46. Modelación de la radiación en la celda de cuarzo, catalizador B05Gd..	54
Figura 47. (a) Transmitancia de las suspensiones del catalizador B05Gd y transmitancia calculada en ANSYS (•).....	55
Figura 48. Coeficientes de extinción y absorción específico.....	55
Figura 49. Estimación de los parámetros L-H por regresión lineal.....	60

Lista de tablas

Tabla 1. Potenciales de oxidación de algunos agentes oxidantes.	4
Tabla 2. Procesos de oxidación avanzada.	4
Tabla 3. Mecanismo general de la reacción fotocatalítica sobre TiO ₂	6
Tabla 4. Descripción general de los catalizadores.	17
Tabla 5. Sistemas empleados en cromatografía de capa fina.	22
Tabla 6. Dimensiones del reactor tipo batch.	28
Tabla 7. Extracto de <i>Bougainvillea glabra</i> obtenido.	30
Tabla 8. Observaciones de cromatografía.	32
Tabla 9. Tamaño de cristal.	37
Tabla 10. Fisorción de catalizadores.	41
Tabla 11. <i>Band gap</i> de fotocatalizadores.	43
Tabla 12. Valor de la función fase (ξ) del catalizador B05Gd.	54
Tabla 13. Comparación de coeficientes de extinción y absorción.	56
Tabla 14. Espectro la lámpara de 310 a 400 nm.	57
Tabla 15. Parámetros ópticos SFM.	58
Tabla 16. Datos experimentales de la degradación de índigo carmín con el catalizador B05Gd.	59
Tabla 17. Parámetros experimentales de la ecuación L-H.	60

OBJETIVO GENERAL

Sintetizar fotocatalizadores a partir de TiO_2 dopado con Gd^{3+} y evaluar el efecto de la degradación de índigo carmín en el simulador solar SUNTEST CPS+, con el fin de obtener un modelo cinético que permita proponer el proceso a escala real.

Objetivos específicos

1. Sintetizar TiO_2 por el método sol-gel y determinar el efecto del gadolinio en 0.3 y 0.5 % peso.
2. Impregnar Aereoxide P25 con gadolinio: determinar el efecto de la variación de los contenidos 0.3 y 0.5 % peso Gd^{3+} .
3. Caracterizar los fotocatalizadores; Difracción de rayos X, fisisorción de nitrógeno, espectrofotometría UV-Vis con reflectancia difusa, microscopía electrónica de barrido, microscopía electrónica de transmisión.
4. Evaluar la degradación fotocatalítica del índigo carmín en el reactor solar SUNTEST CPS+.
5. Realizar la modelación de la suspensión del catalizador B05Gd para determinar los coeficientes de absorción y extinción.
6. Determinar la VRPA en las condiciones óptimas de degradación del índigo carmín.

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

1.1 Energía solar en la aplicación catalítica

Actualmente la energía solar tiene auge en diversas ramas de la ciencia, que pretenden aprovechar la energía que irradia el sol por diversos sistemas de captación, teóricamente durante un día la tierra recibe 89 300 TW [1].

La radiación solar en Tabasco, ha sido objeto de estudio mediante análisis estadísticos reportados por el SMN, AMEs, SMSE, NASA [2], sin embargo, cuantificar la radiación solar en la superficie de la tierra es una tarea compleja que se ha perfeccionado, integrando diversos parámetros como condiciones físicas y meteorológicas del sitio [3].

A pesar de las mejoras que se hacen continuamente a los procesos, aprovechar con eficiencia la energía solar presenta dificultades técnicas [4]. Dentro de estos procesos, la fotocatalisis heterogénea ha cobrado interés para el tratamiento de aguas residuales [5].

1.2 Contaminación del agua

La contaminación del agua se produce por diversos productos, por ejemplo, de protección personal y farmacéuticos. Estos se vierten en el agua a través del sistema de aguas residuales, en la figura 1, se muestran las categorías más representativas de los contaminantes en el agua.

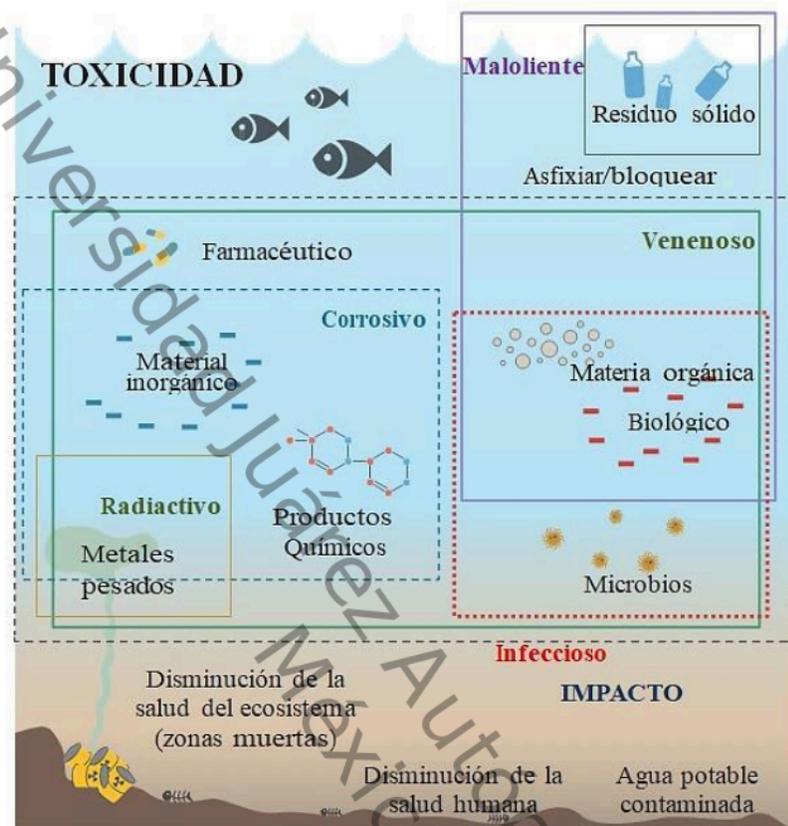


Figura 1. Componentes de aguas residuales, UNEP [6].

Los afluentes en Tabasco equivalen a un tercio del agua total del territorio nacional [7], las aguas residuales por lo general carecen de tratamientos adecuados para la eliminación de productos químicos, cuando estos desechos son vertidos en los cuerpos de agua producen efectos adversos para la salud humana [8], así como riesgos ecológicos a peces [9] y vegetación [10].

1.3 Índigo carmín

El índigo carmín ($C_{16}H_8N_2Na_2O_8S_2$) es un colorante empleado en procesos industriales de teñido y manufactura de textiles [11]. Se estima que el 30 % del colorante no se fija y se vierte en los cuerpos de agua [12], este compuesto puede

permanecer en el medio ambiente durante largos periodos deteriorando la flora y fauna [13].

El indigo carmín (IC) es cancerígeno, puede producir toxicidad reproductiva y problemas neurológicos [14], además, es altamente tóxico; puede causar irritaciones en la piel y ojos [15]. Debido a estas problemáticas, se buscan sistemas aplicados que sean capaz de eliminar contaminantes en cuerpos de agua, esto representaría un beneficio para la salud publica [16].

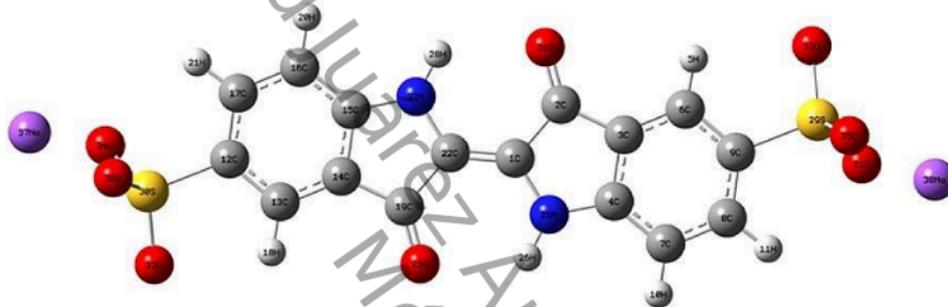


Figura 2. Representación de la molécula de índigo carmín [17].

En la figura 2, se muestra la representación de la estructura optimizada del IC, los átomos de Na, C, O, H, N y S se muestran en color morado, gris, rojo, blanco, azul y amarillo, respectivamente.

1.4 Descontaminación del agua mediante procesos de oxidación avanzada 20

Los procesos de oxidación avanzada (POA) se basan en la generación de especies radicales hidroxilo ($\bullet\text{OH}$), que son adecuados para eliminar contaminantes orgánicos e inorgánicos a través de la mineralización [18], esta reactividad no selectiva es interesante si se quiere evitar la presencia de subproductos potencialmente tóxicos. En la tabla 1, se muestran los potenciales de oxidación de distintas especies en agua.

Tabla 1. Potenciales de oxidación de algunos agentes oxidantes.

Agente oxidante	Potencial de oxidación (eV)
Flúor (F ₂)	3.03
Radical hidroxilo (•OH)	2.80
Ozono (O ₃)	2.07
Peróxido de hidrógeno (H ₂ O ₂)	1.77
Ion permanganato (MnO ₄ ⁻)	1.67

Como se observa después del flúor, el radical hidroxilo es el oxidante más energético. En la tabla 2, se enumeran algunos tratamientos para la remoción de contaminantes mediante POA, que se han aplicado en plantas de tratamiento de aguas superficiales, subterráneas y residuales a nivel mundial [19].

Tabla 2. Procesos de oxidación avanzada.

Tipo de tratamiento	Agente
No fotoquímico	Ozonización en medio alcalino (O ₃ /OH)
	Ozonización con peróxido de hidrógeno (O ₃ /H ₂ O ₂)
	Peróxido de hidrógeno y catalizador (H ₂ O ₂ /Fe ²⁺)
	5 Ozonización y radiación ultravioleta (O ₃ /UV)
Fotoquímico	Peróxido de hidrógeno y radiación ultravioleta (H ₂ O ₂ /UV)
	Ozono, peróxido de hidrógeno y radiación ultravioleta (O ₃ /H ₂ O ₂ /UV)
	Foto-Fenton (Fe ²⁺ /H ₂ O ₂ /UV)
	(O ₃ /catalizador)
	(O ₃ /TiO ₂ /UV)
	(H ₂ O ₂ /TiO ₂ /UV)

Los POA permiten la transformación química del contaminante (alta probabilidad de mineralización), son útiles para tratar contaminantes no eliminados por métodos convencionales. Recientes estudios se han enfocado en la búsqueda

de catalizadores fotoactivos para el tratamiento de aguas y sistemas para la optimización de POA [20-22].

1.5 Fotocatálisis de dióxido de titanio

El dióxido de titanio (TiO_2), es un óxido de origen natural que se emplea para la fotocatálisis, en presencia de irradiación ultravioleta produce radicales $\cdot\text{OH}$, en la figura 3 se representa la fotoactividad del TiO_2 .

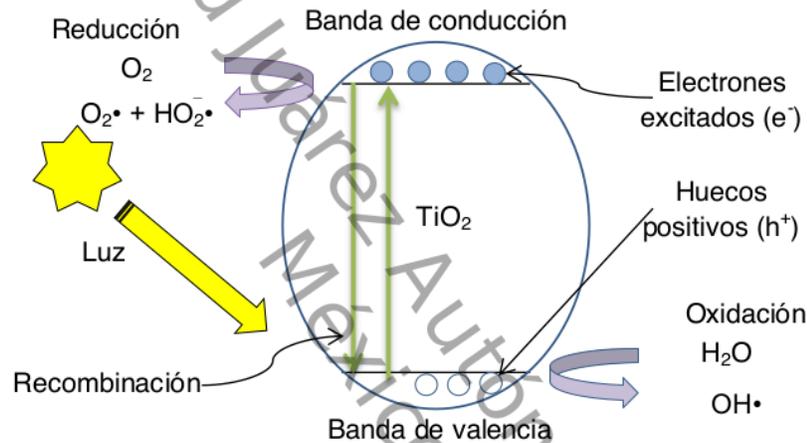


Figura 3. Esquema de la actividad fotocatalítica en el TiO_2 [23].

El TiO_2 tiene un doble papel en el proceso de degradación de moléculas orgánicas: (I) absorbente y (II) reactor. La generación de radicales $\cdot\text{OH}$ de un semiconductor depende de la banda prohibida (E_g). En semiconductores inorgánicos la E_g se define como la brecha existente entre el máximo nivel de la banda de valencia (BV) y el mínimo de banda de conducción (BC).

24

La fotocatálisis se puede describir como la aceleración de las reacciones impulsadas por fotones en catalizadores, donde un fotocatalizador absorbe fotones, donde la energía del fotón incidente ($E = h\nu$), debe ser mayor o igual a la E_g para iniciar la reacción fotocatalítica, esto genera pares de electrón-hueco (e^- , h^+) y radicales que reaccionan con las moléculas adsorbidas en la superficie para

formar nuevos compuestos, en la tabla 3, se muestra el mecanismo de este proceso.

Tabla 3. Mecanismo general de la reacción fotocatalítica sobre TiO₂ [24].

Proceso	Paso de reacción
Foto-exitación del TiO ₂ generando pares electrón-hueco ($h\nu \geq E_g$)	$TiO_2 \xrightarrow{h\nu} e^- + h^+$
Huecos fotogenerados h^+ , migran a la superficie del catalizador y reactante	$TiO_2(h^+) + h_2O_{ad} \rightarrow TiO_2 + HO + h^+$
Electrones fotogenerados, e^- migran a la superficie del catalizador y al oxígeno molecular como un aceptor de especies en la transferencia electrónica	$TiO_2(e^-) + O_2 \rightarrow TiO_2 + O_2^-$
	$O \cdot_2 + H^+ \rightarrow HO \cdot_2$
Reacción de aniones, O_2^-	$O \cdot_2 + 3HO \cdot_2 \rightarrow HO \cdot + 3O_2 + H_2O + e^-$
	$2HO \cdot_2 \rightarrow O_2 + H_2O_2$
Fotoconversión de peróxido de hidrógeno para producir más radicales libres ($\cdot OH$)	$H_2O_2 + TiO_2(e^-) \rightarrow TiO_2 + HO^- + HO \cdot$
Oxidación de contaminantes absorbidos (S_{ad})	$HO \cdot_2 + S_{ad} \rightarrow \text{intermediario}$
Reacción general	$\text{Cont. orgánico} \xrightarrow{TiO_2/h\nu} \text{intermediarios} \rightarrow CO_2 + H_2O$

La fotocatalisis solar heterogénea tiene aplicaciones para la degradación de tintas, pesticidas, vinazas diluidas, compuestos clorados y contaminantes emergentes [25], sin embargo, la mayoría de los estudios se han realizado con catalizadores de TiO₂ comercial y con lámparas UV [26]. Esto representa una limitación para la aplicación de la fotocatalisis a gran escala. El TiO₂ se puede

sintetizar a través de diversos métodos como sol-gel, microondas, hidrotérmicos, electroquímicos y solvotermal.

1.5.1 Síntesis de TiO_2 empleando extracto de plantas

Recientemente se han propuesto mecanismos para la formación de nanopartículas de TiO_2 utilizando extracto de plantas para la deshidratación de $\text{TiO}(\text{OH})_2$, donde los compuestos fenólicos presentes en el extracto se comportan como catalizador en la reacción y ayudan a la condensación de TiO_2 (figura 4).

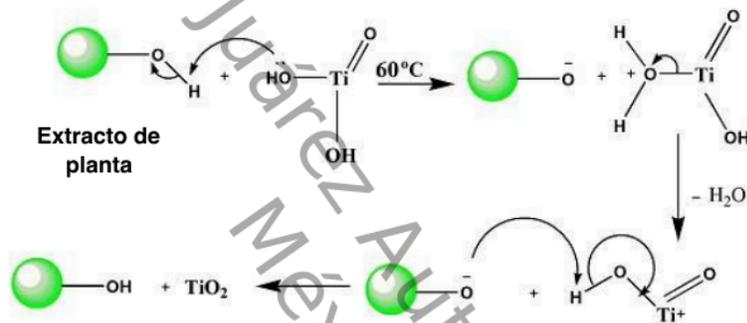


Figura 4. Mecanismo para la formación de nanopartículas de TiO_2 [27].

1.5.2 TiO_2 dopado con gadolinio

El TiO_2 se puede modificar con metales de transición como el gadolinio, estos materiales modificados se han aplicado en áreas de fotoenergía y fotocatalisis, la mayoría de los materiales de $\text{TiO}_2\text{-Gd}$ exhiben un mejor desempeño en varios procesos fotoenergéticos ante los no modificados de TiO_2 [28]. En la figura 5, se representa la fase anatasa y la sustitución de un átomo de titanio por uno de gadolinio. Los átomos de O, Ti y Gd en color rojo, azul y verde, respectivamente.

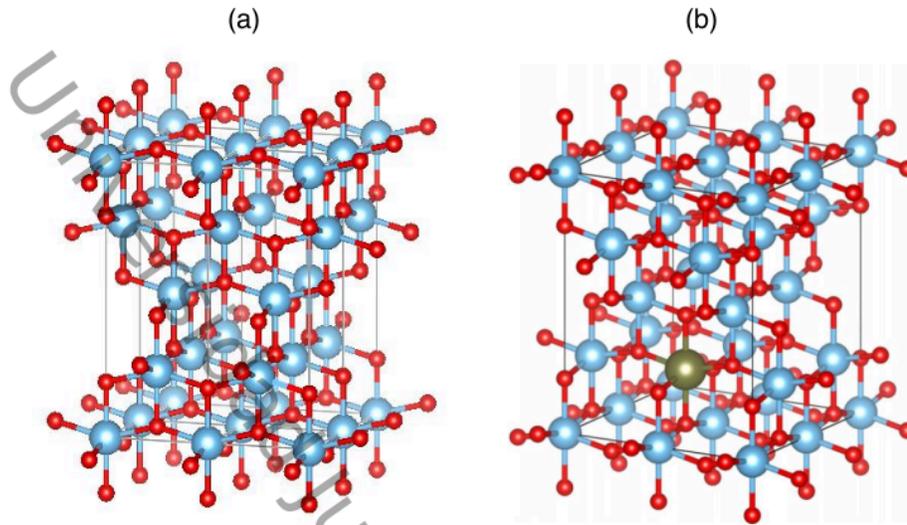


Figura 5. Esquema de la (a) celda unitaria de anatasa y (b) anatasa dopada con Gd^{3+} [29].

Estas modificaciones le confieren al material propiedades específicas para la fotocatalisis, por ejemplo, las propiedades ópticas que son un elemento muy importante en fotocatalisis para entender el comportamiento de la radiación en suspensiones.

Las propiedades ópticas se clasifican en: Propiedades direccionales que se determinan a través de la función fase (ξ) y propiedades no direccionales; que incluyen los coeficientes de extinción (β_λ), absorción (κ_λ) y dispersión (σ_λ). Estas propiedades son útiles para resolver en modo simulación la velocidad volumétrica local de absorción de fotones (LVRPA, por sus siglas en inglés) por el modelo de seis flujos (SFM, por sus siglas en inglés) en un reactor tipo batch.

1.6 Propiedades ópticas del TiO_2 en suspensión

Los fotocatalizadores de TiO_2 cuando son activados con radiación electromagnética de energía específica producen radicales $\bullet OH$, por lo tanto, es necesario cuantificar la LVRPA.

Para determinar la LVRPA se requieren de dos tareas:

- A. Caracterizar las propiedades ópticas del catalizador: coeficientes de extinción (β_λ), absorción (κ_λ) y dispersión (σ_λ), así como la función fase (ξ).
- B. Formular y resolver el balance de fotones a partir de la ecuación de transferencia radiativa (ETR).

En los siguientes apartados (1.6.1, 1.6.2 y 1.6.3) se detallan las propiedades ópticas del punto A.

1.6.1 Coeficiente de extinción

La medición del coeficiente de extinción (β_λ) contiene información de la dispersión (σ_λ) y absorción de la radiación (κ_λ), ecuación (1).

$$\beta_\lambda = \kappa_\lambda + \sigma_\lambda \quad (1)$$

La fotocatalisis heterogénea se lleva a cabo en suspensión, donde la radiación incidente puede ser absorbida o dispersada por el catalizador. Determinar el coeficiente de extinción (β_λ) en mezclas heterogéneas supone un tratamiento diferente al de mezclas homogéneas, donde la radiación solo puede ser absorbida.

En la figura 6, se representa el sistema para determinar el coeficiente de extinción: Celda de referencia (agua) y suspensión (agua y TiO_2). Como el detector está lo suficientemente lejos de la celda, no detectará la radiación dispersada, a esta medición algunos autores la han llamado extintancia.

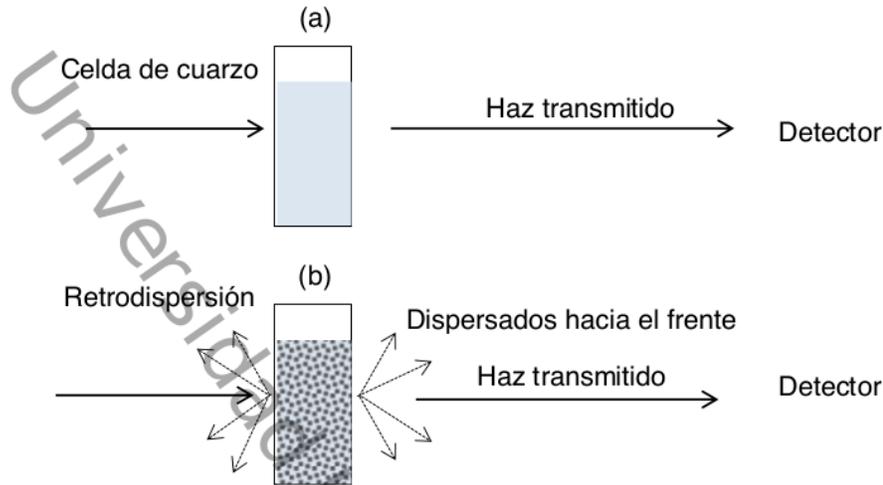


Figura 6. Medición de la extintancia del TiO_2 mediante espectrofotometría UV-Vis, (a) celda de referencia y (b) celda con TiO_2 en suspensión.

Cuando la extintancia (EXT_λ) se evalúa a diferentes concentraciones, preferentemente dentro del espectro de absorción del catalizador, permite calcular el coeficiente de extinción mediante la ecuación (2).

$$\beta_\lambda = \frac{2.303\text{EXT}_\lambda}{L} \quad (2)$$

donde β_λ es el coeficiente de extinción a una longitud de onda, sus unidades son longitud^{-1} y L representa la longitud transversal de la celda de cuarzo.

A partir de la determinación del coeficiente de extinción a diferentes concentraciones (C_m), se puede calcular el coeficiente de extinción específico (β_λ^*) a partir de la ecuación (3).

$$\beta_\lambda^* = \frac{\beta_\lambda}{C_m} \quad (3)$$

La evaluación de la pendiente de las gráficas de β_λ en función de C_m , corresponde al valor de β_λ^* (ver sección 2.5.1).

1.6.2 Coeficiente de absorción

El coeficiente de absorción volumétrico (κ_λ), representa la fracción de la radiación incidente que es absorbida por el catalizador por unidad de longitud, a lo largo del camino del haz de radiación, sus unidades son longitud⁻¹.

Mediante el uso del espectrofotómetro UV-Vis por reflectancia difusa es posible medir la transmitancia. En la figura 7 se muestra el sistema empleado, si la celda de cuarzo es posicionada en la parte posterior de la esfera integradora entonces será posible detectar todos los haces de luz que fueron transmitidos y dispersados hacia el frente.

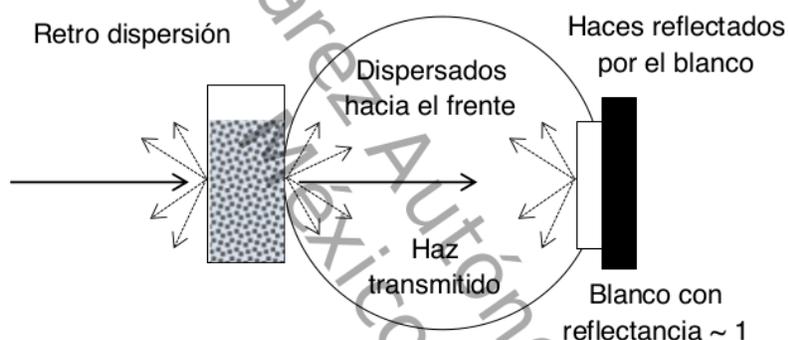


Figura 7. Medición de la absorbancia para la suspensión fotocatalítica de TiO_2 .

En esta medición no es posible determinar la radiación retrodispersada y absorbida, por lo tanto, se realizó un ajuste mediante la metodología 3dim-3dir (ver sección 2.5.3). Donde se modeló la celda de cuarzo para calcular la transmitancia teórica y compararla con la transmitancia real hasta lograr un ajuste.

La transmitancia está relacionada con la absorbancia (ABS_λ) y esta a su vez con el coeficiente de absorción (κ_λ). A partir del valor de transmitancia, se puede calcular la absorbancia aparente (ABS_λ) mediante la ecuación (4).

$$ABS_{\lambda} = \log_{10} \frac{1}{t_{\lambda}} \quad (4)$$

donde t_{λ} representa la transmitancia de los rayos de luz a una longitud de onda, sustituyendo la absorbancia aparente (ABS_{λ}) en la ecuación (5), es posible calcular el coeficiente volumétrico de absorción (κ_{λ}).

$$\kappa_{\lambda} = \frac{2.303ABS_{\lambda}}{L} \quad (5)$$

Para determinar coeficiente de absorción específico (κ_{λ}^*), es decir, dependiente de la masa, se empleó la ecuación (6) a diferentes concentraciones. Se calculó el valor de κ_{λ} a diferentes longitudes de onda y se graficó C_m vs κ_{λ} (ver sección 2.3.2), donde la pendiente corresponde al coeficiente de absorción específico.

$$\kappa_{\lambda}^* = \frac{\kappa_{\lambda}}{C_m} \quad (6)$$

1.6.3 Función fase

La función de fase (ξ), describe la distribución angular de la radiación dispersada en un sistema de suspensión acuosa. Se puede determinar la ξ , mediante la ecuación (7), donde d_p es el diámetro de la partícula esférica relativo a la longitud de onda (λ) [30].

$$\xi = \left[\frac{\pi d_p}{\lambda} \right]_{\min} \quad (7)$$

Cuando el valor de la función fase es mayor a 5 ($\xi \gg 5$), entonces, la función fase puede ser descrita por:

$$p(\theta) = \frac{8}{3\pi}(\sin \theta - \theta \cos \theta) \quad (8)$$

donde θ es el ángulo entre dos direcciones de propagación.

1.7 Modelación cinética

En un reactor fotocatalítico, además de las consideraciones básicas de un reactor convencional (balances de momento, materia y energía), es necesario resolver el balance de fotones a través de la ETR [31], realizar este balance tiene un alto grado de complejidad, sin embargo se puede solucionar por SFM [32].

Con esto se busca una expresión que sea independiente del lugar donde se lleva a cabo la fotocatalisis; en la figura 8 se muestran las variables consideradas para determinar los parámetros cinéticos en un reactor fotocatalítico.

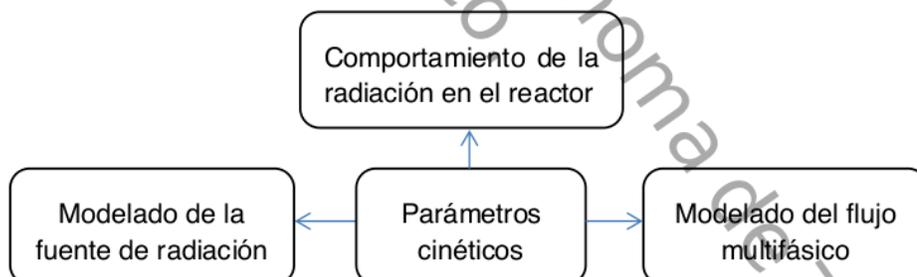


Figura 8. Variables que se consideran para modelación de un reactor.

1.7.1 Modelo de seis flujos

El modelo de seis flujos permite una estimación completa de la LVRPA en cada punto del reactor. Esta estimación se lleva a cabo a partir de las propiedades ópticas del catalizador, con variables que involucran la reacción (flujo,

concentraciones iniciales, concentración de catalizador) y para un sistema dado (reactor, fuente de radiación, geometría, etc.).

La principal suposición de este modelo es que el fotón es absorbido o dispersado cuando colisiona con una partícula, en el último caso sigue la ruta de una de las seis direcciones del plano cartesiano (figura 9).

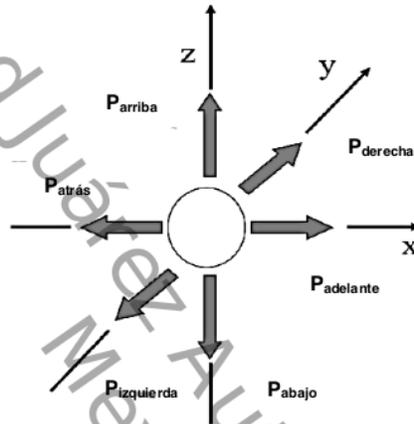


Figura 9. Principales direcciones de dispersión del fotón en el SFM [32].

Para la solución del modelo SFM es necesario conocer las propiedades no direccionales del catalizador (coeficientes de extinción, absorción y dispersión). Los parámetros ópticos considerados en el SFM incluyen la dispersión de albedo (ω) de la suspensión de TiO_2 , ecuación (9).

$$\omega = \frac{\sigma}{\sigma + \kappa} \quad (9)$$

Las probabilidades de dispersión hacia adelante (p_f), atrás (p_b) y los lados (p_s) se usan para estimar la dispersión corregida de albedo.

$$a = 1 - \omega p_f - \frac{4\omega^2 p_f^2}{1 - \omega p_f - \omega p_b - 2\omega p_s} \quad (10)$$

$$b = \omega p_b - \frac{4\omega^2 p_f^2}{1 - \omega p_f - \omega p_b - 2\omega p_s} \quad (11)$$

$$\omega_{\text{corr}} = \frac{b}{a} \quad (12)$$

3 Los valores de p_f , p_b y p_s son 0.11, 0.71 y 0.045, respectivamente [33].

1.7.2 Velocidad volumétrica local de adsorción de fotones

Para el cálculo de la LVRPA con el SFM se consideran las siguientes suposiciones:

- La distribución de las partículas de catalizador es uniforme, con características ópticas invariantes.
- Se desprecia la absorción de energía por el fluido o materiales del reactor.
- Se consideran solo los fotones UV pertenecientes al rango de absorción del catalizador.

La absorción de radiación se evaluó a través de la LVRPA, utilizando el modelo SFM [34, 35].

$$\text{LVRPA} = \frac{I_0}{\lambda_{\text{corr}} \omega_{\text{corr}} (1 - \gamma)} \left[(\omega_{\text{corr}} - 1 + \sqrt{1 - \omega_{\text{corr}}^2}) e^{-\frac{r_p}{\lambda_{\text{corr}}}} + \gamma (\omega_{\text{corr}} - 1 + \sqrt{1 - \omega_{\text{corr}}^2}) e^{\frac{r_p}{\lambda_{\text{corr}}}} \right] \quad (13)$$

7 donde I_0 es una energía de radiación incidente sobre la pared del reactor; r_p es la coordenada puntual en el espacio de reacción, ω_{corr} coeficiente de dispersión de albedo, λ_{corr} la longitud de extinción, γ el coeficiente volumétrico de absorción global (m^{-1}) y σ el coeficiente volumétrico de dispersión global (m^{-1}).

Desde el punto de vista de modelación de las propiedades óptica, simulación del proceso y determinación de la cinética, se han realizado muy pocos estudios. La mayoría de investigaciones se centran en modelos estadísticos de ajuste de datos experimentales o modelos basados en Langmuir-Hinshelwood (L-H), sin considerar el efecto del campo radiante, lo cual genera constantes cinéticas no intrínsecas que no son válidas para escalamiento y diseño de reactores. En este trabajo, se aplicó el modelo de velocidad de reacción propuesto por Mueses y colaboradores [36].

CAPÍTULO 2

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

En este capítulo se detallan las condiciones, métodos y equipos empleados para: La extracción sohxlet, síntesis de TiO_2 y degradación de índigo carmín, así como las técnicas de caracterización para determinar las propiedades ópticas, estructurales y morfológicas de los catalizadores sintetizados.

Para la síntesis de TiO_2 se emplearon dos métodos: sol-gel e impregnación. En la tabla 4, se describen los catalizadores: Abreviación, nombre completo del catalizador, porcentaje de gadolinio y método de síntesis. En las siguientes secciones se citará a los catalizadores en su forma abreviada.

Tabla 4. Descripción general de los catalizadores.

Abreviación	Catalizador	% peso de Gd^{3+}	Método de síntesis
P	Dióxido de titanio (Aereoxide P25)	-	-
P03Gd	Aereoxide P25	0.3	Impregnación
P05Gd	Aereoxide P25	0.5	Impregnación
S	Dióxido de titanio	-	Sol-gel
S03Gd	Dióxido de titanio	0.3	Sol-gel
S05Gd	Dióxido de titanio	0.5	Sol-gel
B	Dióxido de titanio, empleando extracto de <i>Bougainvillea glabra</i>	-	Sol-gel
B03Gd	Dióxido de titanio, empleando extracto de <i>Bougainvillea glabra</i>	0.3	Sol-gel
B05Gd	Dióxido de titanio, empleando extracto de <i>Bougainvillea glabra</i>	0.5	Sol-gel

2.1 Extracción de metabolitos de la bráctea de *Bougainvillea glabra*

La *Bougainvillea glabra* (Bg) es una especie botánica de planta trepadora de la familia de las *Nyctaginaceae*. La recolección se realizó en el municipio de Cunduacán, Tabasco; en la figura 10, se muestra el proceso de pulverización de la bráctea de Bg.

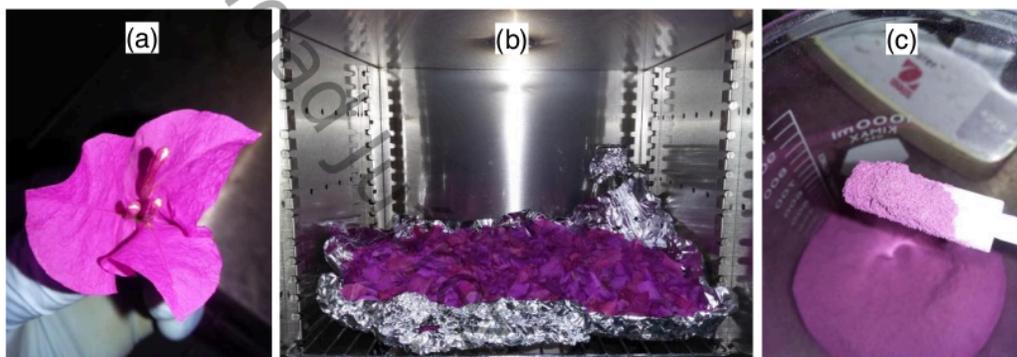


Figura 10. Obtención de la bráctea de *Bougainvillea glabra*.

Para obtener las muestras de Bg se llevaron a cabo los siguientes pasos: (a) Se separó la bráctea de la flor y se lavó con agua destilada, (b) después se eliminó el exceso de humedad en la estufa, (c) se pulverizó la muestra en un tamiz con abertura de 0.15 mm. Después se realizó la extracción sohxlet (figura 11).

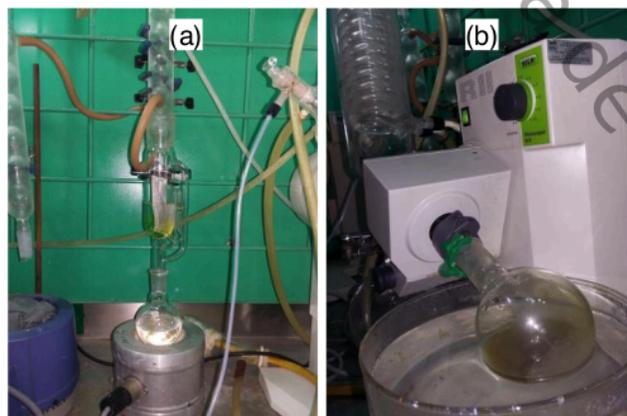


Figura 11. Extracción Soxhlet de la bráctea de *Bougainvillea glabra*.

El cartucho se elaboró con papel filtro con el tamaño adecuado para el extractor de acuerdo a la Norma Mexicana NMX-F-089-S-1978. El papel filtro fue lavado con etanol después se evaporó el etanol a 100 °C y se mantuvo por 24 horas en la estufa para obtener el peso constante.

En la figura 11, (a) al cartucho empleado se le administró 2 gramos de muestra de Bg y se selló el cartucho. Después se colocó dentro del equipo Soxhlet; en el matraz de balón se colocó una mezcla de benceno/etanol (1:2) y se calentó a 80 °C, el serpentín se mantuvo a 0 °C para condensar los vapores. La extracción se concluyó hasta cumplir 30 ciclos del sifón (8 horas, 16 min por ciclo aproximadamente). Terminada la maceración por Soxhlet el cartucho es retirado y puesto a secar en la estufa a 100 °C por 24 horas. (b) El extracto obtenido se concentra en un rotavapor marca Buchi R-100 a 40 °C en el baño termostático, con vacío de 250 a 170 mbar; una vez concentrado el extracto se almacenó en viales con peso constante en un desecador con vacío por 15 minutos.

2.2 Métodos de síntesis

2.2.2 Síntesis de TiO₂ por el método sol-gel

Para la obtención de TiO₂ por el método sol-gel, se emplearon como precursores: Butóxido de titanio (C₁₆H₃₄O₄Ti, 97.0 %, Sigma-Aldrich), 1-butanol (C₄H₁₀O, 99.9 %, Baker), agua bidestilada y ácido acético (C₂H₄O₂, 99.7 %, Sigma-Aldrich). La estequiometría empleada fue de 8:1 agua-butóxido de titanio y 1:16 de butanol-agua, el ácido acético se agregó para controlar el pH, a temperatura y presión normales.

En la figura 12, se muestra el sistema empleado para la síntesis de los catalizadores por el método de sol-gel; el embudo de separación se utilizó para gotear agua y ácido acético sobre el vaso de precipitado, donde se contenía el butóxido de titanio y butanol. Al agregarse el agua, se llevó a cabo la reacción de hidrolisis y condensación del TiO₂. Después, el xerogel se dejó envejecer por 24

horas a 70 °C, una vez seco se calcina a 500 °C por 5 horas, con rampa de calentamiento de 2 °C por minuto.



Figura 12. Síntesis de TiO₂ por el método sol-gel.

2.2.3 Síntesis de TiO₂ dopado con gadolinio por el método sol-gel

Se sintetizaron los catalizadores S03Gd y S05Gd por el método sol-gel dopado con gadolinio [37]. Análogo al sistema de la figura 12, se agregó al embudo de separación nitrato de gadolinio Gd(NO₃)₃ y se siguieron las condiciones de la sección 2.2.2, se realizaron cálculos estequiométricos para dopar el catalizador al 0.3 y 0.5 % peso de Gd.

2.2.4 Síntesis de TiO₂ dopado con gadolinio por el método sol-gel, empleando extracto de *Bougainvillea glabra*

En este trabajo se empleó un método para la síntesis de TiO₂ con extracto de Bg, con base en reportes de Negar y colaboradores donde se usó extracto de plantas (alca y tomillo) para obtener TiO₂ [38].

Se utilizó el extracto de Bg en la síntesis de TiO_2 por el método sol-gel, se agregó en el vaso de precipitado con el butóxido de titanio y butanol, la reacción se efectuó en condiciones análogas a la sección 2.2.2.

2.2.5 Síntesis de Aereoxide P25 impregnado con gadolinio

El método de impregnación se empleó en catalizadores de TiO_2 (Aereoxide P25). Se realizaron los cálculos estequiométricos para obtener los catalizadores P03Gd y P05Gd con 0.3 y 0.5 %peso de Gd, respectivamente. Se disolvió el nitrato de gadolinio en agua, se mezcló con el Aereoxide P25 y se mantuvo en agitación durante tres horas, después se evaporó el agua en el rotavapor y se calcinó a 500 °C.

2.3 Técnicas de caracterización del extracto de *Bougainvillea glabra*

2.3.1 Cromatografía de capa fina

Los extractos analizados fueron depositados en solución con ayuda de un capilar en un extremo de una lámina de aluminio impregnada con una capa fina de adsorbente (TLC Silicagel 60G F254, 25 placas de vidrio 20 x 20 cm). Posteriormente la lámina fue colocada en una cámara que contiene uno o varios disolventes mezclados (fase móvil). A medida que la mezcla de disolventes asciende por capilaridad a través del adsorbente, se produce un reparto diferencial entre el disolvente y el adsorbente de los productos presentes en la muestra. Esto logra la separación de los componentes en la mezcla de acuerdo a su polaridad. Posteriormente las placas cromatografías son reveladas impregnándose con una solución de ácido fosfomolibdico y exponiéndolas al calor, lo que permite observar los diversos metabolitos secundarios presentes.

En dos viales de 2 mL, se administró una alícuota del extracto de Bg y se disolvió con 1 mL de diclorometano, para realizar las cromatografías de capa fina en los siguientes sistemas (tabla 5).

Tabla 5. Sistemas empleados en cromatografía de capa fina.

Sistema	Relación
Hexano/acetato de etilo	9:1
	8:2
	7:3
Hexano/acetona	9:1
	8:2
	7:3
Hexano/cloroformo	9:1
Cloroformo/metanol	9:1
Cloroformo/metanol/agua	9:0.5:0.5
Acetona/metanol/agua	9:0.5:0.5

2.3.2 Espectrofotometría infrarroja

La estructura y composición de los poliuretanos sintetizados se determinó con un espectrofotómetro de infrarrojo con transformada de Fourier (Nicolet Protegé 460 Magna IR). Los espectros se obtuvieron en el intervalo espectral de 4000-400 cm^{-1} , promediando 100 barridos y con 4 cm^{-1} de resolución.

2.4 Técnicas de caracterización de catalizadores

Los materiales sintetizados fueron analizados por técnicas de caracterización: Análisis termogravimétrico (TG-DTG), espectrofotometría UV-Vis, fisisorción de nitrógeno, difracción de rayos X (DRX), microscopia electrónica de barrido (MEB), microscopia electrónica de transmisión de alta resolución (MET).

2.4.1 Análisis termogravimétrico

El TG-DTG es una técnica que evalúa los cambios físicos o químicos de un material en función del tiempo y temperatura. Este análisis incrementa la

temperatura de la muestra, bajo una atmosfera de gas inerte produciendo cambios en la estructura. Esta técnica es útil para determinar la cantidad de materia orgánica (pérdida de peso) con respecto a la temperatura, la variación de masa se midió en una microbalanza analítica TA Q-500.

2.4.2 Difracción de rayos X

Por medio de la DRX se determinaron los planos cristalográficos y se identificaron las fases presentes en los catalizadores. A partir de los difractogramas se tomó el pico más intenso de cada muestra y se calculó el tamaño del cristalito promedio, utilizando la ecuación de Scherrer.

2.4.3 Fisisorción de nitrógeno

Este análisis es útil para obtener información acerca de las características texturales de las muestras. En los catalizadores se pudo determinar el área específica mediante las isotermas Brunauer, Emmett y Teller (BET), lazos de histéresis permitieron definir: La geometría, diámetro promedio y volumen de poro. Los análisis se realizaron en un equipo marca MICROMERITICS modelo ⁴ TRISTAR 3020 II a -196 °C. Previo al análisis, las muestras fueron desgasificadas por 2 horas a 300 °C para la eliminación de impurezas y obtener el peso neto.

2.4.4 Espectrofotometría UV-Vis

Se empleó el espectrofotómetro marca VARIAN CARY modelo 300 Conc, para determinar la degradación del índigo carmín en modo absorbancia. Asimismo, equipando una esfera integradora se determinaron las propiedades ópticas (ver sección 2.5). Este equipo permite realizar mediciones en el espectro de 250 a 800 nm.

2.4.5 Microscopía electrónica de barrido

El equipo empleado fue el microscopio electrónico marca JEOL modelo JSM-7401F, se utilizó para: Determinar los aglomerados de TiO_2 , analizar la morfología de los catalizadores y en modo EDS para identificar los elementos presentes en las muestras. Se usó cinta de carbono como adhesivo conductor para las muestras en polvo.

2.4.6 Microscopía electrónica de transmisión

Las micrografías se obtuvieron en un equipo marca JEOL modelo jem 2100 a 200 kV, filamento lab6. Las micrografías fueron tomadas en campo claro, modo sa diff (difracción de electrones de área selecta). Las muestras fueron depositadas en rejillas de cobre con recubrimiento de carbono de 3.05 mm de diámetro.

2.5 Determinación de las propiedades ópticas de TiO_2 en suspensión

En esta sección se describe la metodología empleada para determinar las propiedades ópticas del catalizador de B05Gd. Se empleó el espectrofotómetro UV-Vis para mediciones absorbancia y transmitancia de las suspensiones de TiO_2 en una celda de cuarzo. Se empleó un método experimental propuesto por Arvizu y colaboradores que permite evaluar las propiedades ópticas de las suspensiones acuosas de TiO_2 en función de la longitud de onda de la radiación incidente [39].

2.5.1 Evaluación del coeficiente de extinción

Para evaluar el coeficiente de extinción (β_λ) se empleó un espectrofotómetro UV-Vis en modo absorbancia, se utilizaron celdas de cuarzo con sección transversal de 1 cm. Las suspensiones de TiO_2 en agua fueron preparadas en matraces aforados de 100 mL a concentraciones de 0.1, 0.2, 0.3, 0.4 y 0.5 g L^{-1} .

Las suspensiones se sometieron a ultrasonido durante todo el experimento, para mejorar la lectura de los espectros y evitar variaciones por la sedimentación

de las suspensiones, se usó el espectrofotómetro de forma manual para realizar mediciones puntuales, el barrido fue realizado de 250 a 800 nm. A partir de los espectros obtenidos, se calculó el valor del coeficiente de extinción a cada concentración mediante la ecuación (2).

2.5.2 Evaluación del coeficiente de absorción

Para la medición se utilizaron celdas de cuarzo con longitud transversal de 1 cm y se empleó el espectrofotómetro equipado con una esfera integradora. Las suspensiones de TiO_2 fueron preparadas en matraces aforados de 100 mL a concentraciones de 0.1, 0.2, 0.3, 0.4 y 0.5 g L⁻¹ en agua destilada y estuvieron sometidas a ultrasonido durante todo el experimento.

Se utilizó el espectrofotómetro de forma manual para realizar mediciones, con la finalidad de tomar en cuenta la reflexión llevada a cabo por la celda de cuarzo y el agua. Sin embargo, las mediciones realizadas necesitaron de un ajuste, porque no fue posible descartar los rayos retrodispersados. Por lo tanto, se empleó una metodología 3dim-3dir.

2.5.3 Metodología 3dim-3dir

A partir de la evaluación de los coeficientes de extinción, absorción, dispersión y función fase, Domínguez y colaboradores propusieron una metodología para la deconvolución de estos valores basada en la resolución de la RTE, utilizando el software computacional ANSYS 18.2. Para el emplear esta metodología se modeló la radiación en la celda de cuarzo, simulando el sistema donde se llevaron a cabo las mediciones de transmitancia por medio de la esfera integradora, en la figura 13, se muestra el porta celdas y la sección que se dibujó (señalada en rojo) en el programa ANSYS.

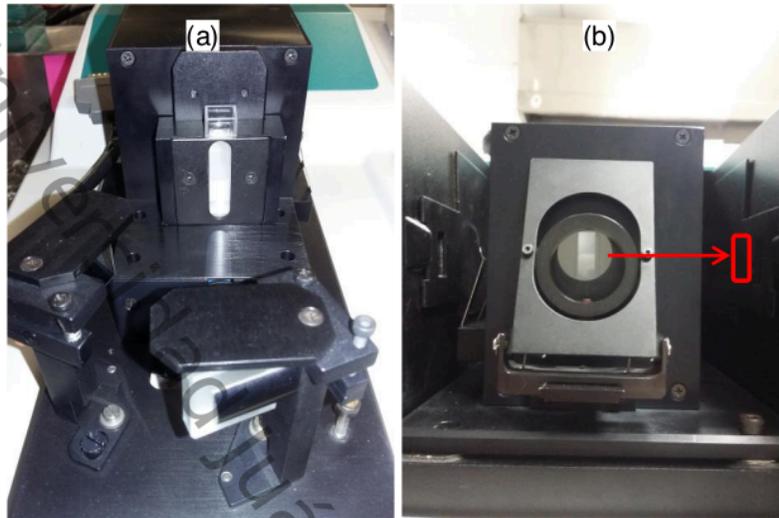


Figura 13. (a) Porta celdas y (b) sección de la celda (señalada en rojo) modelada en ANSYS.

Después de dibujar la sección de la celda de cuarzo en el programa ANSYS 18.2, se hizo un mallado para tener un sistema físico de 478390 nodos con 460152 elementos de volumen (figura 14).

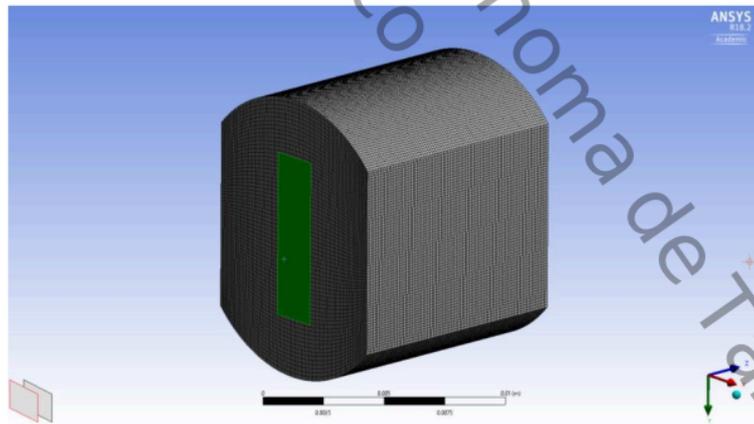


Figura 14. ¹ Mallado del modelo físico para la simulación de la celda de cuarzo.

Como condición de frontera, se estableció que en la parte frontal de la celda la radiación tuviera las mismas dimensiones y posición del haz del

espectrofotómetro, esto mediante un código de programación en C++ (ver Anexo A1), que se puede cargar en el software ANSYS como una “función definida por el usuario”, las medidas del haz de luz fueron 4 mm de ancho y 8 mm de largo. Después, se corrió el modelo para realizar los cálculos pertinentes bajo la metodología numérica de ordenadas discretas, y se calculó la transmitancia mediante el cociente de la radiación del valor saliente entre el valor incidente.

Los valores teóricos de la transmitancia obtenidos mediante la metodología 3dim-3dir, se compararon con los valores experimentales hasta observarse una buena correlación experimental, una vez ajustada la transmitancia teórica se extrapolaron los datos para obtener los coeficientes de extinción y absorción para cada longitud de onda y concentración, que serán útiles para determinar la LVRPA en el reactor batch.

2.6 Evaluación fotocatalítica del índigo carmín

Las pruebas fotocatalíticas se realizaron en el simulador solar SUNTEST CPS+ (figura 15), que consta de un reactor tipo batch. El seguimiento de la degradación del índigo carmín (IC), se realizó con tomas de muestra cada 15 minutos durante la reacción, para evitar el paso de catalizador se utilizó un filtro de 0.3 μm ; las muestras se analizaron en espectrofotometría UV-Vis a 611 nm.



Figura 15. Sistema de reacción, equipo SUNTEST CPS+.

En la tabla 6, se muestran las dimensiones del reactor empleado para llevar a cabo las pruebas fotocatalíticas, el reactor tiene capacidad de 200 cm³ con sistema de refrigeración para el control de la temperatura.

Tabla 6. Dimensiones del reactor tipo batch.

Sección del reactor	Dimensiones
Diámetro interno	5.0 cm
Volumen del reactor	200 mL
Vértice del agua en agitación	1.5 cm
Longitud de lámpara	30.0 cm
Distancia de la lámpara a la superficie del reactor	11.0 cm

CAPÍTULO 3

RESULTADOS

En este capítulo se muestran los resultados de las caracterizaciones descritas en el capítulo 2. Se determinó la composición, estructura y propiedades del catalizador (fases cristalinas, tamaño de cristalito, área específica, diámetro de poro, *band gap*, distancia interplanar, coeficientes de extinción y absorción, función fase), que permiten correlacionar qué papel juegan en la degradación fotocatalítica del índigo carmín.

Los catalizadores de TiO_2 se obtuvieron por tres métodos (ver sección 2.2), la nomenclatura para citar los catalizadores se muestra en la tabla 4.

3.1 Extracto de *Bougainvillea glabra*

A partir de la extracción Soxhlet se obtuvo el extracto de *Bougainvillea glabra* (figura 16) que se almacena en refrigeración.



Figura 16. Extracto.

En la tabla 7 se muestra la cantidad de extracto obtenido a partir del método Soxhlet con solventes benceno/etanol relación 1:2.

Tabla 7. Extracto de *Bougainvillea glabra* obtenido.

Muestra de Bg utilizada (g)	Extracto obtenido (g)
6.29	1.41

Del extracto obtenido se tomaron muestras para realizar los perfiles de cromatografía de capa fina.

3.1.1 Cromatografía de capa fina

En las figuras 17 a 26, se muestran los resultados de los sistemas descritos en la tabla 5, empleados para revelar los metabolitos del extracto de *Bougainvillea glabra*.



Figura 17. Sistema hexano / acetato de etilo, relación 9:1.



Figura 19. Sistema hexano/ acetato de etilo, relación 7:3.



Figura 18. Sistema hexano/ acetato de etilo, relación 8:2.



Figura 20. Sistema hexano/ acetona, relación 9:1.

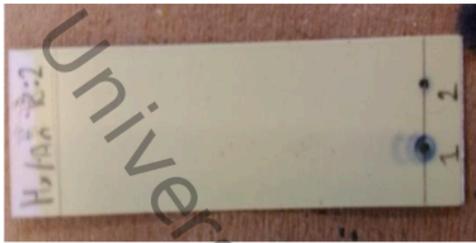


Figura 21. Sistema hexano/ acetona,
relación 8:2.

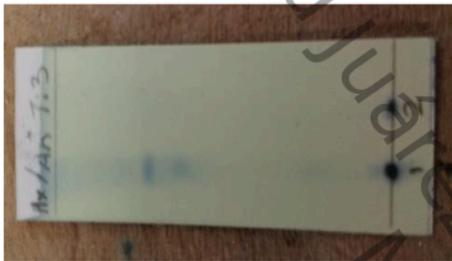


Figura 22. Sistema hexano/ acetona,
relación 7:3.



Figura 23. Sistema hexano/ cloroformo,
relación 9:1.

En la tabla 8 se muestran las observaciones de la técnica de cromatografía de capa fina.



Figura 24. Sistema cloroformo/ metanol,
relación 9:1.

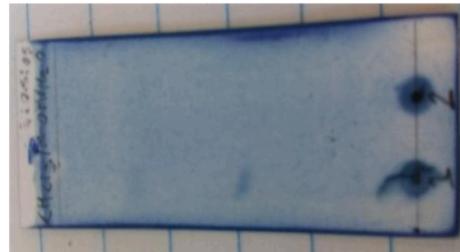


Figura 25. Sistema cloroformo/
metanol/ agua, relación 9:0.5:0.5.



Figura 26. Acetona/ metanol/ agua,
relación 9:0.5:0.5.

Tabla 8. Observaciones de cromatografía.

Figura	Observaciones
17	No se observó arrastre de ningún compuesto, ni absorción de luz UV
18	Se observa un arrastre de tres compuestos del extracto benceno/etanol, no presento absorción de luz UV
19	No se observó arrastre de ningún compuesto, ni absorción de luz UV
20	Se observa un arrastre de tres compuestos del extracto benceno/etanol, no presento absorción de luz UV
21	Se observa un arrastre de dos compuestos del extracto benceno/etanol, no presento absorción de luz UV
22	Se observa un arrastre de dos compuestos del extracto benceno/etanol, no presento absorción de luz UV
23	No se observó arrastre de ningún compuesto, ni absorción de luz UV
24	Se observa un arrastre de tres compuestos del extracto benceno/etanol, no presento absorción de luz UV
25	Se observa un arrastre de un solo compuestos del extracto benceno/etanol, no presento absorción de luz UV
26	Se observa un arrastre de cuatro compuestos del extracto benceno/etanol, no presento absorción de luz UV

3.1.2 Espectroscopía UV-Vis

En la figura 29, se muestra la absorbancia del extracto de *Bougainvillea glabra*.

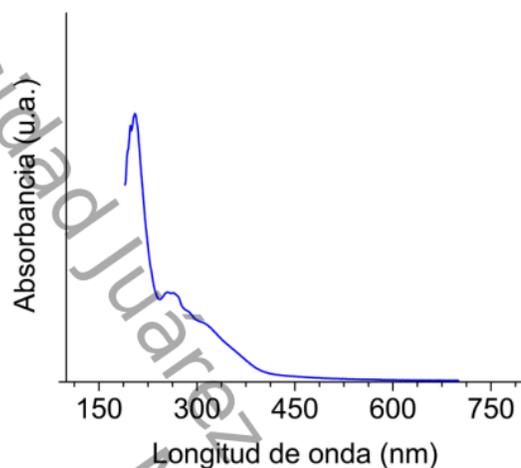


Figura 27. Espectro UV-Vis del extracto de Bg.

El extracto obtenido presento dos picos en espectro UV, uno en la longitud de onda de 206 nm y otro pico a 262 nm, por FTIR se analizó el extracto para identificar los posibles compuestos presentes en el extracto.

3.1.3 Espectrometría infrarroja

En la figura 17, se observa la señal característica de grupo OH en 3300 cm^{-1} , asimismo, la señal en 1636 cm^{-1} podría estar relacionada con la vibración de estiramiento del enlace C=C correspondiente al anillo aromático, la señal de 1209 cm^{-1} se debería a la vibración de estiramiento de O-CH₃.

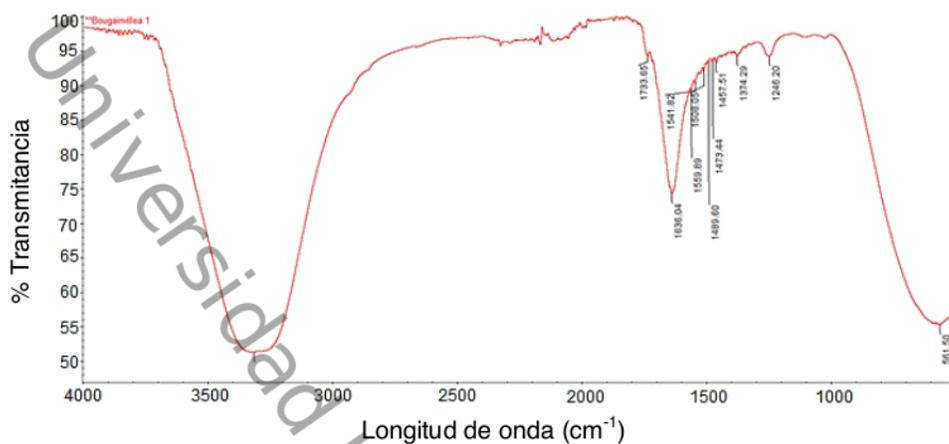


Figura 28. Espectro FTIR del extracto de Bg.

Comparando el espectro FTIR obtenido por Oliveira y colaboradores [40], se muestran los grupos funcionales de la Rosinidina (C₁₇H₁₅O₆⁺), posiblemente presente en el extracto (figura 17).

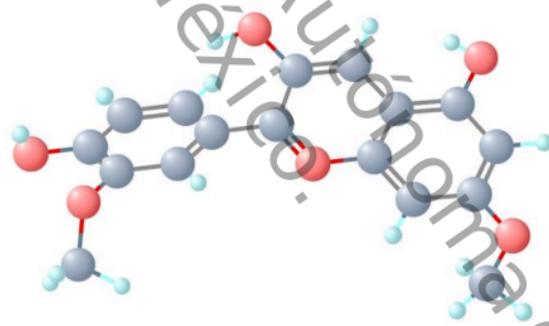


Figura 29. Rosinidina.

En la figura 29, se muestra la representación de la estructura de rosinidina, los átomos de C, O y H, se muestran en color gris, rojo y azul, respectivamente.

3.2 Catalizadores de TiO₂

3.2.1 Análisis termogravimétrico

Esta técnica de caracterización se realizó en el CIMAV, Chihuahua. En la figura 30, se presentan los termográmicos del catalizador B sin calcinar y del extracto de *Bougainvillea glabra*. Las condiciones durante las mediciones fueron: Rampa de 10 °C min⁻¹ hasta 900 °C con flujo de aire.

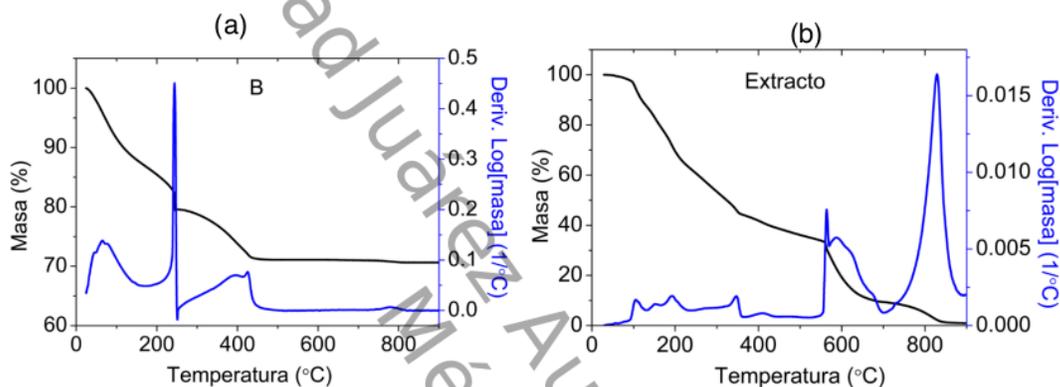


Figura 30. Termográmico del (a) catalizador B sin calcinar y (b) extracto de Bg.

En el termográmico del catalizador B sin calcinar (figura 30a) se identifican tres variaciones de %masa importantes, la primera ocurre de 15 a 100 °C que corresponde a la humedad absorbida por el catalizador y residuos de solventes de la síntesis sol-gel [41], el siguiente diferencial ocurre a 245 °C y se atribuye a la pérdida de materia orgánica [42], la última de 650 a 780 °C corresponde a la materia orgánica del alcóxido de titanio empleado para la síntesis. Se observa que a 500 °C la muestra ha perdido el 29 % de la masa inicial y al aumentar la temperatura no se observan variaciones significativas en el peso, esto indica que la mayor parte de remanentes orgánicos (originados en la síntesis) se eliminan completamente a 411 °C.

Para el termográmico del extracto de Bg (figura 30b), el primer diferencial de peso ocurre entre 25 y 100 °C corresponde al agua absorbida y solventes

remanentes de la extracción Soxhlet, a la temperatura de 318 °C se ha perdido el 50 % de la masa inicial, que corresponden a estructuras tipo chalcona cuyo punto de ignición es a partir de 118 °C, la siguiente variación ocurre hasta 700 °C cuando solo queda el 10 % de la masa inicial.

3.2.2 Difracción de rayos X

4 La difracción de rayos X (DRX), se utilizó para determinar las fases cristalinas presentes en los catalizadores P, S y B, también para estimar el tamaño de cristalitos de la fase anatasa.

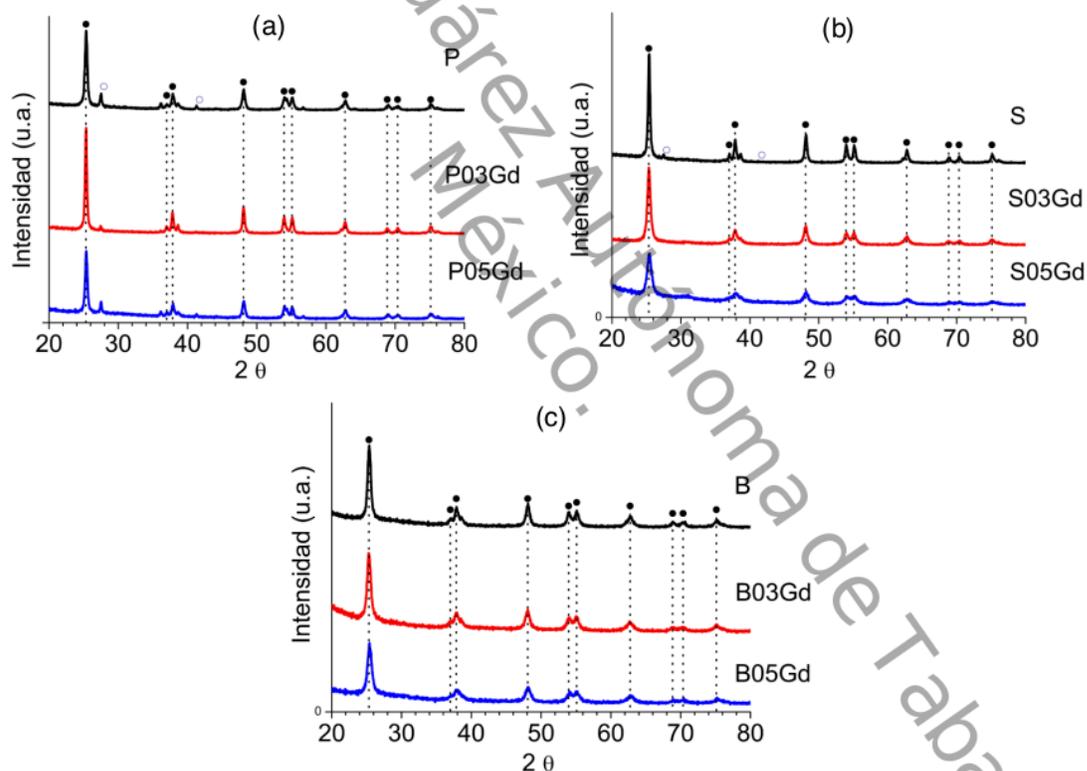


Figura 31. Patrones de difracción de los catalizadores de las series (a) P, (b) S y (c) B.

La determinación de los picos de difracción se comparó con la fase anatasa (tarjeta JCPDS 21-1272) y con la fase rutilo (tarjeta JCPD 21-1276). En la figura

31, los picos característicos del Gd o Gd₂O₃ no se observaron en el patrón de DRX, debido al bajo contenido de ion Gd. Además, se observa en la figura 31b, que los iones lantánidos tienen un efecto inhibitor sobre la transformación de la fase anatasa [43]. La disminución de las intensidades después del dopaje, se atribuye a las interacciones repulsivas entre los iones dopantes que previenen la coalescencia de los nanocristales e inhibe el crecimiento por la distorsión de la red causada por el desplazamiento de los sitios Ti⁴⁺ por Gd³⁺ [44].

También se determinó el tamaño de cristalito promedio (t) del pico más intenso (25.42 °) con la ecuación de Scherrer, ecuación (10), los resultados se muestran en la tabla 9.

$$t = \frac{K\lambda}{B\cos\theta} \quad (10)$$

Tabla 9. Tamaño de cristal.

Catalizador	Tamaño (nm)
P	23.27
P03Gd	32.36
P05Gd	24.61
S	24.01
S03Gd	16.95
S05Gd	14.44
B	16.73
B03Gd	14.85
B05Gd	13.60

3.2.3 Fisisorción de nitrógeno

De acuerdo a la clasificación de la IUPAC [45], los catalizadores de las series S, P y B, presentan estructuras porosas que corresponden a isothermas tipo IV, asociado a materiales mesoporosos, con diámetro de poros entre 2 y 50 nm. Los ciclos de histéresis representan el fenómeno de condensación capilar y propiedades percolativas del sólido. La geometría del poro se determinó según el carácter de inclinación de las curvas del límite ascendente y descendente.

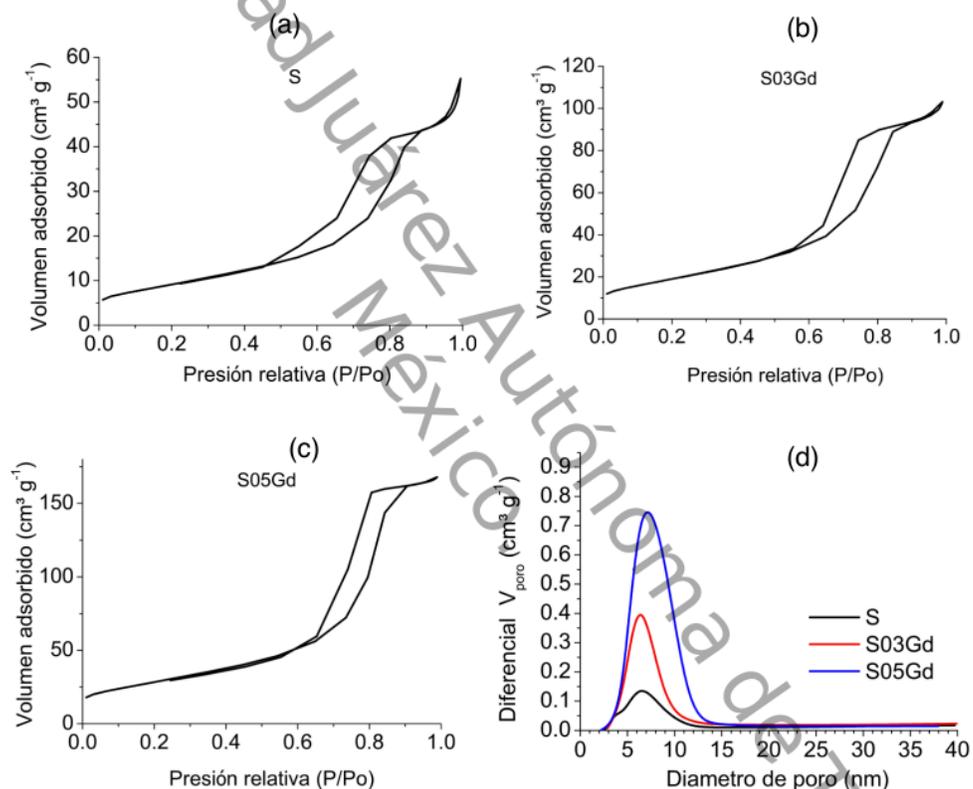


Figura 32. Fisisorción de los catalizadores de la serie S.

Para el catalizador S (figura 32a) se presenta un lazo de histéresis tipo H2, asociado a geometría de poro tipo tintero, se observa que la condensación capilar ocurre a presión relativa de 0.67 y 0.84, asimismo, para el catalizador S03Gd (figura 32b), se aprecia una inclinación regular a lo largo de la curva límite

ascendente (CLA), en contraste a la curva limite descendente (CLD) que muestra una inclinación más vertical con caída abrupta de presión entre 0.65-0.7, esto se asocia a la percolación del vapor contenido en los poros, es decir, con el vaciado repentino del vapor contenido en los poros, asociado a geometría de poros tipo tintero con cuellos estrechos y cuerpos más anchos.

Para el catalizador S05Gd (figura 32c), se tiene un lazo de histéresis H1 los CLD y CLA están delimitados por líneas muy verticales y paralelas, características de absorbentes conformados por poros con geometría cilíndrica o cuasi-cilíndrica con áreas de sección transversal variable. Este es un material típico compuesto de partículas esféricas homogéneas y el resultado se puede atribuir a la condensación capilar de las moléculas de N_2 en los mesoporos [46].

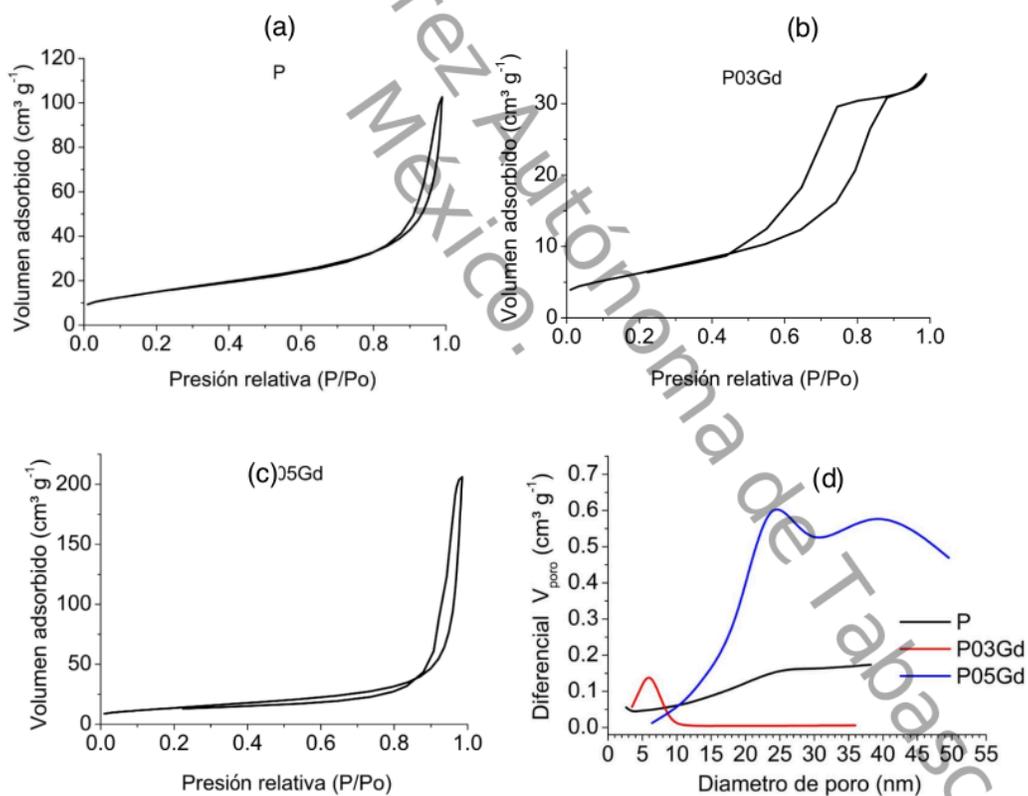


Figura 33. Fisorción de los catalizadores de la serie P.

En la figura 33, se muestran las isotermas de adsorción-desorción de N_2 de los catalizadores los catalizadores P. Las isotermas de los catalizadores P y P05Gd (figura 33a y 33c) de acuerdo a la clasificación de la IUPAC exhiben un lazo de histéresis semejante al tipo H1, característico de materiales conformados con poros de geometría cilíndrica. El catalizador P03Gd (figura 33b), presenta un perfil isotérmico tipo IV, con distribución de tamaños de poro que varían de 4 a 9 indica un tamaño homogéneo dentro de las muestras.

Para los catalizadores B (figura 34), los lazos de histéresis presentes son de tipo H2. La distribución del diámetro de poro se encuentran entre 3 y 10 nm.

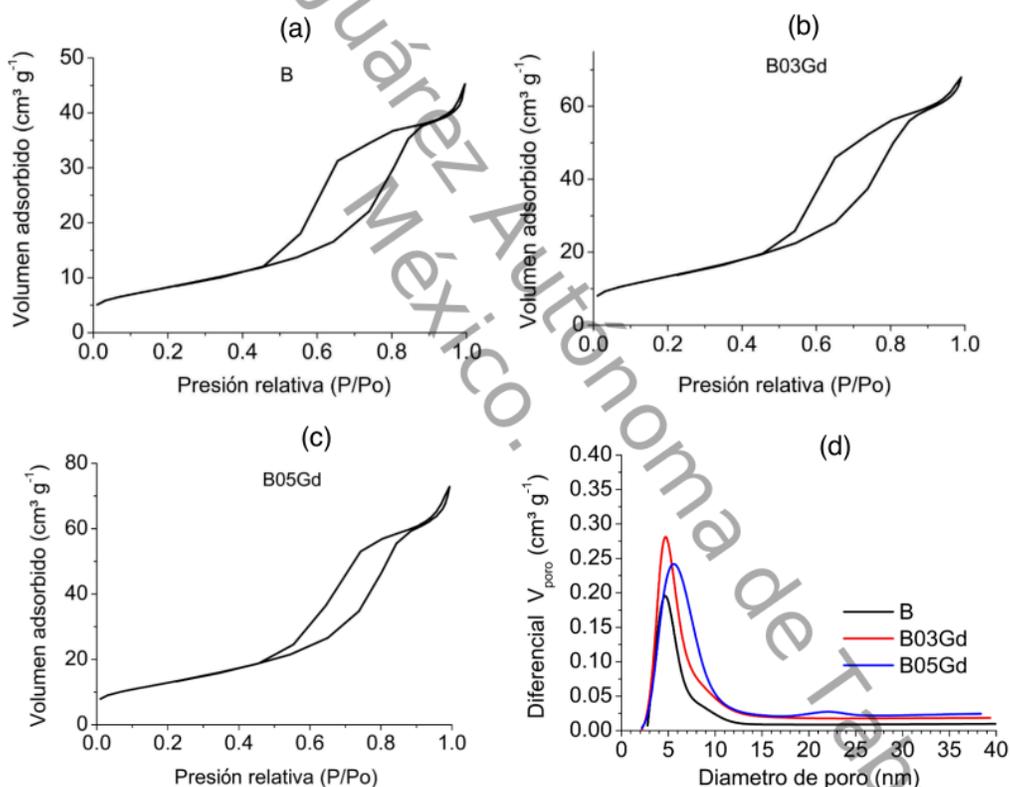


Figura 34. Fisisorción del catalizador B.

En la tabla 10, se muestran los valores del área específica BET (S_{BET}), diámetro de poro (D_{poro}) y volumen de poro (V_{poro}) de los catalizadores.

Tabla 10. Fisisorción de catalizadores.

Catalizador	S_{BET} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	D_{poro} (nm)	V_{poro} ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)
P	54.33	10.8	0.11
P03Gd	22.76	5.4	0.05
P05Gd	49.12	26.0	0.29
S	23.98	6.3	0.07
S03Gd	55.42	6.3	0.12
S05Gd	95.11	6.4	0.24
B	29.85	5.1	0.06
B03Gd	48.47	5.9	0.09
B05Gd	46.54	5.8	0.10

3.2.2 Espectroscopia UV-Vis

La espectroscopia UV-Vis, mediante el acoplamiento de una esfera integradora en modo de reflectancia difusa, permite determinar el *band gap* de los materiales mediante la evaluación de la función de Kubelka-Munk, en la figura 35, se muestra la evaluación de la función para semiconductores con transición indirecta.

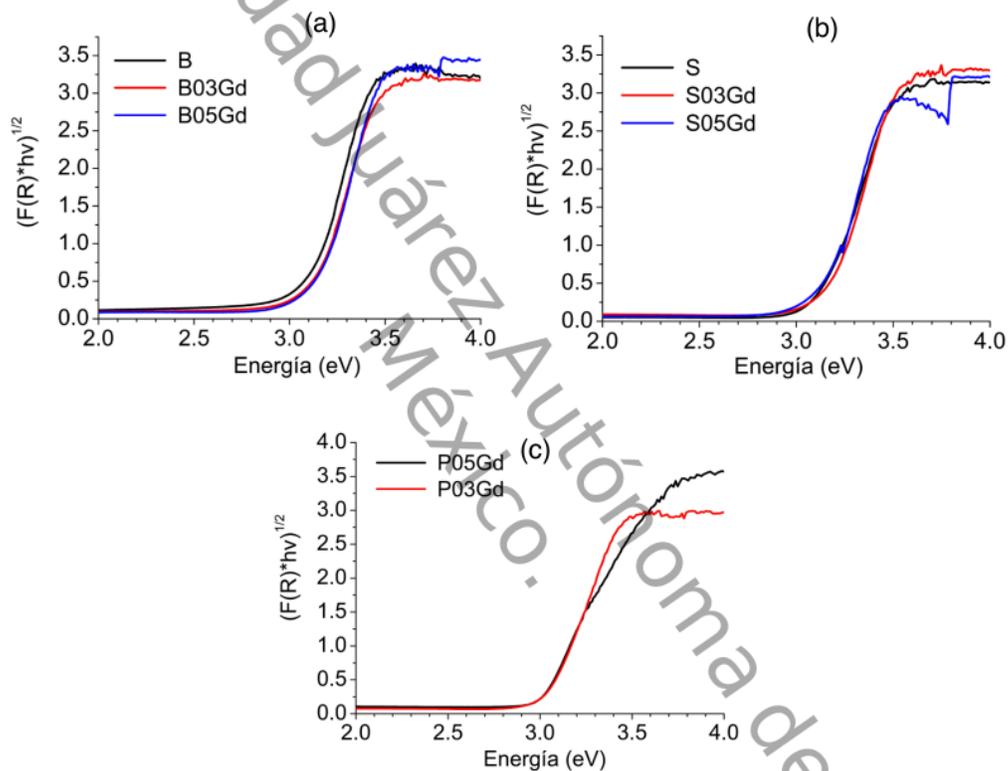


Figura 35. *Band gap* de los fotocatalizadores de la serie (a) B, (b) S y (c) P.

El valor del *band gap* se determinó mediante la pendiente de la curva. Para los catalizadores de la serie B (figura 35a) el valor del *band gap* se encuentra entre 3.08 y 3.13 eV, se observa que la presencia de gadolinio no contribuye para la reducción de la brecha. Para la serie S (figura 35b), el valor de *band gap* se encuentra entre 3.12 y 3.15 eV. Para los catalizadores P (figura 35c) los valores de *band gap* se encuentran entre 2.96 y 3.03 eV.

Los valores de *band gap* para los catalizadores se muestran en la tabla 11, asimismo se calculó a través de la ecuación de Planck, la longitud de onda necesaria para excitar un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción.

Tabla 11. *Band gap* de fotocatalizadores.

Catalizador	Band gap (eV)	Longitud de onda (nm)
P	3.20	388
P03Gd	3.03	409
P05Gd	2.96	418
S	3.12	397
S03Gd	3.15	393
S05Gd	3.14	395
B	3.08	401
B03Gd	3.10	399
B05Gd	3.13	396

3.2.4 Microscopia electrónica de barrido

Las condiciones de operación para las micrografías fueron 8,000X y 20 kV, con detección de electrones secundarios (SEI, por sus siglas en inglés). En las figuras 36, 37 y 38 se muestran las micrografías de los catalizadores de las series S, B y P, respectivamente.

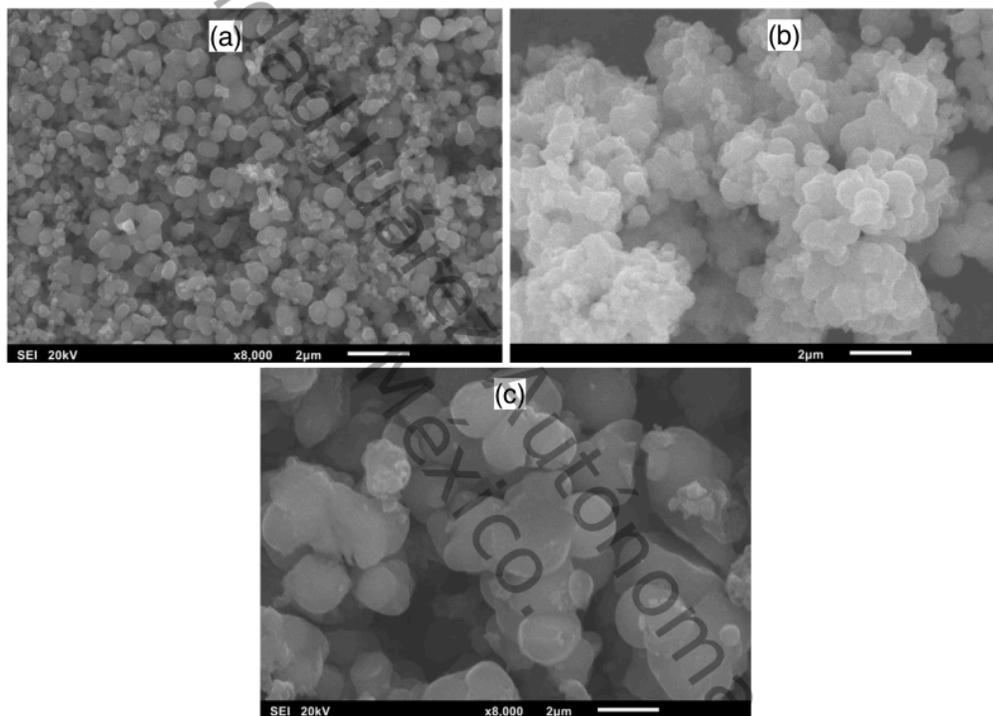


Figura 36. Micrografías de los catalizadores (a) S, (b) S03Gd y (c) S05Gd.

En las micrografías del catalizador S (figura 36a), se observa que las partículas forman aglomerados homogéneos de forma esférica con dimensiones entre 0.2 y 0.4 μm . Para el catalizador S03Gd (figura 36b) la morfología es irregular y porosa con aglomerados mayores a 2 μm , el catalizador S05Gd (figura 36c) presenta morfología de esferas con diámetro promedio de 2 μm . El contenido de Gd^{3+} presente en las muestras influye en la morfología de los catalizadores.

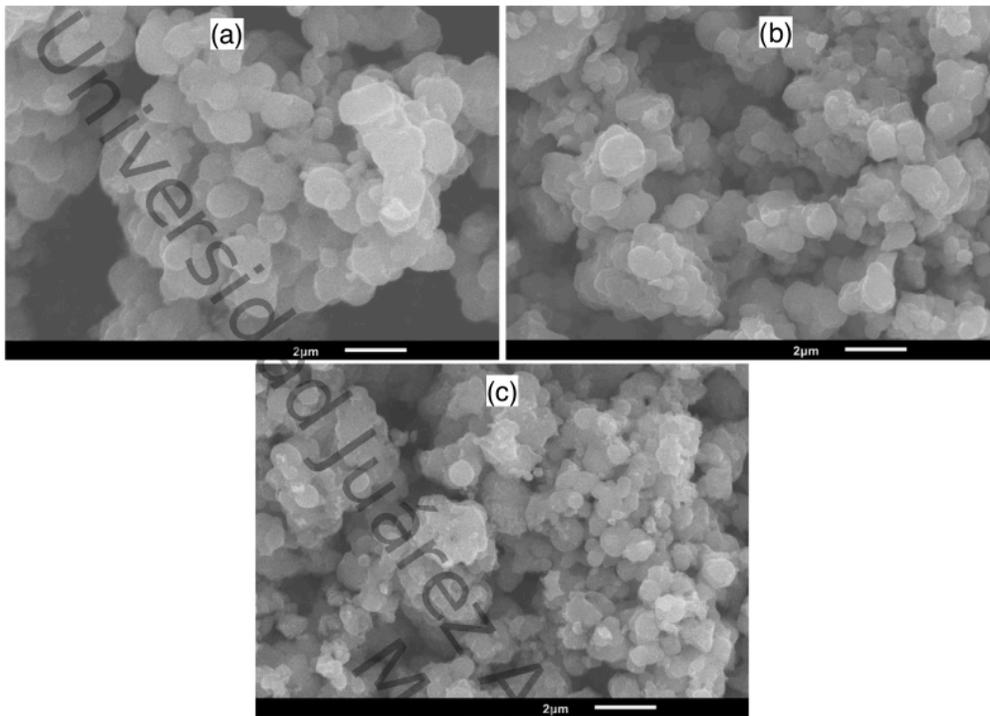


Figura 37. Micrografías de los catalizadores: (a) B, (b) B03Gd y (c) B05Gd.

Las micrografías de los catalizadores de la serie B (figura 37), sintetizados por el método sol-gel, se observa que se forman aglomerados con tamaño de partículas semiesféricas, el aspecto de la morfología no se altera significativamente en presencia de Gd^{3+} , esta homogeneidad también se encuentra presente en los lazos de histéresis (figura 34).

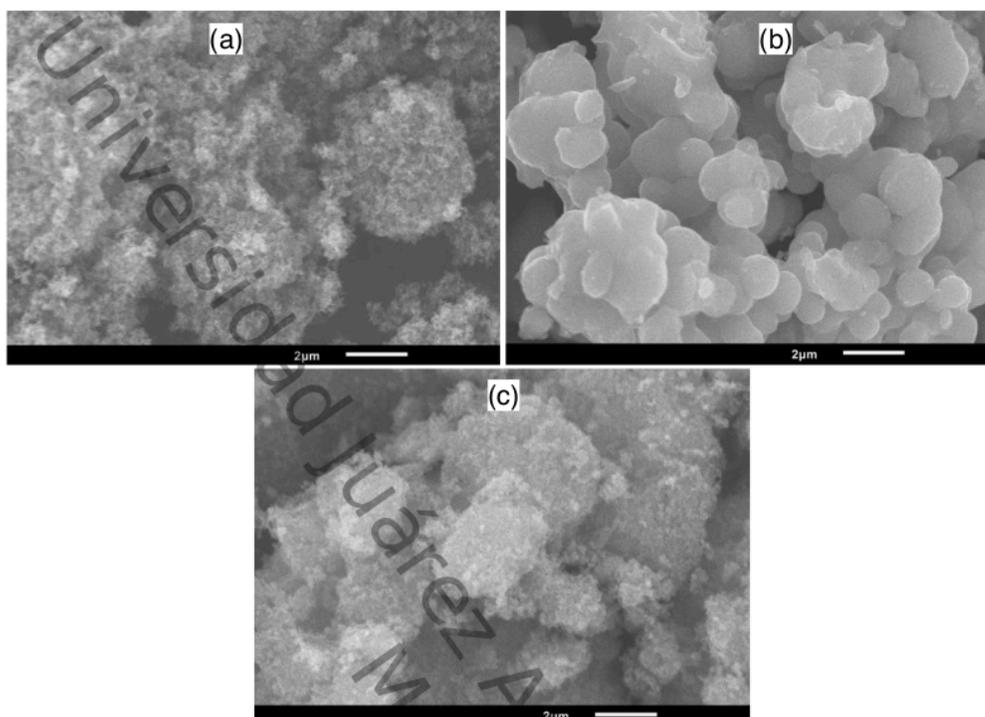


Figura 38. Micrografías de los catalizadores (a) P, (b) P03Gd y (c) P05Gd.

La micrografía de los catalizadores P (figura 38a) y P05Gd (figura 38c) muestran similitud en la morfología, con aglomerados irregulares y baja porosidad. El catalizador P03Gd (figura 38b), muestra una morfología con aglomerados de partículas semiesféricas mayores a $1 \mu\text{m}$.

3.2.6 Microscopia electrónica de transmisión

En la figura 39a, se muestra la micrografía del catalizador B en campo claro.

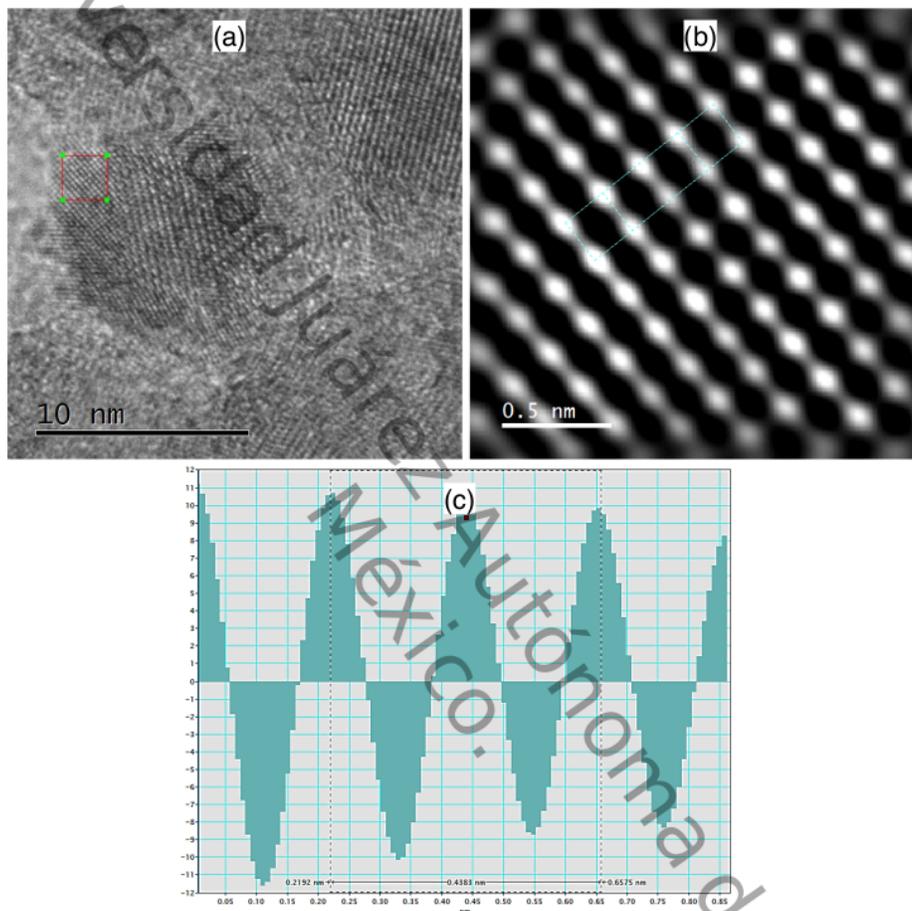


Figura 39. (a) Micrografía de campo claro para el catalizador B y (b) distancia interplanar.

En la micrografía (figura 39a), se muestra la zona de estudio para determinar la distancia interplanar (figura 39b), delimitada en el cuadro rojo, el valor de la distancia es 0.146 nm (figura 39c) que corresponde al plano (2 0 4) del ángulo 62.688° de la fase anatasa.

En la figura 40 se muestra la micrografía TEM del catalizador B05Gd.

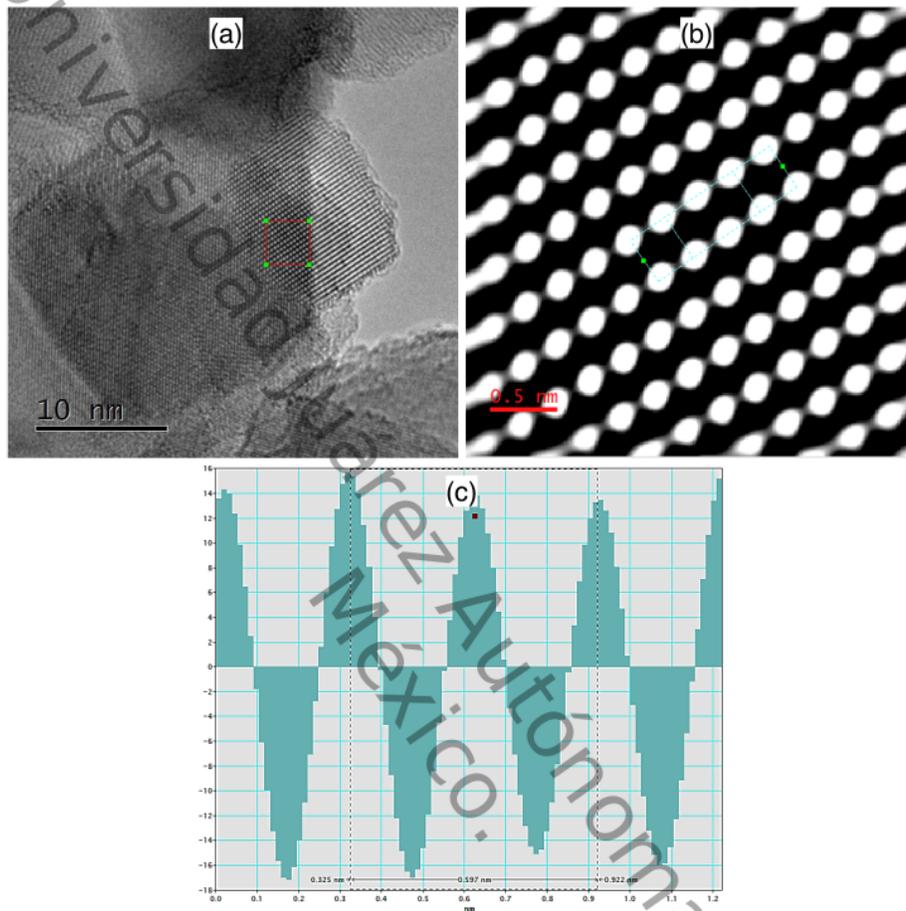


Figura 40. (a) Micrografía de campo claro del catalizador B05Gd y (b) distancia interplanar.

En la figura 40a, se muestra la zona de estudio para determinar la distancia interplanar, delimitada en rojo, este proceso se hizo en el programa GATAN, en la figura 40b, se observan los planos cristalográficos, el valor de la distancia interplanar es de 0.20 nm (figura 40c), este valor es mayor a la distancia 0.189 nm del plano (2 0 0) correspondiente al ángulo 48.049° de la fase anatasa, esto indica la posible incorporación del Gd^{3+} en la red.

3.2.7 Degradación del índigo carmín

La degradación del IC se llevó a cabo en el simulador solar SUNTEST CPS+, previo a la reacción se hicieron pruebas de adsorción del IC en los catalizadores durante 30 minutos, después se inició la reacción y tomaron muestras cada 15 minutos para el seguimiento de la degradación mediante la concentración determinada por espectroscopía UV-Vis en modo absorbancia (611 nm), los resultados obtenidos se muestran en la figura 41, donde C_0 es la concentración inicial y C la concentración del índigo carmín. Los catalizadores empleados fueron: (P) Aereoxide P25, (S) TiO_2 sol-gel y (B) TiO_2 con extracto de *Bougainvillea glabra*, con variaciones en el contenido de Gd.

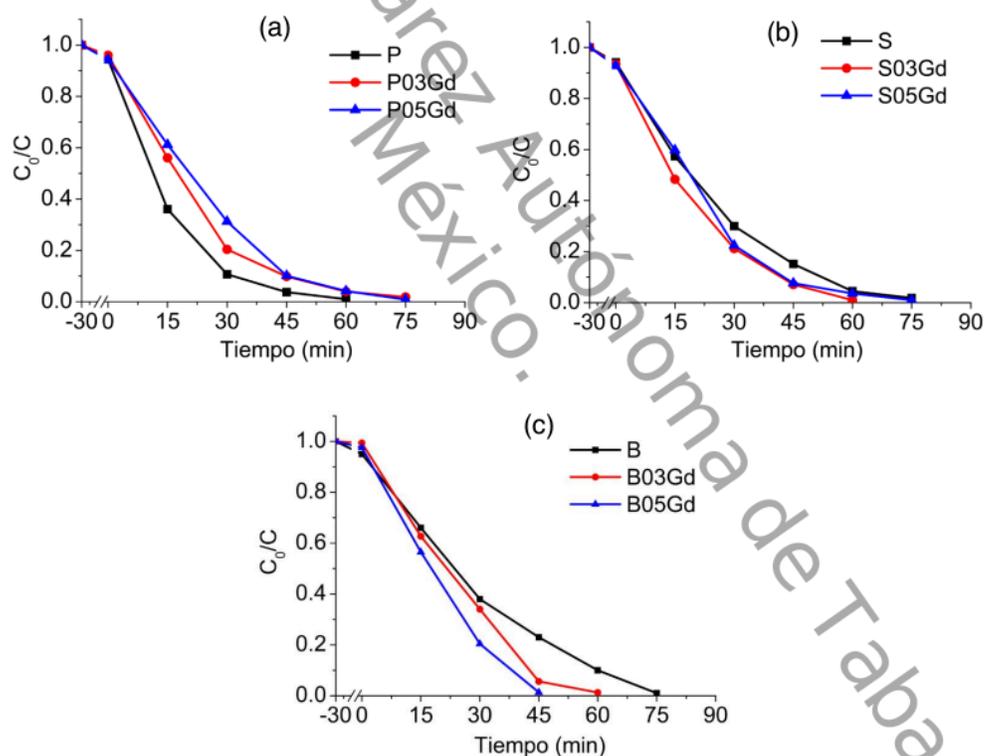


Figura 41. Degradación del índigo carmín de los catalizadores P, S y B.

En los catalizadores de la serie de P (figura 41a), se observa que en los primeros 30 minutos (prueba de oscuridad) los catalizadores adsorbieron aproximadamente el 4 % de la masa inicial, la degradación se completó en 60-75 min, el efecto del dopante no contribuyó en la degradación del índigo carmín y esto se debe a que la fase anatasa que es la más activa se inhibe debido a la presencia de Gd [47], en su estructura como se observa en los patrones DRX (ver sección 3.5).

En la figura 41b se muestra la evaluación de los catalizadores S, durante la adsorción en oscuridad se observa que aproximadamente el 7 % de IC se adsorbe en el catalizador; la degradación se completó entre 60-75 minutos, siendo el catalizador S03Gd el catalizador que degradó en menor tiempo (60 minutos). Los catalizadores de la serie B (figura 41c), adsorbieron alrededor de 3 % de la masa inicial de IC, comparado a los demás catalizadores la adsorción fue menor debido a que estos catalizadores tienen menor volumen y diámetro de poro (ver tabla 10), la degradación se llevó a cabo entre 45-75 minutos, siendo el catalizador B05Gd el catalizador que degradó en menor tiempo (45 minutos).

Analizando las propiedades estructurales del catalizador B05Gd se encontró variación en las distancias interplanares por efecto de la incorporación de Gd^{3+} en la red, sin embargo, estudios recientes sugieren que la fotoeficiencia en suspensiones acuosas está directamente relacionada con el tamaño de la partícula en suspensión (hidrodinámica), a menor tamaño mayor fotoeficiencia [48], la hidrodinámica está relacionada con las propiedades ópticas, en conjunto ayudaran a entender la eficiencia del catalizador mediante un enfoque óptico. En este proyecto se determinaron solo las propiedades ópticas del catalizador B05Gd.

3.3 Propiedades ópticas del catalizador B05Gd

Para evaluar las propiedades ópticas se realizaron medidas experimentales de absorbancia de las suspensiones (0.1, 0.2, 0.3, 0.4 y 0.5 g cm⁻³) del catalizador B05Gd.

3.3.1 Coeficiente de extinción

En la figura 42, se muestra la gráfica para la determinación del coeficiente de extinción a través la ecuación (3) y el coeficiente de absorción mediante la ecuación (5), esta medición se realizó cada 10 nm en el intervalo de 250 a 400nm.

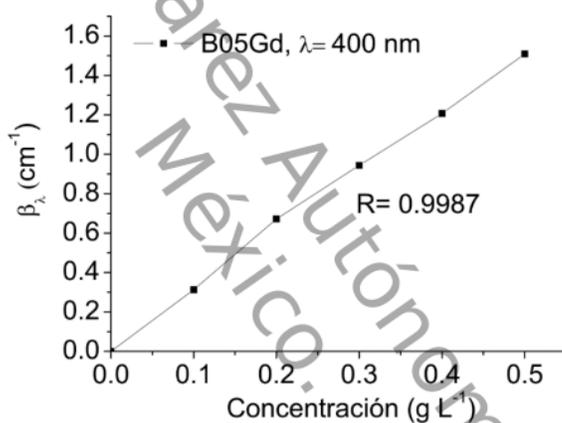


Figura 42. Coeficiente de extinción para el catalizador B05Gd a 400 nm.

En la figura 42, se observa la gráfica de los valores del coeficiente de extinción para cada concentración y se muestra una correlación aceptable, porque cuando la concentración de catalizador tiende a cero la suspensión no tendría efectos de dispersión y absorción de radiación. Estos valores generados se sometieron a un ajuste de 3dim-3dir.

3.3.2 Coeficiente de absorción

Figura 43, se muestra la gráfica para la determinación del coeficiente de absorción a través la ecuación mediante la ecuación (5), esta medición se realizó cada 10 nm en el intervalo de 250 a 400nm.

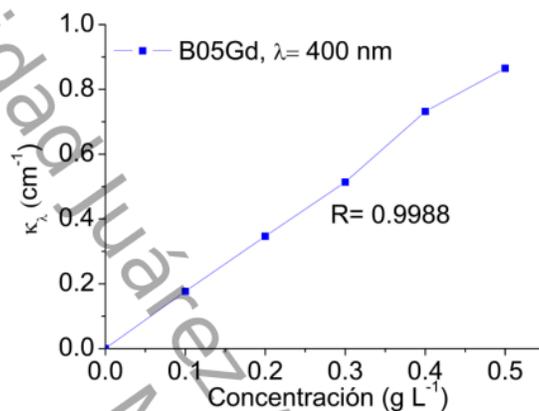


Figura 43. Coeficiente de extinción para el catalizador B05Gd a 400 nm.

3.3.3 Función fase

Mediante MEB se obtuvieron las micrografías (figuras 44 y 45) para determinar las dimensiones de los aglomerados presentes en la suspensión de B05Gd, sustituyendo las dimensiones en la ecuación (7), se obtienen los valores de la función fase para cada longitud de onda incidente.

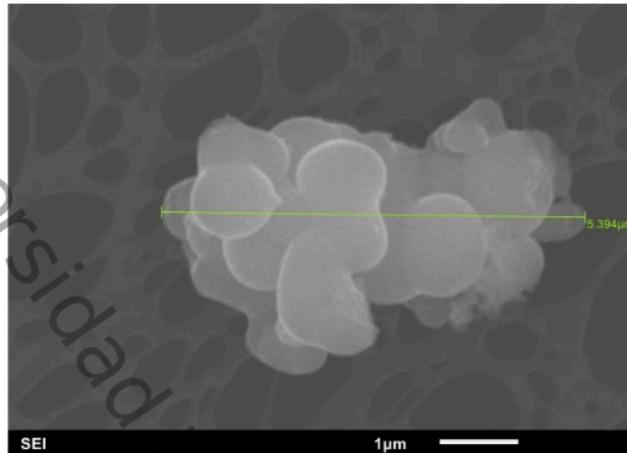


Figura 44. Micrografía de aglomerado en suspensión de B05Gd, MEB (SEI) 16000X.

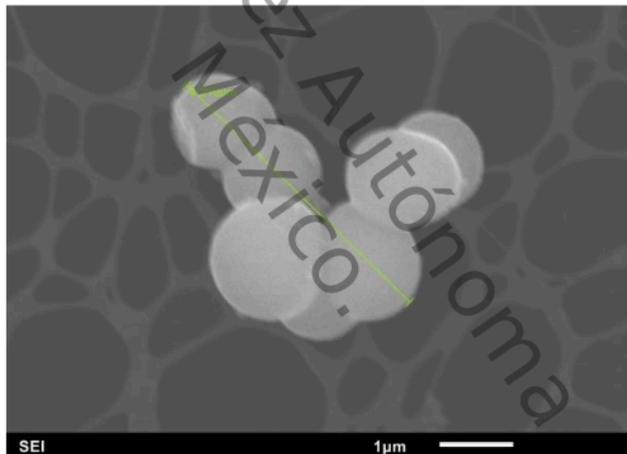


Figura 45. Micrografía de aglomerado en suspensión de B05Gd, MEB (SEI) 15000X.

En la tabla 12, se muestran los resultados de la evaluación de la función fase entre 250 a 430 nm, los valores obtenidos muestran que la distribución direccional corresponde al tipo anisotrópica.

Tabla 12. Valor de la función fase (ξ) del catalizador B05Gd.

λ (nm)	ξ
430	35
400	37
370	40
340	44
310	48
280	53
250	60

Después de obtener los valores de las propiedades ópticas direccionales y no direccionales, se ajustaron mediante la metodología de 3dim-3dir (figura 46).

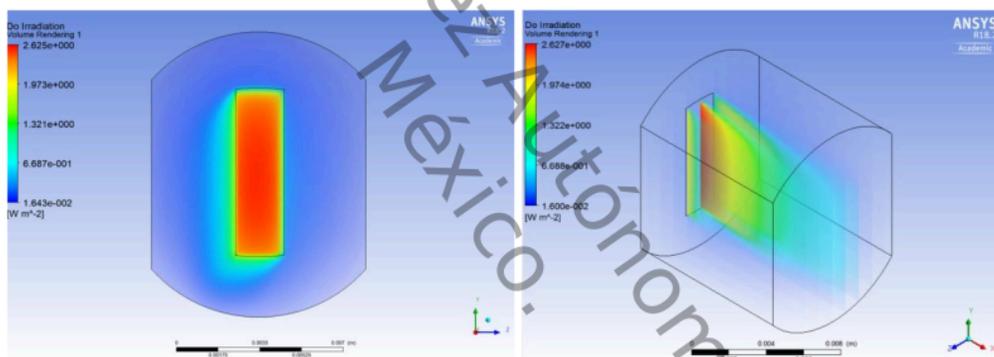


Figura 46. Modelación de la radiación en la celda de cuarzo, catalizador B05Gd.

En la figura 47, se comparó con la transmitancia teórica con la transmitancia obtenida en las mediciones con la esfera integradora y se encontró muy buena correlación, como se observa en la gráfica, el ajuste se hizo para cada longitud de onda entre 250 y 430, mediante este ajuste se pueden obtener las propiedades direccionales ajustadas (figura 48).

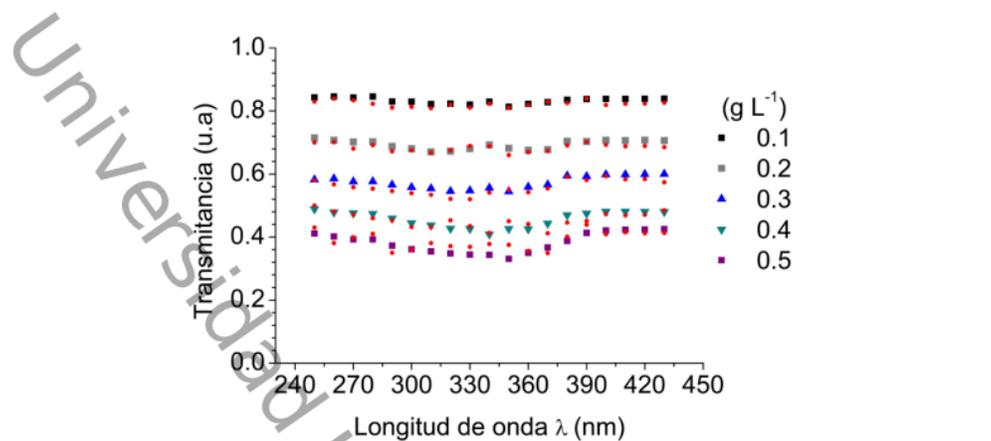


Figura 47. (a) Transmitancia de las suspensiones del catalizador B05Gd y transmitancia calculada en ANSYS (•).

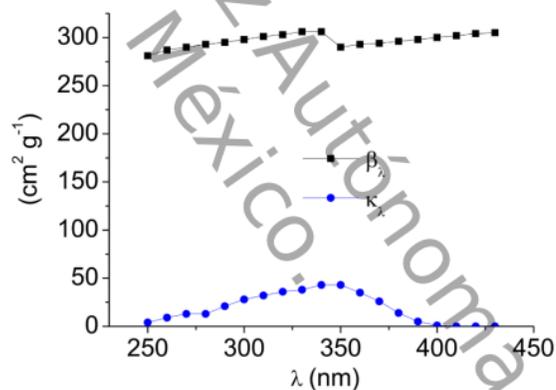


Figura 48. Coeficientes de extinción y absorción específico.

En la figura 48, se muestra el coeficiente de extinción (β_λ) y absorción (κ_λ) para la concentración empleada en la reacción (0.1 g L^{-1}). Además, se resolvió la integral para el área bajo la curva y se sustituyeron los valores en la ecuación (11) y (12) para obtener los coeficientes específicos: extinción ($\langle\beta\rangle$), absorción ($\langle\kappa\rangle$) y dispersión ($\langle\sigma\rangle$).

$$\langle \beta \rangle = \frac{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \beta_{\lambda}^* d\lambda}{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} d\lambda} \quad (11)$$

$$\langle \beta \rangle = 2970.6 \text{ m}^2 \text{ kg}^{-1}$$

$$\langle \kappa \rangle = \frac{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \kappa_{\lambda}^* d\lambda}{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} d\lambda} \quad (12)$$

$$\langle \kappa \rangle = 352.0 \text{ m}^2 \text{ kg}^{-1}$$

Por último, a través de ecuación (1) se determinó el coeficiente de dispersión:

$$\langle \sigma \rangle = 2618.6 \text{ m}^2 \text{ kg}^{-1} \quad (13)$$

La mayoría de reportes de los coeficientes de extinción y absorción en suspensiones acuosas son de materiales comerciales y modificados TiO₂ [48, 49], SiC [50]. A pesar de los pocos reportes de TiO₂, se comparó con los resultados obtenidos para catalizador comercial Aereoxide P25 (tabla 13) [51].

Tabla 13. Comparación de coeficientes de extinción y absorción.

Catalizador	Función fase	$\langle \beta \rangle$ (m ² kg ⁻¹)	$\langle \kappa \rangle$ (m ² kg ⁻¹)	$\langle \sigma \rangle$ (m ² kg ⁻¹)
Aereoxide P25	Isotrópica	1470	174	1295
B05Gd	Anisotrópica	2970.6	352.0	2618.2

El catalizador B05Gd tiene valores más altos en los coeficientes de absorción y dispersión, esto significa una mayor generación de radicales •OH. El catalizador Aereoxide P25 presenta las fases anatasa y rutilo (80:20) y *band gap* con valor de ~3.20 eV, en comparación con el B05Gd que solo presenta la fase anatasa y *band gap* de 3.13 eV, al tener presencia de gadolinio en la estructura dopado con

Gd evita las recombinación de electrones, el catalizador B05Gd presenta mejores propiedades ópticas para degradación de contaminantes.

3.4 Estimación de la LVRPA en el reactor batch

El cálculo de la velocidad local volumétrica de absorción fotónica en $W\ m^{-3}$, permite determinar la rapidez de reacción en cada punto del espacio del reactor fotocatalítico. A partir de la ecuación 13, se determina la velocidad volumétrica de absorción de fotones. Teniendo en cuenta que I_0 es la energía entregada por las lámparas al sistema, esto se determinó a través del espectro de la lámpara (tabla 14).

Tabla 14. Espectro la lámpara de 310 a 400 nm.

Irradiancia ($W\ m^{-2}\ nm^{-1}$)	Longitud de onda (nm)
0.05	310
0.19	320
0.37	330
0.46	340
0.6	350
0.67	360
0.87	370
0.93	380
0.93	390
0.97	400

Con los valores del espectro de la lámpara, la intensidad de radiación de salida fue de $55\ W\ m^{-2}$ (se considera que el flujo fotónico entra al espacio del reactor verticalmente).

A partir de características ópticas propias del catalizador (coeficientes de extinción y absorción), se puede calcular los parámetros del SFM: Albedo corregido de dispersión ω_{corr} , y ω . En la tabla 15, se muestran los valores de los

parámetros (ω , ω_{corr} , a y b) del modelo de seis flujos, calculados a partir de las ecuaciones (9), (10), (11) y (12), respectivamente.

Tabla 15. Parámetros ópticos SFM.

Parámetro	Unidad	Valor
Coefficiente específico de absorción, κ	$\text{m}^2 \text{kg}^{-1}$	352
Coefficiente específico de dispersión, σ	$\text{m}^2 \text{kg}^{-1}$	2618.2
Dispersión de albedo, ω	adimensional	0.881
Parámetro SFM, a	adimensional	0.871
Parámetro SFM, b	adimensional	0.593
Dispersión de albedo corregido, ω_{corr}	adimensional	0.68

A partir de los valores de SFM se calcularon los perfiles de la LVRPA mediante el programa Visual Basic, así como, el valor global de la velocidad de absorción de fotones (VRPA) a través de la ecuación (14).

$$\text{VRPA} = \int_{V_r} (\text{LVRPA})^m dV_r \quad (14)$$

Para las condiciones de estudio en SUNTEST CPS+ la VRPA corresponde a 0.06 W.

3.5 Parámetros cinéticos

Para obtener la expresión cinética que describe la degradación del índigo carmín, se emplearon datos de concentración (tabla 16). La carga de catalizador empleada fue 0.2 g L^{-1} a una intensidad de radiación promedio de 27.77 Wh m^{-2} .

Tabla 16. Datos experimentales de la degradación de índigo carmín con el catalizador B05Gd.

Tiempo (min)	Concentración (ppm)
0	19.50
15	11.29
30	4.08
45	0.06

Graficando el recíproco de $V_T \left(-\frac{dC}{dt}\right)$ y de la concentración del índigo carmín (C), se obtienen por regresión lineal, las constantes cinéticas a partir de la pendiente m y la intersección b, ecuaciones (16) y (17), respectivamente.

$$\frac{1}{V_T \left(-\frac{dC}{dt}\right)} = \frac{1}{k_T K_1 \int_{V_r} (LVRPA)^m dV_r} \left(\frac{1}{C}\right) + \frac{1}{k_T \int_{V_r} (LVRPA)^m dV_r} \quad (15)$$

$$m = \frac{1}{k_T K_1 \int_{V_r} (LVRPA)^m dV_r} \quad (16)$$

$$b = \frac{1}{k_T \int_{V_r} (LVRPA)^m dV_r} \quad (17)$$

donde, las constantes cinéticas k_T y K_1 :

$$k_T = \frac{1}{b(VRPA)} \quad (18)$$

$$K_1 = \frac{b}{m} \quad (19)$$

3 En la figura 49, se muestra el ajuste de variables y los valores de la pendiente y el intercepto, para las tres velocidades iniciales en cada uno de los fármacos, haciendo uso de la ecuación (15).

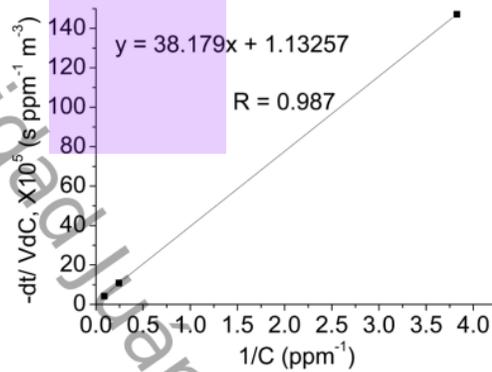


Figura 49. Estimación de los parámetros L-H por regresión lineal.

La tabla 17, se resume los parámetros cinéticos de la ecuación de L-H, obtenidos experimentalmente.

Tabla 17. Parámetros experimentales de la ecuación L-H.

	m	b	K_1	k_T
Unidades	$[\text{s m}^{-3}]$	$[\text{s ppm}^{-1} \text{ m}^{-3}]$	$[\text{ppm}^{-1}]$	$[\text{ppm m}^{1.5} \text{ s}^{-1} \text{ W}^{-0.5}]$
Valor ($\times 10^5$)	38.179	1.135	0.029	14.684

3 Tanto la constante cinética, como la constante de adsorción, son independientes de las características del campo de radiación y de la geometría del reactor, por lo cual, pueden ser utilizados para escalado. Sin embargo, estas constantes son propias de las sustancias estudiadas y de la composición en la que se encuentran en suspensión. El parámetro cinético k_T , es ajustable a cambios en las propiedades ópticas del catalizador y cambios adoptados en la función dispersión de la función de reacción.

CONCLUSIONES

Se sintetizó TiO_2 por el método sol-gel y se impregnó con Gd^{3+} el catalizador Aereoxide P25 (P). Las fases cristalinas presentes en los catalizadores de la serie Aereoxide P25 (P) fueron anatasa y rutilo como era de esperarse; mientras que en los catalizadores de TiO_2 sintetizados por el método sol-gel (S) y modificados con extracto de *Bougainvillea glabra* (B) y dopados con gadolinio solo se obtuvo la fase anatasa, quedando demostrado que tanto el dopante como el extracto inhibe la transformación hacia la fase rutilo, lo cual ha sido conveniente en la actividad fotocatalítica

Los parámetros de red del catalizador B05Gd se modificaron debido a la presencia de gadolinio (Gd^{3+}) y al agente directriz, Rosinidina; contenida en el extracto de la *Bougainvillea glabra*, tal como se mostró en los resultados de TEM.

La evaluación fotocatalítica del indigo carmín muestra que el catalizador con mayor actividad fotocatalítica es el B05Gd, alcanzando a degradar el 100 % en 45 minutos. Esta mayor actividad se le atribuye a las propiedades ópticas que confieren tanto el método de síntesis como el dopante (Gadolinio), así como al tamaño de cristal (13.60 nm).

Se lograron determinar las propiedades ópticas del catalizador B05Gd necesarias para la modelación cinética ($\beta = 2970.6 \text{ m}^2 \text{ kg}^{-1}$, $\kappa = 352.0 \text{ m}^2 \text{ kg}^{-1}$ y $\sigma = 2618.6 \text{ m}^2 \text{ kg}^{-1}$). En donde se destaca que el valor del coeficiente de absorción es mayor con respecto al Aereoxide P25 ($\kappa = 174.0 \text{ m}^2 \text{ kg}^{-1}$); mejorando así la velocidad global de la reacción.

Se determinaron los coeficientes del SFM ($\omega=0.881$, $\omega_{\text{corr}}=0.68$, $a=0.871$ y $b=0.593$), a partir de estos valores se calculó la VRPA del sistema de reacción con valor de 0.06 W. con estos valores se determinaron las constantes cinéticas, $k_1=0.029$ y $K_T=14.684$.

Finalmente, a partir de la expresión cinética general:

$$\frac{1}{V_T \left(-\frac{dC}{dt}\right)} = \frac{1}{k_T K_1 \int_{V_r} (LVRPA)^m dV_r} \left(\frac{1}{C}\right) + \frac{1}{k_T \int_{V_r} (LVRPA)^m dV_r}$$

Y con todos los parámetros ópticos determinados; se obtuvo el modelo cinético de la reacción química; específicamente en la degradación fotocatalítica del índigo carmín en presencia del catalizador TiO₂ sintetizado por sol-gel con extracto de *Bougainvillea glabra* y dopado con 0.5 %peso de Gd³⁺

$$\left(-\frac{dC}{dt}\right) = \frac{0.0255 + 0.881C}{V_T}$$

REFERENCIAS

- [1] N.L. Jeff Tsao, George Crabtree Solar FAQs
- [2] Q. Hernández-Escobedo, E. Rodríguez-García, R. Saldaña-Flores, A. Fernández-García, F. Manzano-Agugliaro, Solar energy resource assessment in Mexican states along the Gulf of Mexico, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 43 (2015) 216-238.
- [3] A.J. Gutiérrez-Trashorras, E. Villicaña-Ortiz, E. Álvarez-Álvarez, J.M. González-¹⁰ballín, J. Xiberta-Bernat, M.J. Suarez-López, Attenuation processes of solar radiation. Application to the quantification of direct and diffuse solar irradiances on horizontal surfaces in Mexico by means of an overall atmospheric transmittance, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 81 (2018) 93-106.
- [4] E. Kabir, P. Kumar, S. Kumar, A.A. Adelodun, K.-H. Kim, Solar energy: Potential and future prospects, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 82 (2018) 894-900.
- [5] M.E. Borges, M. Sierra, J. Méndez-Ramos, P. Acosta-Mora, J.C. Ruiz-Morales, P. Esparza, Solar degradation of contaminants in water: TiO₂ solar photocatalysis assisted by up-conversion luminescent materials, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 155 (2016) 194-201.
- [6] E. Corcoran, C. Nellemann, E. Baker, R. Bos, D. Osborn, H. Savelli (eds), *Sick Water? The central role of wastewater management in sustainable development. , A Rapid Response Assessment. United Nations Environment Programme, UN-HABITAT, GRID-Arendal, (2010).*
- [7] L.d.I.B.-S. Cruz-Vázquez, Manuel E.; Fuente -Gutiérrez, José del C. de la; Garrido-Pérez, Silvia M. G.; Piña-Gutiérrez, Olga E., *Calidad del agua en Tabasco.*, <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=48709106>, (2003).
- [8] W.P.M.d.E.d.I.R.H.d.I.N. Unidas), *Informe Mundial de las Naciones Unidas sobre el Desarrollo de los Recursos Hídricos 2017, Aguas residuales: El recurso desaprovechado* París, UNESCO, (2017).
- [9] R. Santos, A. Joyeux, A. Besnard, C. Blanchard, C. Halkett, S. Bony, W. Sanchez, A. Devaux, An integrative approach to assess ecological risks of surface water contamination for fish populations, *Environmental Pollution*, 220 (2017) 588-596.
- [10] ²²W. Lorenz, P. Haase, K. Januschke, A. Sundermann, D. Hering, Revisiting restored river reaches – Assessing change of aquatic and riparian communities after five years, *Science of The Total Environment*, 613-614 (2018) 1185-1195.
- [11] ¹¹E. Gutiérrez-Segura, M. Solache-Ríos, A. Colín-Cruz, Sorption of indigo carmine by a Fe-zeolitic tuff and carbonaceous material from pyrolyzed sewage sludge, *Journal of Hazardous Materials*, 170 (2009) 1227-1235.

-
- [12] B. Manu, Physico-chemical treatment of indigo dye wastewater, *Coloration Technology*, 123 (2007) 197-202.
- [13] N. Barka, A. Assabbane, A. Nounah, Y.A. Ichou, Photocatalytic degradation of indigo carmine in aqueous solution by TiO₂-coated non-woven fibres, *Journal of Hazardous Materials*, 152 (2008) 1054-1059.
- [14] A. Mittal, J. Mittal, L. Kurup, Batch and bulk removal of hazardous dye, indigo carmine from wastewater through adsorption, *Journal of Hazardous Materials*, 137 (2006) 591-602.
- [15] C.L. Jenkins, Textile dyes are potential hazards, *Journal of Environmental Health*, 40 (1978) 256-263.
- [16] 29 Talib, T.O. Randhir, Managing emerging contaminants in watersheds: Need for comprehensive, systems-based strategies, *Sustainability of Water Quality and Ecology*, 9-10 (2017) 1-8.
- [17] 19 M.A.M. El-Mansy, Quantum chemical studies on structural, vibrational, nonlinear optical properties and chemical reactivity of indigo carmine dye, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 183 (2017) 284-290.
- [18] R. Andreati, V. Caprio, A. Insola, R. Marotta, Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery, *Catalysis Today*, 53 (1999) 51-59.
- [19] S.C. Ameta, Chapter 1 - Introduction, in: *Advanced Oxidation Processes for Waste Water Treatment*, Academic Press, 2018, pp. 1-12.
- [20] A. Vidal, J. Herrero, M. Romero, B. Sanchez, M. Sanchez, Heterogeneous photocatalysis: degradation of ethylbenzene in TiO₂ aqueous suspensions, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 79 (1994) 213-219.
- [21] M. Pelaez, N.T. Nolan, S.C. Pillai, M.K. Seery, P. Falaras, A.G. Kontos, P.S.M. Dunlop, J.W.J. Hamilton, J.A. Byrne, K. O'Shea, M.H. Entezari, D.D. Dionysiou, A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications, *Applied Catalysis B: Environmental*, 125 (2012) 331-349.
- [22] 15 Lofrano, G. Libralato, A. Casaburi, A. Siciliano, P. Iannece, M. Guida, L. Pucci, E.F. Dentice, M. Carotenuto, Municipal wastewater spiramycin removal by conventional treatments and heterogeneous photocatalysis, *Science of The Total Environment*, 624 (2018) 461-469.
- [23] 27 R.K. M.A. Barakat, Photocatalytic Activity Enhancement of Titanium Dioxide Nanoparticles Degradation of Pollutants in Wastewater 2016.
- [24] 8 C.M. Teh, A.R. Mohamed, Roles of titanium dioxide and ion-doped titanium dioxide on photocatalytic degradation of organic pollutants (phenolic compounds and dyes) in aqueous solutions: A review, *Journal of Alloys and Compounds*, 509 (2011) 1648-1660.

-
- [25] ²³ L.V. Bora, R.K. Mewada, Visible/solar light active photocatalysts for organic effluent treatment: Fundamentals, mechanisms and parametric review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 76 (2017) 1393-1421.
- [26] Researchers from CIEMAT Report Recent Findings in Photocatalysis (A Review of Heterogeneous Photocatalysis for Water and Surface Disinfection), in: *Life Science Weekly*, 2015, pp. 559.
- [27] K. Tahir, A. Ahmad, B. Li, S. Nazir, A.U. Khan, T. Nasir, Z.U.H. Khan, R. Naz, M. Raza, Visible light photo catalytic inactivation of bacteria and photo degradation of methylene blue with Ag/TiO₂ nanocomposite prepared by a novel method, *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 162 (2016) 189-198.
- [28] ²¹ M. Zalas, Gadolinium-modified titanium oxide materials for photoenergy applications: a review, *Journal of Rare Earths*, 32 (2014) 487-495.
- [29] ²⁵ Chen, P. Yuan, S. Zhang, Q. Sun, E. Liang, Y. Jia, Electronic properties of anatase TiO₂ doped by lanthanides: A DFT+U study, *Physica B: Condensed Matter*, 407 (2012) 1038-1043.
- [30] M.I. Cabrera, O.M. Alfano, A.E. Cassano, Absorption and Scattering Coefficients of Titanium Dioxide Particulate Suspensions in Water, *The Journal of Physical Chemistry*, 100 (1996) 20043-20050.
- [31] M. Alfano Orlando, E. Cassano Alberto, Photoreactor Modeling: Applications to Advanced Oxidation Processes, in: *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 2008.
- [32] G. Li Puma, A. Brucato, Dimensionless analysis of slurry photocatalytic reactors using two-flux and six-flux radiation absorption–scattering models, *Catalysis Today*, 122 (2007) 78-90.
- [33] ⁹ J. Colina-Márquez, F. Machuca-Martínez, G. Li Puma, Photocatalytic Mineralization of Commercial Herbicides in a Pilot-Scale Solar CPC Reactor: Photoreactor Modeling and Reaction Kinetics Constants Independent of Radiation Field, *Environmental Science & Technology*, 43 (2009) 8953-8960.
- [34] J. Colina-Márquez, F. MacHuca-Martínez, G.L. Puma, Radiation absorption and optimization of solar photocatalytic reactors for environmental applications, *Environmental Science and Technology*, 44 (2010) 5112-5120.
- [35] ²⁶ Li Puma, A. Brucato, Dimensionless analysis of slurry photocatalytic reactors using two-flux and six-flux radiation absorption–scattering models, *Catalysis Today*, 122 (2007) 78-90.
- [36] N. Suaterna-Ortiz, C. Insignares-Rendón, M. Mueses, R. Camargo, Fotodegradación Solar Heterogénea a Escala Piloto de 4-Clorofenol en un Reactor Cilindro Parabólico Compuesto (CPC), *Información tecnológica*, 23 (2012) 13-24.

-
- [37] J. Xu, Y. Ao, D. Fu, C. Yuan, Synthesis of Gd-doped TiO₂ nanoparticles under mild condition and their photocatalytic activity, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 334 (2009) 107-111.
- [38] N. Arabi, A. Kianvash, A. Hajalilou, E. Abouzari-Lotf, V. Abbasi-Chianeh, A facile and green synthetic approach toward fabrication of Alcea- and Thyme-stabilized TiO₂ nanoparticles for photocatalytic applications, *Arabian Journal of Chemistry*, (2018).
- [39] J.L. Domínguez-Arvizu, J.A. Jiménez-Miramontes, J.M. Salinas-Gutiérrez, M.J. Meléndez-Zaragoza, A. López-Ortiz, V. Collins-Martínez, Optical properties determination of NiFe₂O₄ nanoparticles and their photocatalytic evaluation towards hydrogen production, *International Journal of Hydrogen Energy*, 42 (2017) 30242-30248.
- [40] R.N. Oliveira, M.C. Mancini, F.C.S.d. Oliveira, T.M. Passos, B. Quilty, R.M.d.S.M. Thiré, G.B. McGuinness, FTIR analysis and quantification of phenols and flavonoids of five commercially available plants extracts used in wound healing, *Matéria (Rio de Janeiro)*, 21 (2016) 767-779.
- [41] I. Truijen, A. Hardy, M.K. Van Bael, H. Van den Rul, J. Mullens, Study of the decomposition of aqueous citratoperoxo-Ti(IV)-gel precursors for titania by means of TGA-MS and FTIR, *Thermochimica Acta*, 456 (2007) 38-47.
- [42] S. Sathyajothi, R. Jayavel, A.C. Dhanmozhi, The Fabrication of Natural Dye Sensitized Solar Cell (Dssc) based on TiO₂ Using Henna And Beetroot Dye Extracts, *Materials Today: Proceedings*, 4 (2017) 668-676.
- [43] H. Cai, G. Liu, W. Lü, X. Li, L. Yu, D. Li, Effect of Ho-doping on photocatalytic activity of nanosized TiO₂ catalyst, *Journal of Rare Earths*, 26 (2008) 71-75.
- [44] K. Mandari, A.K.R. Police, J.Y. Do, M. Kang, C. Byon, Rare earth metal Gd influenced defect sites in N doped TiO₂: Defect mediated improved charge transfer for enhanced photocatalytic hydrogen production, *International Journal of Hydrogen Energy*, 43 (2018) 2073-2082.
- [45] K.S.W. Sing, D.H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti, J. Rouquérol, T. Siemieniewska, Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems With Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity, in, 1984.
- [46] Guo, L. Rao, P. Wang, C. Wang, Y. Ao, T. Jiang, W. Wang, Photocatalytic properties of P25-doped TiO₂ composite film synthesized via sol-gel method on cement substrate, *Journal of Environmental Sciences*, 66 (2018) 71-80.
- [47] D.A.H. Hanaor, C.C. Sorrell, Review of the anatase to rutile phase transformation, *Journal of Materials Science*, 46 (2011) 855-874.
- [48] Carbajo, A. Tolosana-Moranchel, J.A. Casas, M. Faraldos, A. Bahamonde, Analysis of photoefficiency in TiO₂ aqueous suspensions: Effect of titania hydrodynamic particle size and catalyst loading on their optical properties, *Applied Catalysis B: Environmental*, 221 (2018) 1-8.

-
- [49] A. Tolosana-Moranchel, J.A. Casas, J. Carbajo, M. Faraldos, A. Bahamonde, Influence of TiO₂ optical parameters in a slurry photocatalytic reactor: Kinetic modelling, *Applied Catalysis B: Environmental*, 200 (2017) 164-173.
- [50] Y. Zhao, G.H. Tang, Monte Carlo study on extinction coefficient of silicon carbide porous media used for solar receiver, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 92 (2016) 1061-1065.
- [51] J. Colina-Márquez, F. Machuca-Martínez, P. Gianluca Li, Modeling the Photocatalytic Mineralization in Water of Commercial Formulation of Estrogens 17- β Estradiol (E₂) and Nomegestrol Acetate in Contraceptive Pills in a Solar Powered Compound Parabolic Collector, *Molecules*, 20 (2015) 13354-13373.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.
México.

Anexos

A1. Código de programación utilizado para la condición de frontera en la celda del modelo 3-dim-3-dir

```
#include"udf.h"
DEFINE_PROFILE(haz, t, i)
{ double x[ND_ND];
double y;
double a;
face_t f;
begin_f_loop(f, t)
{F_CENTROID(x,f,t);
a = x[0];
y = x[1];
if (fabs(a)<=5e-4 && fabs(y)<=4e-3)
{F_PROFILE(f, t, i)=4;}
else {F_PROFILE(f, t, i)=0;} }
end_f_loop(f, t)}
```

A2. Ecuación de transferencia radiativa

Para obtener estos coeficientes de extinción y absorción es necesario resolver la ecuación de transferencia radiativa (ETR), que describe la variación de la intensidad de radiación a lo largo de un camino en una dirección fija a través de un medio que absorbe, emite y dispersa radiación.

2 La solución de esta ecuación determina los valores de intensidad de radiación en cada punto, cada dirección y cada intervalo de longitudes de onda. Si se considera un rayo de radiación monocromática de intensidad I que viaja en la dirección Ω a través de un camino s y considerando que: (i) el campo de radiación se encuentra en estado estacionario, (ii) el fenómeno de emisión se considera despreciable; (iii) la pérdida de energía de un rayo a lo largo de su trayectoria se atribuye a la absorción y a la dispersión y (iv) la ganancia de energía de un haz se relaciona con la contribución de energía producida por otros rayos distintos de aquel que está bajo análisis, la ETR adopta la siguiente forma:

$$\frac{dl_{\lambda}(s, \Omega)}{ds} = -\kappa_{\lambda}(s, \Omega) - \sigma_{\lambda}(s, \Omega) + \frac{\sigma_{\lambda}}{4\pi} \int_{(\Omega'=0)}^{4\pi} l_{\lambda}(s, \Omega') p(\Omega' \rightarrow \Omega) d\Omega \quad (13)$$

2 Donde λ representa la longitud de onda de la radiación; κ_{λ} es el coeficiente de absorción volumétrico espectral del medio y σ_{λ} es el coeficiente de dispersión volumétrico espectral.

Tanto κ_{λ} como σ_{λ} tienen unidades de (longitud^{-1}). La distribución direccional de la radiación dispersada es descrita con la función de fase, p . Esto es, $p(\Omega' \rightarrow \Omega)$ representa la probabilidad que la radiación incidente en la dirección Ω' sea dispersada e incorporada en la dirección Ω .

MODELACIÓN CINÉTICA EN LA DEGRADACIÓN DEL ÍNDIGO CARMÍN, ASISTIDA CON RADIACIÓN SOLAR Y TiO2 DOPADO CON Gd3+

ORIGINALITY REPORT

10%

SIMILARITY INDEX

PRIMARY SOURCES

1	cimav.repositorioinstitucional.mx Internet	181 words — 2%
2	web10.unl.edu.ar:8080 Internet	129 words — 1%
3	repositorio.unicartagena.edu.co Internet	121 words — 1%
4	ri.ujat.mx Internet	62 words — 1%
5	hdl.handle.net Internet	60 words — 1%
6	acikerisim.cumhuriyet.edu.tr Internet	52 words — < 1%
7	www.scielo.cl Internet	47 words — < 1%
8	Burunkaya, Esin, Murat Akarsu, H. Erdem Çamurlu, Ömer Kesmez, Zerin Yeşil, Meltem Asiltürk, and Ertuğrul Arpaç. "Production of stable hydrosols of	39 words — < 1%

crystalline TiO₂ nanoparticles synthesized at relatively low temperatures in diverse media", Applied Surface Science, 2013.

Crossref

9 eprints.uanl.mx 38 words — < 1%
Internet

10 Bashria A.A. Yousef, Ali Radwan, Abdul Ghani Olabi, Mohammad Ali Abdelkareem. "Sun composition, solar angles, and estimation of solar radiation", Elsevier BV, 2023

Crossref

11 S. Ortega-Aguirre, M.C. Díaz-Nava, M. Solache-Ríos, C. Muro, Y. Alvarado, J.J. García-Sánchez, S.Y. Pinedo-Hernández. "Effect of alginate on the removal of yellow 6 by a biopolymer-ferric zeolite composite", Separation and Purification Technology, 2022

Crossref

12 www.veranoregional.org 31 words — < 1%
Internet

13 etheses.lib.ntust.edu.tw 28 words — < 1%
Internet

14 Shangrong Chen, Changlin Li, Zhongyu Hou. "A novel in situ synthesis of TiO₂/CdS heterojunction for improving photoelectrochemical water splitting", International Journal of Hydrogen Energy, 2019

Crossref

15 Gang Wang, Peng Wang, Huiling Liu, Jing Wang, Xiaohu Dai, Yanjun Xin. "Degradation of spiramycin by thermally activated peroxydisulfate: kinetics study, oxidation products and acute toxicity", Chemical Engineering Journal, 2020

Crossref

16	digital.csic.es Internet	24 words — < 1%
17	Haibin Yang, Manuel Monasterio, Dapeng Zheng, Hongzhi Cui, Waiching Tang, Xiaohua Bao, Xiangsheng Chen. "Effects of nano silica on the properties of cement-based materials: A comprehensive review", <i>Construction and Building Materials</i> , 2021 Crossref	23 words — < 1%
18	dergipark.org.tr Internet	23 words — < 1%
19	c.coek.info Internet	21 words — < 1%
20	docplayer.es Internet	21 words — < 1%
21	chemia.amu.edu.pl Internet	20 words — < 1%
22	d-nb.info Internet	20 words — < 1%
23	ebin.pub Internet	20 words — < 1%
24	repositorio.uncp.edu.pe Internet	20 words — < 1%
25	Xixi Chen, Wanyi Fu, Yulong Yang, Yanjun Li, Kai Yang, Xuanbo Xu, Xihui Zhang. "Essential Role of Atomic H _* in Activating Hydrogen Peroxide to Produce Singlet Oxygen for Emerging Organic Contaminants Degradation", <i>Journal of Environmental Chemical Engineering</i> , 2023	17 words — < 1%

-
- 26 www.lboro.ac.uk 17 words — < 1%
Internet
-
- 27 Deependra Das Mulmi, Biplav Dahal, Hak-Yong Kim, Mim Lal Nakarmi, Gopal Panthi. "Optical and photocatalytic properties of lysozyme mediated titanium dioxide nanoparticles", *Optik - International Journal for Light and Electron Optics*, 2018 16 words — < 1%
Crossref
-
- 28 rdigitales.uptc.edu.co 16 words — < 1%
Internet
-
- 29 repository.uaeh.edu.mx 16 words — < 1%
Internet
-
- 30 bibliotecavirtual.unl.edu.ar:8180 15 words — < 1%
Internet
-
- 31 sqm.org.mx 15 words — < 1%
Internet

EXCLUDE QUOTES ON
EXCLUDE BIBLIOGRAPHY ON

EXCLUDE SOURCES OFF
EXCLUDE MATCHES < 15 WORDS