



**CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN MATERIALES AVANZADOS
DEPARTAMENTO DE ESTUDIOS DE POSGRADO**

**Determinación de la velocidad de absorción volumétrica
local de fotones en el espectro visible del fotocatalizador
 NiFe_2O_4 en suspensión acuosa.**

**TESIS
PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRIA EN CIENCIA DE MATERIALES**

**Presenta
Jorge Luis Domínguez Arvizu**

**Asesor
Alejandro López Ortiz**

**Co-asesor
Virginia H. Collins Martínez**

CHIHUAHUA, CHIH.

JULIO, 2017

Resumen

El estudio de los materiales y reactores fotocatalíticos para la producción de hidrógeno son disciplinas que aún se encuentran en la etapa de desarrollo experimental. La síntesis de materiales con mayor eficiencia y que tengan actividad bajo luz solar (energía de banda prohibida de 1.5 a 3.0 eV) son pasos cruciales para el desarrollo de reactores cuyo diseño requiere del uso de dinámica computacional de fluidos (CFD) debido a que los cálculos en los modelos físicos involucrados de transporte de masa, energía, radiación, cantidad de movimiento y cinética química poseen un alto grado de complejidad. Es por ello que la presente investigación tiene como objetivo la síntesis de nanopartículas de NiFe_2O_4 en fase pura y con las características necesarias para su uso como fotocatalizador en la producción de hidrógeno mediante la disociación fotocatalítica de la molécula de agua, el cálculo de los coeficientes de absorción (κ) y el coeficiente de dispersión (σ) en suspensiones acuosas del material, y finalmente el estudio del transporte de radiación por medio de la determinación de la velocidad de absorción volumétrica local de energía (LVREA) para el material para un diseño propuesto de un reactor fotocatalítico. La NiFe_2O_4 fue sintetizada por el método de Pechini modificado y se caracterizaron sus propiedades texturales, ópticas, morfológicas, así como su actividad fotocatalítica para la producción de hidrógeno en luz visible mediante un seguimiento de reacción por cromatografía de gases. Se desarrolló una metodología para el cálculo de los coeficientes de dispersión y absorción del material, mediante espectroscopía UV-Visible y se ajustaron estos datos experimentales con datos calculados mediante un modelo propuesto denominado 3-dim-3-dir.

Abstract

The study of materials and photocatalytic reactors for the production of hydrogen are disciplines that are still in the experimental and development stage. Synthesis of materials with higher efficiencies and activities under sunlight irradiation (bandwidth energy of 1.5 to 3.0 eV) are crucial steps for the development of reactors, which design requires the use of computational fluid dynamics (CFD). This is due, because calculations of the physical models involved such as mass transport, energy, radiation, momentum and chemical kinetics show a high degree of complexity. For this reason, the present research is aimed to the synthesis of pure phase NiFe₂O₄ nanoparticles with the necessary features for its use as a photocatalyst in the production of hydrogen by photocatalytic water splitting, the calculation of absorption (K) and dispersion (σ) coefficients in aqueous suspensions of the material, and finally the study of the radiation transport by means of determination of the local volumetric energy absorption rate (LVREA) of the material for a proposed design of a photocatalytic reactor. NiFe₂O₄ was synthesized by the modified Pechini's method and its textural, optical and morphological properties were characterized, as well as its photocatalytic activity for the production of hydrogen reaction under visible light, followed by gas chromatography. A methodology was developed for the calculation of the dispersion and absorption coefficients of the material through UV-Visible spectroscopy and these experimental data were adjusted with calculated data using a proposed model called 3-dim-3-dir.

Contenido

LISTA DE TABLAS	XI
AGRADECIMIENTOS	XII
1. INTRODUCCIÓN	13
1.1. PROBLEMÁTICA GENERAL	13
1.2. ANTECEDENTES	17
1.3. JUSTIFICACIÓN	19
1.4. HIPÓTESIS	19
1.5. OBJETIVO GENERAL	19
1.6. OBJETIVOS PARTICULARES	20
2. MARCO TEÓRICO	21
2.1. FOTOCATÁLISIS	21
2.1.1. <i>Fotocatálisis homogénea</i>	21
2.1.2. <i>Fotocatálisis heterogénea</i>	21
2.2. FOTOCATÁLISIS PARA LA PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO	23
2.2.1. <i>Mecanismo de la disociación fotocatalítica del agua.</i>	24
2.2.2. <i>Uso de semiconductores para la disociación fotocatalítica del agua</i>	25
2.3. REACTORES FOTOCATALÍTICOS	29
2.3.1. <i>Tipos de fotorreactores</i>	30
2.3.2. <i>Modelado de reactores fotocatalíticos en suspensión</i>	31
2.3.3. <i>Modelado del flujo multifásico</i>	32
2.3.4. <i>Modelado de la fuente de radiación</i>	34
2.3.5. <i>Modelado de la radiación en el reactor</i>	36
2.3.6. <i>Determinación de parámetros cinéticos intrínsecos</i>	39

3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	40
3.1. SÍNTESIS DE LA NiFe ₂ O ₄	40
3.2. CARACTERIZACIÓN	42
3.2.1. <i>Análisis termogravimétrico (TGA)</i>	42
3.2.2. <i>Difracción de rayos X (DRX)</i>	43
3.2.3. <i>Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y Espectroscopía de Energía Dispersiva de Rayos X (EDS)</i>	43
3.2.4. <i>Espectroscopia Ultravioleta-Visible (UV/Vis)</i>	44
3.2.5. <i>Estimación del área superficial por análisis BET (Brunauer, Emmett y Teller)</i>	44
3.3. EVALUACIÓN FOTOCATALÍTICA PARA LA PRODUCCIÓN DE H ₂	44
3.4. DETERMINACIÓN DEL COEFICIENTE DE EXTINCIÓN (β_λ)	45
3.4.1. <i>Fundamento</i>	45
3.4.2. <i>Evaluación del coeficiente de extinción (β_λ)</i>	47
3.5. DETERMINACIÓN DEL COEFICIENTE DE ABSORCIÓN (κ_λ)	47
3.5.1. <i>Fundamento</i>	47
3.5.2. <i>Evaluación del coeficiente de absorción aparente (κ)</i>	49
3.6. METODOLOGÍA 3-DIM-3-DIR.	50
3.7. SIMULACIÓN LA LVRPA EN EL REACTOR PARA LAS NANOPARTÍCULAS DE NiFe ₂ O ₄	53
3.7.1. <i>Dimensiones del reactor y especificaciones de la lámpara a utilizar</i>	53
3.7.2. <i>Condiciones de frontera del modelo del reactor</i>	53
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	56
4.1. CARACTERIZACIÓN	56
4.1.1. <i>Análisis termogravimétrico (TGA)</i>	56
4.1.2. <i>Difracción de rayos X (DRX).</i>	57
4.1.3. <i>Microscopía electrónica de barrido (MEB)</i>	59

4.1.4. Mapeo de Rayos X	60
4.1.5. Espectroscopía de energía dispersiva de rayos X	61
4.1.6. Área superficial BET (Brunauer, Emmett y Teller) e Isoterma de Adsorción/desorción	62
4.1.7. Espectroscopia UV-Vis	63
4.2. EVALUACIÓN FOTOCATALÍTICA	65
4.3. CÁLCULO DE LOS COEFICIENTES DE DISPERSIÓN (σ_λ) Y ABSORCIÓN (κ_λ)	66
4.3.1. Cálculo del coeficiente de extinción β_λ	66
4.3.2. Cálculo del coeficiente de absorción κ_λ	68
4.4. SIMULACIÓN LA LVRPA EN EL REACTOR PARA LAS NANOPARTÍCULAS DE NiFe ₂ O ₄	73
5. CONCLUSIONES	78
6. TRABAJO FUTURO	79
7. REFERENCIAS	80
8. APÉNDICE A	87
9. APÉNDICE B	90
10. APÉNDICE C	92

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Disociación fotocatalítica de la molécula de agua para una partícula de semiconductor	23
Figura 2. Reacción general de la disociación de la molécula de agua	24
Figura 3. Traslape de los niveles energéticos en la red cristalina debido al aumento de átomos asociados en el cristal del material	26
Figura 4. Estructura de bandas para metales, semiconductores y aislantes	27
Figura 5. Tabla con valores de energía de banda prohibida para diversos semiconductores con potenciales aplicaciones en la producción fotocatalítica de hidrogeno	28
Figura 6. a) Reactor fotocatalítico en suspensión, b) Reactor de fotocatalizador fijo	31
Figura 7. Aspectos que intervienen en la modelación de la cinética de un fotorreaor en suspensión	32
Figura 8. Modelo de emisión volumétrica de la fuente de radiación para una lámpara tubular	35
Figura 9. Balance de radiación unidireccional para un haz de luz incidente sobre un medio dispersivo.	37
Figura 10. Red polimérica formada durante la poliesterificación del ácido cítrico con el etilenglicol a 80°C	40
Figura 11. Esquematzación de la formación de complejos citrato-metal en la red polimérica, a) Cationes Fe^{3+} y b) Cationes Ni^{2+}	41
Figura 12. Diagrama de síntesis para las nanopartículas de $NiFe_2O_4$	42
Figura 13. Sistema montado para el seguimiento de reacción de hidrógeno	45
Figura 14. Medición de la extintancia para la suspensión fotocatalítica de $NiFe_2O_4$	46
Figura 15. Medición de la absorbancia para la suspensión fotocatalítica de $NiFe_2O_4$	48

Figura 16. Porta celdas y sección de la celda (señalada en rojo) medida para la elaboración del modelo físico en ANSYS	50
Figura 17. Mallado del modelo físico elaborado para la simulación de la celda de cuarzo	51
Figura 18. Simulación llevada a cabo para la celda de cuarzo, únicamente con agua destilada ($\sigma_{\lambda}=\kappa_{\lambda}=0$)	52
Figura 19. a) Diagrama del reactor propuesto y b) Fotografía de la lámpara seleccionada	54
Figura 20. Caracterización del modelo de lámpara propuesto para la simulación de la LVRPA	54
Figura 21. Mallado realizado al modelo propuesto del reactor a simular	55
Figura 22. Termográmama para la resina polimérica obtenida mediante el método de Pechini modificado	56
Figura 23. Análisis termogravimétrico del polvo obtenido por tratamiento térmico a 400°C por 2 h	57
Figure 24. Patrón de difracción obtenido para el material sintetizado	58
Figura 25. Histograma obtenido para el diámetro de las nanopartículas de la NiFe ₂ O ₄	59
Figura 26. Aglomerados de nanopartículas de NiFe ₂ O ₄ a las magnificaciones de a) 75K X, b) 100K X y c) 50K X	60
Figura 27. Distribución de los elementos presentes (Ni, Fe y O) en la micrografía presentada en la parte de abajo	61
Figure 28. Áreas seleccionadas para la obtención de las señales de rayos X correspondientes a las proporciones atómicas mostradas en la tabla 2	62
Figura 29. Isotherma de adsorción/desorción para las nanopartículas de NiFe ₂ O ₄	63
Figura 30. Gráfica de absorbancia vs longitud de onda cuyo valor estimado de ancho de energía prohibida corresponde a 1.5 eV	64

Figure 31. Estimación del ancho de energía prohibida por transición directa	64
Figura 32. Estimación del ancho de energía prohibida por transición indirecta	65
Figura 33. Evaluación fotocatalítica a las 8, para la NiFe ₂ O ₄ vs el TiO ₂	65
Figura 34. Actividad intrínseca de la NiFe ₂ O ₄ vs la obtenida para el TiO ₂ P 25	66
Figura 35. Gráfica del coeficiente de extinción calculado contra la concentración de la muestra utilizada a diferentes longitudes de onda	67
Figura 36. Gráfica del coeficiente de absorción calculado contra la concentración de la muestra utilizada a diferentes longitudes de onda	69
Figura 37. Gráfica del coeficiente de absorción y extintancia específicos obtenidos experimentalmente para las suspensiones de NiFe ₂ O ₄ obtenidos mediante las mediciones UV/Vis	70
Figura 38. Comparación de datos experimentales vs datos del modelo teórico 3-dim-3-dir	71
Figura 39. Gráfica del coeficiente de absorción y extintancia específicos obtenidos experimentalmente para las suspensiones de NiFe ₂ O ₄ obtenidos mediante las mediciones UV/Vis	72
Figure 40. Valores de la LVRPA en la dirección radial del reactor	73
Figura 41. Valores de la LVRPA en la dirección axial del reactor	74
Figura 42. Contornos del valor de LVRPA a las concentraciones de 0.1 y 0.2 g/L	75
Figure 43. Contornos del valor de LVRPA a la concentración de 0.1 g/L para el TiO ₂	77

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Diversas FER y sus respectivos usos (Panwar Et al, 2011)	14
Tabla 2. Porcentajes atómicos y sus respectivas proporciones atómicas estimadas	61
Tabla 3. Valores obtenidos del coeficiente de extinción β_λ	68
Tabla 4. Valores obtenidos del coeficiente de absorción κ_λ	69
Table 5. Valores de σ y κ promedio, a distintas concentraciones para la NiFe_2O_4	73

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo representa el final de una etapa en mi vida y es el resultado de todo el esfuerzo realizado y todo aprendizaje logrado a lo largo de mi toda mi formación profesional, primeramente, quisiera agradecer a mi familia: A mi madre y mi hermano por su compañía y apoyo, a mi tío Leopoldo Arvizu Pineda quien fue como un padre para mí durante muchos años.

A mis asesores el Dr. Alejandro López Ortiz y la Dra. Virginia Collins, por brindarme la oportunidad de colaborar en su grupo de trabajo y por sus enseñanzas durante el año que estuve realizando mi proyecto de investigación. A los técnicos de los laboratorios M.C. Jesús Salinas y el Ing. Miguel Meléndez cuya colaboración fue esencial en el desarrollo de éste trabajo, A mis compañeros de maestría Jaime Jiménez, Cristina Hernández y Pedro González por estar en la disposición de ayudarme siempre que les fue posible.

Agradezco además a todo el personal técnico de los laboratorios de: Rayos X, Microscopía electrónica y Catálisis por su valiosa colaboración, así como al Centro de Investigación de Materiales Avanzados por haberme abierto sus puertas y al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por el apoyo económico brindado durante estos últimos 2 años.

1. Introducción

1.1. Problemática general

Actualmente, cerca del 90% de la energía a nivel mundial es suministrada por medio de combustibles fósiles en los sectores industrial y de transporte, siendo en el 2013 el consumo de alrededor de 17 TW. Según la U.S. EIA (Energy information administration) se prevé que este consumo se incremente en un 56% para el 2040, donde los combustibles fósiles abarcarán el 78%. La utilización masiva de estos combustibles ha sido la responsable del cambio climático debido a la emisión de contaminantes y gases de efecto invernadero además de provocar otros efectos nocivos hacia el medio ambiente tales como la lluvia ácida, un aumento de la concentración de ozono en zonas urbanas y la emisión de partículas que disminuyen la calidad del aire. Es por ello que los intereses globales se han orientado rumbo al desarrollo de nuevos sistemas de obtención de energía que puedan sopesar entre el suministro y las demandas actuales, protegiendo el medio ambiente, y asegurando una fuente de energía confiable, así como viabilidad económica [1-4].

Entre las alternativas propuestas se encuentran las fuentes de energías renovables (FER) tales como la biomasa, energía hidráulica, geotérmica, solar, eólica y marina teniendo cada una diferentes aplicaciones que se muestran en la tabla 1 [5].

Tabla 1. Diversas FER y sus respectivos usos (Panwar Et al, 2011)

Fuente de energía	Utilización
Hidrotérmica	Generación de potencia
Biomasa	Calor y generación de potencia, energía calorífica por pirolisis, biogás
Geotérmica	Calentamiento urbano, generación de potencia
Solar	Sistemas solares en viviendas, secadores y estufas solares
Solar directa	Celdas fotovoltaicas, generación de potencia térmica, calentadores de agua
Eólica	Generación de potencia, molinos de viento, bombas de agua, generadores de viento
Marina	Presas

Cada FER es relativamente limpia y sostenible en comparación con los combustibles fósiles, sin embargo; en cada una existen también algunas desventajas, por ejemplo: la energía eléctrica generada por turbinas de viento no es almacenable, la potencia hidráulica requiere de la construcción de presas que pueden resultar en un alto costo y ocasionar efectos ambientales adversos, la energía geotérmica es un recurso continuo que se encuentra limitado en cuanto a su tiempo de vida y subsecuentemente requiere un alto costo de operación. En cuanto a la utilización de biomasa, el principal problema es el incremento de los precios en productos alimenticios debido a la necesidad de más suelos para su cultivo, mientras que la luz solar se presenta de forma intermitente y la cantidad de energía guarda una dependencia con la posición geográfica, día, tiempo y estación del año. No obstante, el planeta tierra recibe una potencia de 1.73×10^{14} kW por medio de la radiación solar incidente, lo que en un año equivaldría a 5.46×10^{21} MJ, una cantidad

aproximadamente 100 millones de veces mayor que la energía total utilizada en la tierra en el mismo periodo de tiempo [1, 3, 6].

Una manera de utilizar la luz solar para el almacenamiento de energía es mediante la producción de hidrógeno a través de la disociación de la molécula de agua. El uso del hidrógeno como un vector energético se considera ventajoso con respecto a los combustibles fósiles ya que numerosos estudios sugieren que el hidrógeno podría ser una fuente más económica y limpia además de tener un rendimiento energético 2.75 veces mayor con un valor de 122 KJ/g [7].

Existen tres formas para producir hidrógeno mediante la disociación de la molécula de agua a través de energía solar: (1) termoquímica, (2) fotobiológica, y (3) fotocatalítica. Aunque el enfoque termoquímico es el más simple, el requerimiento de concentradores solares de gran tamaño hace del método costoso y menos eficiente, mientras que la biofotólisis tiene un bajo rendimiento, efectos tóxicos en las enzimas utilizadas y limitaciones en el escalado del proceso a niveles industriales. Por otro lado, la disociación fotocatalítica del agua posee: (1) bajo costo, (2) una alta eficiencia entre la producción de hidrógeno y la energía solar utilizada, (3) la capacidad de separar el hidrógeno y el oxígeno en flujos independientes, además de que el tamaño del reactor es flexible, lo cual es apropiado para la utilización de reactores funcionales a pequeña escala y para aplicaciones domésticas [1].

La separación fotocatalítica de la molécula de agua involucra la absorción de luz para producir H_2 y O_2 mediante la irradiación de materiales semiconductores, estos deben de ser eficientes, estables, inofensivos en cuanto a daños a la salud, abundantes y económicos, además de ser activos bajo luz visible. Actualmente, el TiO_2 es el fotocatalizador más ampliamente estudiado y utilizado, esto debido a su alta estabilidad y su resistencia a la fotocorrosión. En la literatura existe un gran número de publicaciones donde se ha llevado a cabo el diseño y el modelado de fotorreactores empleando TiO_2 como fotocatalizador para la producción de hidrógeno y la purificación de aire/agua, ya que en el diseño de estos sistemas de reacción, las propiedades del material son cruciales. Sin embargo, la eficiencia del TiO_2 es muy baja utilizando luz visible y el proceso se encuentra limitado al uso de fuentes de luz ultravioleta cuya generación es costosa en términos de la manufactura de lámparas así como en el requerimiento considerable de energía eléctrica por lo que se han hecho esfuerzos por aprovechar la porción UV de la energía solar ya sea por irradiación directa o concentrándola mediante reflectores, desafortunadamente sólo un 4% de la luz solar pertenece al espectro UV y es en éste sentido que la búsqueda de un material activo bajo luz visible (que ocupa el 43% de la luz solar) y altamente eficiente se ha convertido en uno de los retos más importantes en el diseño de reactores fotocatalíticos [8-10].

Como una alternativa, las ferritas de metales de transición presentan en general un bajo costo, resistencia a la fotocorrosión y una alta actividad en el espectro de luz visible. La selección de estos materiales está basada en su actividad redox y especialmente en la alta movilidad de oxígeno en su red cristalina debido a que poseen

la tendencia a formar vacancias de estos átomos cuando son utilizados métodos de síntesis que generan atmósferas reductoras afectando de manera favorable su actividad fotocatalítica. A la fecha no existen publicaciones referentes al diseño de fotorreactores con estos materiales ya que los estudios cinéticos en sistemas fotocatalíticos requieren de un modelado riguroso de la distribución del campo de radiación, siendo necesaria la determinación de propiedades ópticas tales como la dispersión y la absorción que no son independientes del fotocatalizador a utilizar y las cuales hasta la fecha han sido determinadas para el TiO_2 únicamente, además, en el caso de reactores fotocatalíticos en suspensión las partículas del fotocatalizador actúan como una fase adicional para lo cual es necesario el modelado a través de flujo multifásico, siendo primordial el empleo de herramientas computacionales para la simulación a través de dinámica computacional de fluidos (CFD) para la resolución de las ecuaciones de transporte de masa, cantidad de movimiento y radiación [9, 10, 31].

Es por ello que el presente trabajo se encuentra encaminado hacia el empleo de la ferrita NiFe_2O_4 como material fotocatalítico para la producción de hidrógeno en fotorreactores que utilicen luz visible, siendo primordial la búsqueda de un método de síntesis que permita la determinación de sus propiedades ópticas en suspensión así como el estudio de su campo de radiación en reactores fotocatalíticos.

1.2. Antecedentes

Existen diversos trabajos en la literatura donde ferritas de tipo MFe_2O_4 ($\text{M} = \text{Mg}, \text{Zn}, \text{Ca}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Co}$) han sido sintetizadas bajo los métodos hidrotérmico, autocombustión,

reacción en estado sólido y coprecipitación [11-20] para el estudio de degradación de tintes orgánicos y contaminantes bajo el espectro de luz visible.

En cuanto a estudios de ferritas ($M = \text{Cu}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}$) utilizadas como fotocatalizadores para la producción de hidrógeno pueden encontrarse síntesis de coprecipitación, molienda mecánica, estado sólido, sol gel e hidrotérmico [21-23], como se ha mencionado anteriormente no existen publicaciones en la actualidad donde estos materiales sean utilizados en el diseño de reactores fotocatalíticos, existiendo únicamente estudios en esta disciplina empleando TiO_2 y TiO_2 dopado con Pt para la purificación de aire/agua [14 -18] y producción de hidrógeno [19, 20] bajo luz ultra violeta. Para llevar a cabo la resolución de la ecuación de transferencia radiativa (RTE) en los sistemas fotocatalíticos, es necesario el cálculo de los coeficientes de dispersión (σ) y de absorción (κ) de las suspensiones, para TiO_2 hay diversos trabajos en la literatura donde se presenta una metodología basada en el uso de espectroscopia UV-Vis y correlacionando datos experimentales contra datos obtenidos mediante la resolución de la RTE por el método de ordenadas discretas en una dimensión (modelo 1-dim-1dir) y cuyas mejoras se han ido implementando con el paso del tiempo [21-23], no obstante; no hay publicaciones referentes al uso de materiales fotocatalíticos con actividad en el espectro visible donde se apliquen dichas metodologías por lo que el cálculo de estos coeficientes para la NiFe_2O_4 sería una contribución notable para el diseño de los fotorreactores.

1.3. Justificación

Materiales activos bajo luz visible tales como las nanopartículas de NiFe_2O_4 , poseen las características atractivas para su uso hacia la producción de hidrógeno mediante la descomposición de la molécula de agua ya que presentan resistencia a la fotocorrosión y un adecuado ancho de banda prohibida. La determinación de la velocidad de absorción volumétrica local de fotones (LVRPA) es un paso necesario en el diseño de reactores fotocatalíticos para la producción de hidrógeno, sin embargo; hasta el momento se ha realizado únicamente en suspensiones acuosas de TiO_2 y bajo luz ultravioleta por lo que su estudio en suspensiones acuosas de NiFe_2O_4 sería una contribución notable al desarrollo de reactores fotocatalíticos.

1.4. Hipótesis

Nanopartículas de NiFe_2O_4 obtenidas por el método Pechini modificado pueden generar un material semiconductor con propiedades estructurales, texturales, ópticas y fotocatalíticas para producir hidrogeno bajo luz visible y ser utilizado en suspensión acuosa para determinar su velocidad de absorción volumétrica local de fotones (LVRPA) para un reactor fotocatalítico mediante la resolución de la ecuación de transferencia radiativa (RTE) por dinámica computacional de fluidos (CFD).

1.5. Objetivo general

Sintetizar nanopartículas de NiFe_2O_4 por el método de Pechini, caracterizar sus propiedades físicas y químicas y evaluar su actividad fotocatalítica para la generación de hidrogeno. Además de determinar la velocidad de absorción volumétrica local de fotones

(LVRPA) del material en suspensión acuosa para un diseño propuesto de un reactor fotocatalítico por medio de dinámica computacional de fluidos (CFD).

1.6. Objetivos particulares

- Sintetizar nanopartículas de NiFe_2O_4 por medio del método Pechini modificado.
- Estudiar las propiedades estructurales, texturales y ópticas por medio de MEB, área BET, DRX y UV-Vis.
- Evaluar la actividad del fotocatalizador mediante el seguimiento de reacción a través de la evolución de hidrógeno por medio de cromatografía de gases.
- Desarrollar una metodología para el ajuste de datos teóricos y experimentales de los coeficientes de absorción (κ) y dispersión (σ) mediante la resolución en tres direcciones y tres dimensiones de la ecuación de transferencia radiativa (Modelo 3-dir-3-dim).
- Determinar los coeficientes de absorción (κ) y dispersión (σ) del material en suspensiones acuosas a diferentes concentraciones a partir de datos de espectroscopía UV-Vis y mediante el Modelo 3-dir-3-dim.
- Llevar a cabo la simulación de la LVRPA del material en suspensión acuosa para un diseño propuesto de un reactor fotocatalítico.

2. Marco teórico

2.1. Fotocatálisis

La fotocatálisis es un proceso fisicoquímico que involucra reacciones fotoquímicas y activación de fotocatalizadores por medio de radiación electromagnética. Las reacciones fotocatalíticas pueden ocurrir de forma homogénea o heterogénea y se explicarán a continuación.

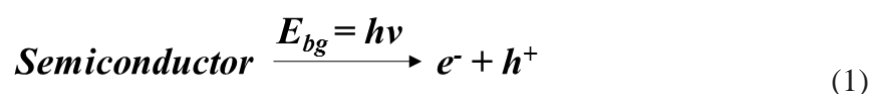
2.1.1. Fotocatálisis homogénea

Cuando los reactivos y el fotocatalizador presente se encuentran en la misma fase, se habla de fotocatálisis homogénea. Su interés se centra en el estudio de la degradación de contaminantes tóxicos del agua. Respecto a ello, es importante resaltar que la degradación oxidativa de contaminantes orgánicos del agua puede llevarse a cabo debido a la generación de poderosos agentes oxidantes, tales como los radicales $\text{OH}\cdot$. La mayoría de los procesos avanzados de oxidación (AOP) en la fotocatálisis homogénea abarcan desde la descomposición de peróxido de hidrógeno ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$), la fotólisis del ozono (O_3/UV), óxidos de metales de transición y sistemas foto-Fenton (Fe^+ y $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) [29].

2.1.2. Fotocatálisis heterogénea

La presencia de un fotocatalizador (un material semiconductor) en una fase diferente a los reactivos es definida como fotocatálisis heterogénea. La superficie del semiconductor provee el medio necesario para iniciar una reacción foto-inducida donde pueden participar un amplio rango de especies químicas tanto en fase acuosa como en fase gas [34].

Para que una reacción fotocatalítica en un sistema heterogéneo ocurra, deben de estar tres elementos presentes: un fotón emitido (en la longitud de onda apropiada), una superficie fotocatalítica (del semiconductor) y un fuerte agente oxidante (en la mayoría de los casos oxígeno). El proceso de fotocatalisis heterogénea es iniciado cuando un fotón con energía igual o mayor que la energía de banda prohibida del semiconductor E_{bg} ($h\nu = E_{bg}$) incide sobre la superficie de este, dando como resultado la generación de pares electrón-hueco (ecuación 1) que pueden participar en reacciones de oxidación y reducción que tienen aplicaciones como la purificación de agua/aire y la disociación fotocatalítica del agua respectivamente.



Durante dicha generación, los electrones son promovidos a la banda de conducción con un valor de energía de E_{bc} y los huecos en la banda de valencia con un valor E_{bv} . Desafortunadamente, existe una reacción de recombinación de los pares electrón-hueco (la ecuación 1 invertida) que provoca ineficiencias en el proceso, así como un desperdicio de energía suplida por los fotones incidentes. Agentes de sacrificio tales como alcoholes, carbohidratos, hidrocarburos y contaminantes orgánicos pueden prevenir la recombinación reaccionando de forma irreversible con los huecos generados y así lograrse mayores eficiencias [29, 35].

2.2. Fotocatálisis para la producción de hidrógeno

Desde el descubrimiento de Fujishima y Honda donde el agua se logró descomponer en oxígeno e hidrógeno por foto-electrólisis utilizando TiO_2 como electrodo bajo irradiación UV, se han realizado numerosos estudios utilizando semiconductores para la obtención de hidrógeno por fotocatalísis [1], en la figura 1 se presenta un esquema básico de la disociación fotocatalítica del agua.

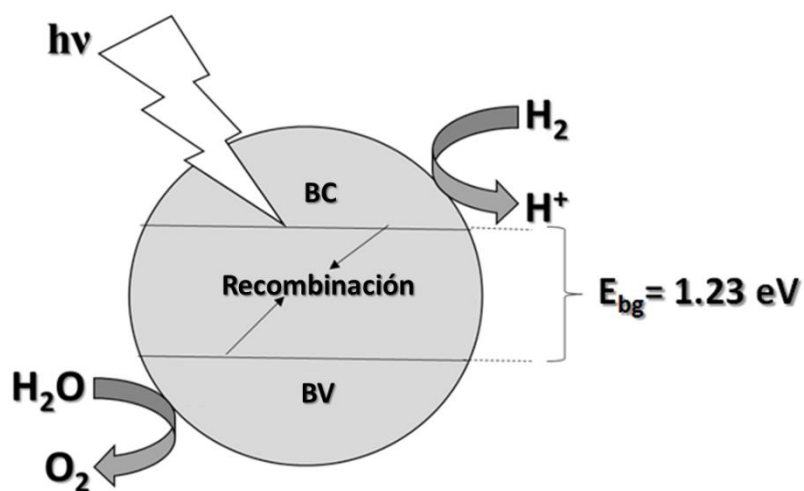


Figura 1. Disociación fotocatalítica de la molécula de agua para una partícula de semiconductor

La disociación del agua es una reacción no espontánea ya que el valor de su energía libre de Gibbs estándar es de 237 KJ/mol lo que equivale a 1.23 eV por cada molécula de hidrógeno generada, por ende, para que la reacción pueda llevarse a cabo el semiconductor debe de poseer un valor de E_{bg} igual o mayor a 1.23 eV. La reacción general de la disociación de la molécula (figura 2) de agua implica un proceso de oxidación-reducción en el que la molécula de agua es oxidada generándose iones H^+ y O_2 , mientras de forma

simultánea los iones de hidrógeno son reducidos por medio de los electrones de la banda de conducción para dar paso a la formación de moléculas de hidrógeno [36, 37].

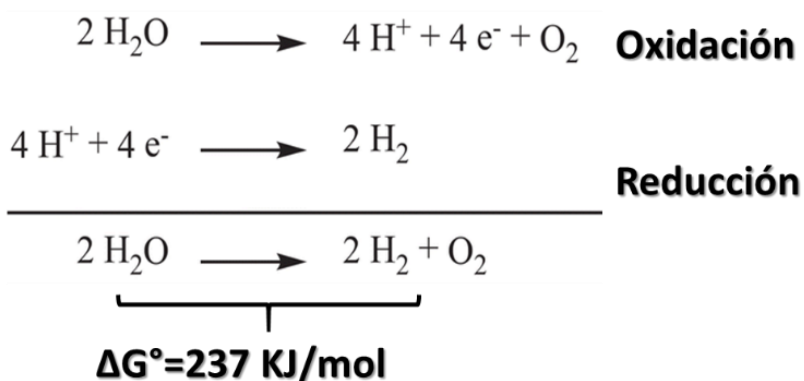
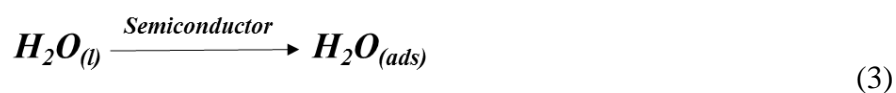
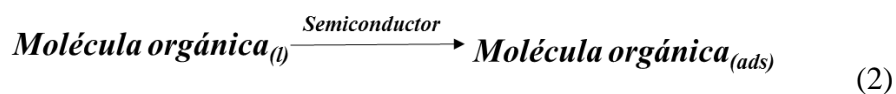


Figura 2. Reacción general de la disociación de la molécula de agua

2.2.1. Mecanismo de la disociación fotocatalítica del agua.

El mecanismo de la disociación fotocatalítica del agua propuesto por Escobedo et al. [29] se encuentra dividido en 4 etapas y es el siguiente:

Paso 1) Periodo oscuro. Cuando el fotón no ha incidido sobre la superficie del semiconductor, la adsorción del agua y del agente de sacrificio (molécula orgánica) se lleva a cabo:



Paso 2) Periodo de irradiación-Separación de cargas. Una vez que el fotón incide, si su energía es la suficiente, dará lugar a la generación del par electrón-hueco en el semiconductor:



Paso 3) Periodo de irradiación-Formación de radicales OH•. Las moléculas de agua adsorbidas se disocian. Además, los huecos reaccionan con los iones OH⁻ resultantes, generando radicales OH•:



Paso 4) Periodo de irradiación-Formación de radicales H•. Los protones presentes en la superficie del semiconductor forman radicales H•, que reaccionan entre sí para generar hidrógeno:



2.2.2. *Uso de semiconductores para la disociación fotocatalítica del agua*

Un semiconductor posee una estructura de bandas descrita de forma simple como una serie de niveles energéticos espaciados de manera muy cercana y que se encuentran asociados con los enlaces químicos de los átomos de la red cristalina y un segundo conjunto

de niveles relacionados con la conducción en la misma red. Cuando un gran número de átomos se asocian para formar un cristal, los orbitales moleculares de éste comienzan a traslaparse, de manera que los espacios entre los niveles comienzan a ser más estrechos y se puede considerar al conjunto de dichos niveles como una banda de energía (figura 3), la diferencia entre la banda de conducción y la banda de valencia es denominada energía de banda prohibida y es denotada como E_{bg} .

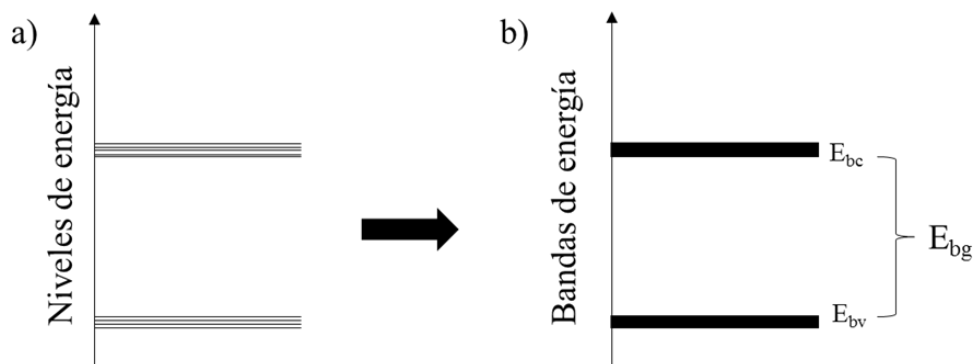


Figura 3. Traslape de los niveles energéticos en la red cristalina debido al aumento de átomos asociados en el cristal del material

Otros aspectos importantes a considerar en la teoría de bandas para diferenciar a un semiconductor, un metal y un aislante son la energía de Fermi (E_f), la estructura de bandas, los niveles permitidos y el ancho de la energía de banda prohibida. A una temperatura de 0K los electrones ocupan los orbitales moleculares del material de acuerdo al principio de Aufbau, los niveles energéticos ocupados por los electrones se encuentran cuantizados y el mayor nivel energético ocupado por un electrón a esta temperatura es denominado nivel de Fermi, en la figura 4 se muestra una gráfica de las diversas estructuras de bandas para cada tipo de material: metales, semiconductores y aislantes.

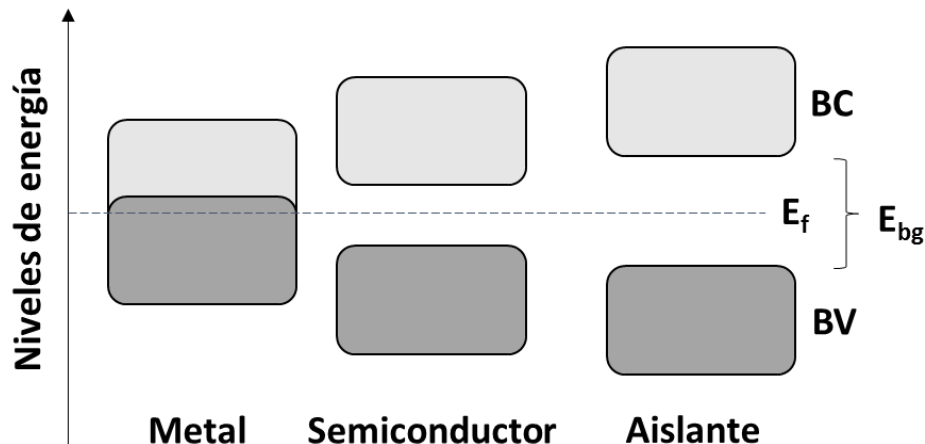


Figura 4. Estructura de bandas para metales, semiconductores y aislantes

Existen 2 tipos de semiconductores: los elementales tales como el germanio o el silicio y los compuestos que pueden ser por ejemplo óxidos metálicos o calcogenuros que son los que se emplean en la fotocatalisis [39]. En la figura 5 se aprecia una gráfica de diversos semiconductores utilizados actualmente en la fotocatalisis heterogénea para la producción de hidrógeno incluyendo entre ellos algunas ferritas. Como se ha mencionado anteriormente el valor mínimo entre la banda de conducción y la banda de valencia del material debe ser de 1.23 eV equivalente a una longitud de onda de unos 1000 nm, esto es: el fondo de la banda de conducción debe ser más negativo que el potencial de reducción del electrodo normal (ENH) H^+/H_2 (0 eV vs ENH a un pH = 0), mientras que el tope de la banda de valencia debe ser más positivo que el potencial de oxidación del electrodo H_2O/O_2 (1.23eV vs ENH) (figura 5).

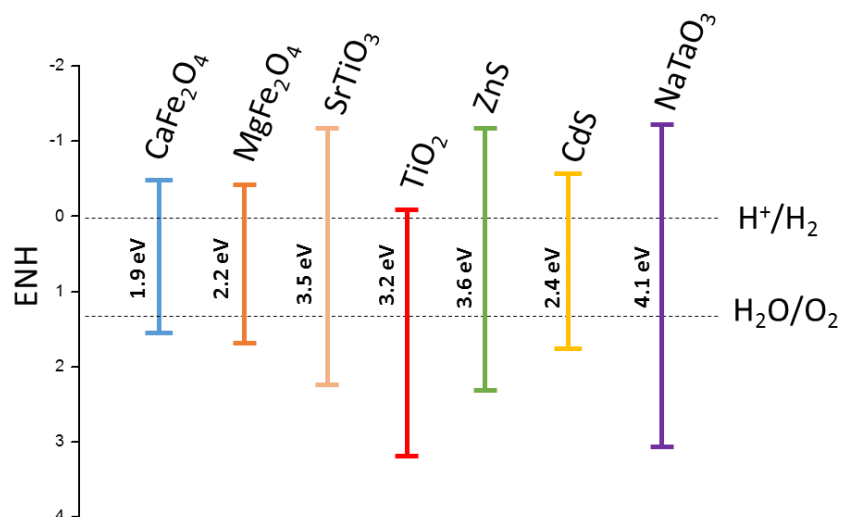


Figura 5. Tabla con valores de energía de banda prohibida para diversos semiconductores con potenciales aplicaciones en la producción fotocatalítica de hidrogeno

Muchos fotocatalizadores utilizados actualmente tienen un ancho de banda de energía prohibida considerablemente amplio (> 3.2 eV) y son capaces de utilizar únicamente una pequeña porción de la luz solar (4%), no obstante; es deseable que un material fotocatalítico haga un mayor uso de la luz visible puesto que la energía solar que incide sobre la superficie terrestre por año representa aproximadamente 10,000 veces el consumo anual de energía a nivel mundial. Mucha de la atención en la actualidad para el estudio de fotocatalizadores se ha enfocado en el TiO₂ ($E_{bg} \sim 3.03$ eV fase rutilo, 3.28 eV anatasa) y se han realizado esfuerzos para disminuir su valor de ancho de banda de energía prohibida, por ejemplo mediante dopantes tales como el nitrógeno y carbón así como metales pesados como el cobalto y el platino [38, 40].

Otra de las alternativas viables para el uso de fotocatalizadores en luz visible es mediante la síntesis de materiales semiconductores cuyo ancho de banda prohibida sea intrínsecamente más estrecho, los óxidos complejos como las ferritas tipo espinela MFe₂O₄

(M = Ni, Co, Zn, Mn, Mg etc.) han atraído la atención durante los últimos años debido a esta característica, por ejemplo, la ZnFe_2O_4 posee un ancho de banda prohibida de 1.9 eV además de poseer una alta actividad catalítica, durabilidad así como un bajo costo de síntesis. Vale la pena mencionar que las propiedades fotocatalíticas de estos materiales se encuentran íntimamente relacionadas con su tamaño de cristal, cristalinidad y área superficial, por lo que el método de síntesis a utilizar para dichos materiales es importante para poder controlar estas características de la mejor forma posible. Entre los métodos de síntesis mayoritariamente empleados para ferritas se encuentran los métodos térmicos, sol-gel y métodos con ácido cítrico, coprecipitación, reacción en estado sólido entre otros [18, 40].

2.3. Reactores fotocatalíticos

Aunque varios tipos de diseño de reactores fotocatalíticos han sido desarrollados para el tratamiento de agua/aire, no existen referencias en la literatura con respecto al desarrollo de reactores fotocatalíticos para la producción de hidrógeno por medio de energía solar. La escasez actual de aplicaciones comerciales e industriales se debe principalmente a la baja eficiencia tanto de los fotocatalizadores como de las configuraciones propuestas de reactores a mediana y gran escala. No obstante que los sistemas de producción de hidrógeno y tratamiento de aire/agua por fotocátalisis heterogénea se encuentran actualmente en constante desarrollo y las investigaciones se centran en el estudio de procesos fotocatalíticos más accesibles.

Las propuestas para el mejoramiento de procesos fotocatalíticos que han sido establecidas son las siguientes: a) Debe de irradiarse la mayor área superficial posible del fotocatalizador, b) la distribución de la luz irradiada en el interior del reactor debe ser lo más uniforme posible, c) la difusión externa e interna deben de ser minimizadas, d) la absorción de radiación debe de ser tal que sea adecuada para promover la formación de pares electrón-hueco de manera óptima. A la fecha, no todos los requerimientos antes mencionados han sido conjuntados dentro de un solo diseño de reactor, por lo tanto los reactores fotocatalíticos son clasificados de acuerdo al: 1) Tipo de radiación, 2) Posición de la fuente de radiación y 3) el estado del fotocatalizador [29].

2.3.1. Tipos de fotorreactores

De manera general, la configuración de un reactor fotocatalítico puede contener el catalizador fijo (impregnado a una superficie) o el catalizador en suspensión (figura 6). Los reactores de catalizador fijo no requieren un tratamiento posterior para la recuperación de las partículas de fotocatalizador suspendido, lo cual puede generar un incremento en el costo, sin embargo; con respecto a los reactores en suspensión su desempeño es considerablemente menor puesto que los últimos aseguran una mejor exposición del área superficial del fotocatalizador y los coeficientes de transferencia de masa son mayores ayudando a la difusión de las especies químicas hacia el seno del fotocatalizador. En la actualidad se continúan realizando investigaciones para el mejoramiento del desempeño de los reactores con catalizador fijo [10].

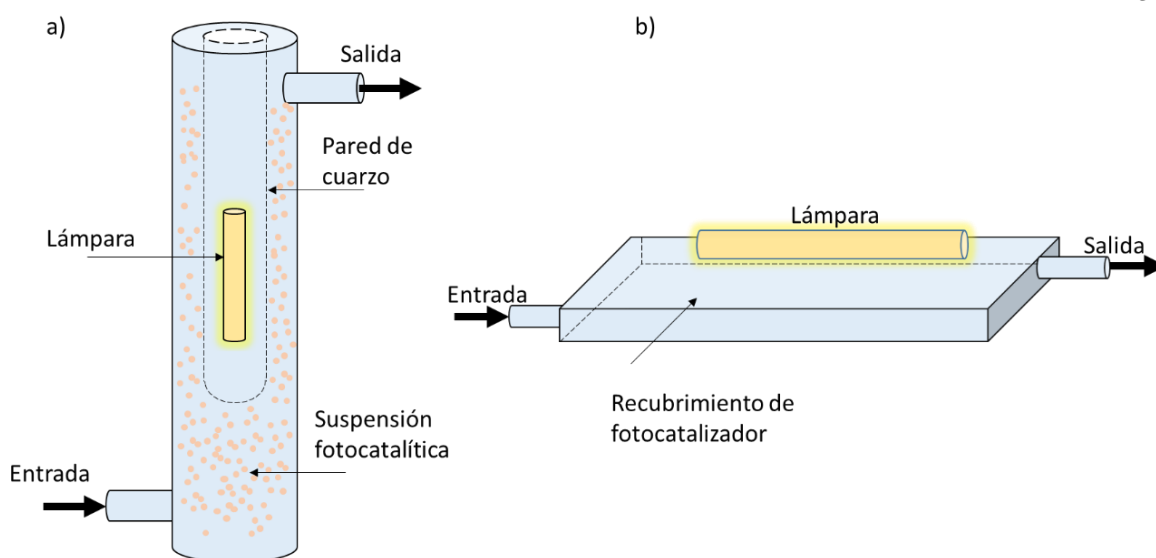


Figura 6. a) Reactor fotocatalítico en suspensión, b) Reactor de fotocatalizador fijo

2.3.2. Modelado de reactores fotocatalíticos en suspensión

Las expresiones cinéticas tradicionales no son aplicables a diferentes condiciones experimentales o geometrías de diseño como en el caso de los reactores tradicionales. Por ende, un modelo riguroso que involucre la evaluación del campo de radiación el cual es determinado por la distribución de las partículas en suspensión y la fuente de iluminación es esencial para obtener las expresiones de las cinéticas intrínsecas que podrán ser utilizadas para el diseño, escalamiento y optimización de los dispositivos fotocatalíticos. Debido a que el modelado requiere de la resolución de las ecuaciones de transporte de masa, cantidad de movimiento y el transporte de radiación, es necesario el empleo de herramientas computacionales puesto que los cálculos son complicados y requieren de gran tiempo y esfuerzo, es por ello que en el diseño de los fotorreactores se emplea la dinámica computacional de fluidos (CFD) mediante la resolución de los modelos por análisis de

elemento finito con programas que existen en el mercado como el ANSYS fluent, COMSOL, FLOW 3D entre otros. El diagrama de la figura 7, ilustra de forma general las variables cruciales a modelar para la determinación de la cinética intrínseca en los fotorreactores en suspensión [10, 41, 42].

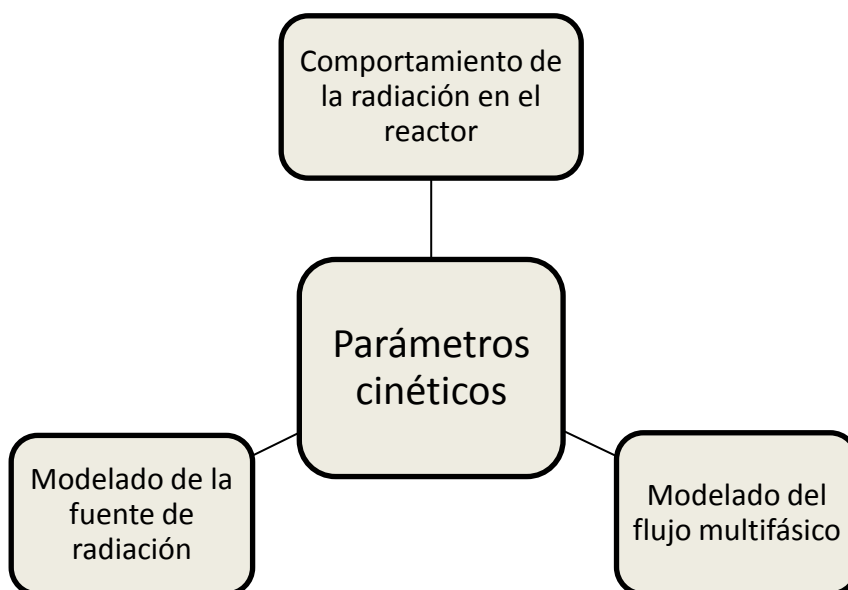


Figura 7. Aspectos que intervienen en la modelación de la cinética de un fotorreactor en suspensión

2.3.3. Modelado del flujo multifásico

Los reactores de flujo multifásico pueden ser modelados a partir de dos enfoques: la resolución de las ecuaciones del Euler – Lagrange (EL) y la resolución del modelo Euler –Euler (EE). El primero requiere un tiempo de cómputo significativamente mayor ya que considera a las partículas suspendidas como entidades discretas en el medio continuo (el líquido) y resuelve las ecuaciones de movimiento de cada partícula individual mientras

describe el movimiento del líquido bajo un enfoque Euleriano, de ésta manera el balance de fuerzas para cada partícula en el sistema se describe mediante la siguiente ecuación:

$$m_p \frac{dU_p}{dt} = F_p + F_G + F_D + F_{VM} + F_L + F_H \quad (9)$$

Donde m_p y U_p representan la masa y la velocidad de la partícula respectivamente, los términos de la derecha representan la suma de fuerzas en la partícula debido a los gradientes de presión de la fase continua, gravedad, arrastre, masa virtual, sustentación y la fuerza de Basset respectivamente.

La Resolución del flujo multifásico mediante el modelo Euler-Euler supone tanto al líquido como a la fase discreta continuos, y por lo tanto requiere menos tiempo de cómputo, por lo que es el más apropiado para el modelado de reactores fotocatalíticos si lo que se desea es un tratamiento menos riguroso. En el modelo se resuelven las ecuaciones de conservación de momento y de masa para cada fase k cuya suma total de sus fracciones en volumen α_k es igual a 1:

$$\sum_{k=1}^n \alpha_k = 1 \quad (10)$$

La ecuación de continuidad para cada fase es la siguiente:

$$\frac{\partial(\alpha_k \rho_k)}{\partial t} + \nabla \cdot (\alpha_k \rho_k U_k) = \sum_{p=1, p \neq k}^n S_{pk} \quad (11)$$

Donde ρ_k representa la densidad de la fase y S_{pk} la velocidad de transferencia de masa de la fase p a la fase k. Finalmente el balance de cantidad de movimiento del sistema es expresado como:

$$\frac{\partial(\alpha_k \rho_k)}{\partial t} + \nabla \cdot (\alpha_k \rho_k U_k U_k) = -\alpha_k \nabla p - \nabla \cdot (\alpha_k \tau_k) + \alpha_k \rho_k g + F_k + F_g \quad (12)$$

Donde p es la presión, g el vector de aceleración gravitatorio, τ_k el esfuerzo de corte de la fase k, F_k el intercambio de momento entre la fase k y las otras fases presentes y por último el término F_g denota el intercambio de momento de otras fases discretas existentes (si las hay) [42, 43].

2.3.4. Modelado de la fuente de radiación

Dentro de los diversos modelos utilizados para describir matemáticamente la fuente de radiación en un reactor anular en suspensión existe el modelo de emisión volumétrica (MEV), en el cual se calcula la contribución de pequeños elementos diferenciales de volumen mediante integración que definen la radiación en un punto arbitrario. En la figura 8 se muestra un diagrama simplificado de una lámpara tubular y el elemento diferencial de volumen que es considerado para calcular la intensidad en un punto P.

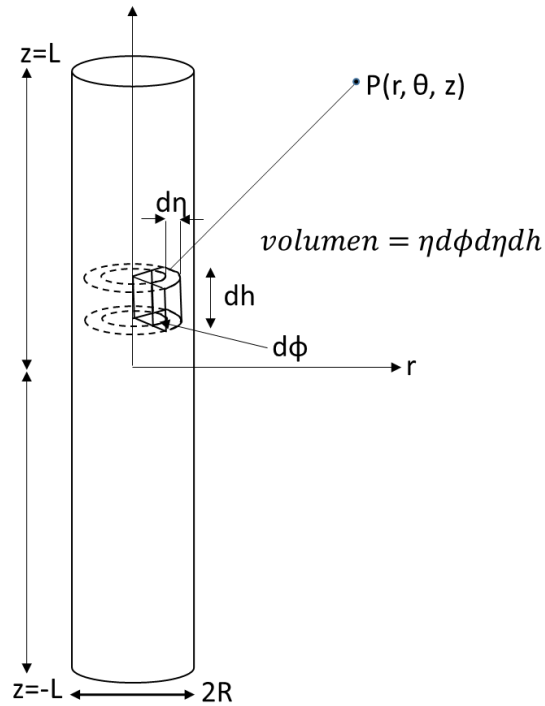


Figura 8. Modelo de emisión volumétrica de la fuente de radiación para una lámpara tubular

La integración realizada para el cálculo de la contribución de todos los elementos diferenciales de volumen en la lámpara consiste en una integral triple (Ecuación 13) cuya solución analítica no es posible y es necesario el empleo de métodos numéricos para los que es recomendable el uso de códigos computacionales tales como Matlab, c++, FORTRAN entre otros.

$$G_v = \frac{K_{v3}}{4\pi} \int_{h=-L}^{h=L} \int_{\eta=0}^{\eta=R} \int_{\phi=-\pi}^{\phi=\pi} \frac{\eta d\eta d\phi dh}{[(r \cos\theta - \eta \cos\phi)^2 + (r \sin\theta - \eta \sin\phi)^2 + (z - h)^2]} \quad (13)$$

En la ecuación 13, G_v representa la intensidad en el punto $P(r, \theta, z)$, L y R la semi-longitud y el radio de la lámpara respectivamente y K_{v3} la potencia efectiva P emitida de la lámpara por unidad de volumen que es obtenida mediante la expresión:

$$K_{v3} = \frac{P}{2\pi R^2 L} \quad (14)$$

Además del MEV existen los modelos de emisión lineal (MEL) y el modelo de emisión de superficie (MES) los cuales se encuentran reportados en la literatura [44].

2.3.5. Modelado de la radiación en el reactor

Desde el punto de vista del transporte de la radiación, los fotorreactores en suspensión se comportan de manera muy diferente a los sistemas fotoquímicos homogéneos, ya que la dispersión de la radiación incidente no puede ser despreciada. Cuando la dispersión se encuentra presente, la ecuación de Lambert-Beer no es aplicable y es necesario describir el transporte de radiación por medio de la ecuación de transferencia radiativa (RTE).

Para luz monocromática y bajo las suposiciones de que: 1) el estado estacionario ha sido alcanzado (el campo de radiación se establece a la velocidad de la luz), 2) la dispersión de las partículas es independiente (lo cual es válido para los rangos de concentraciones utilizados en la fotocatalisis), 3) la dispersión es elástica, esto es: sólo se modifica la dirección de los fotones incidentes y no su energía (también válido para los semiconductores usuales empleados en fotocatalisis) y 4) la dispersión es múltiple, es posible expresar la RTE a partir de un balance de radiación indicado en la figura 9.

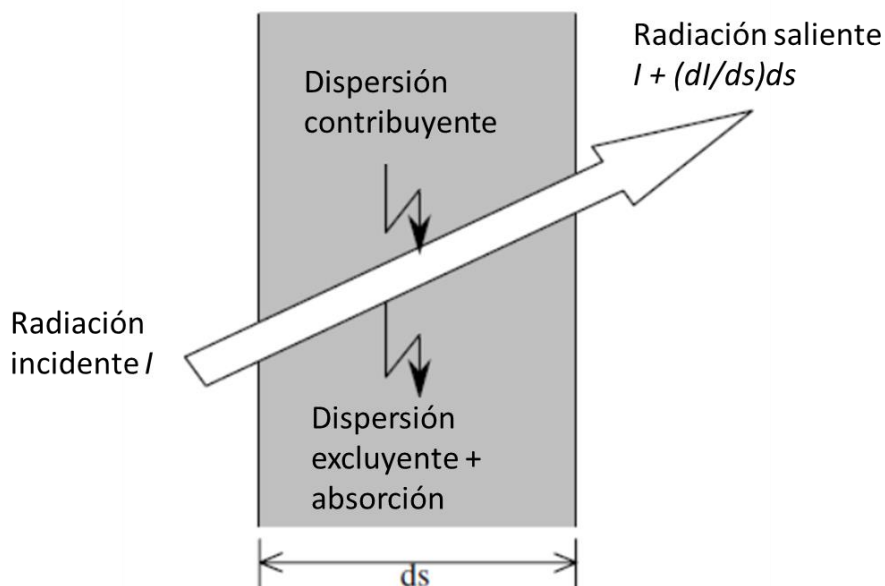


Figura 9. Balance de radiación unidireccional para un haz de luz incidente sobre un medio dispersivo.

De ésta manera, la RTE es expresada de la siguiente forma:

$$\frac{dI_{\lambda}(s, \Omega)}{ds} = \underbrace{-\kappa_{\lambda} I_{\lambda}(s, \Omega)}_{\text{Absorción}} - \underbrace{\sigma_{\lambda} I_{\lambda}(s, \Omega)}_{\text{Dispersión excluyente}} + \frac{1}{4\pi} \sigma_{\lambda} \int_0^{4\pi} \underbrace{p(\Omega' \rightarrow \Omega) I_{\lambda}(s, \Omega') d\Omega'}_{\text{Dispersión contribuyente}} \quad (15)$$

Donde I_{λ} es la intensidad del haz de luz a la longitud λ , κ_{λ} el coeficiente de absorción, σ_{λ} el coeficiente de dispersión, s y Ω la distancia recorrida del haz y su ángulo sólido en la dirección en que es dispersado respectivamente, Ω' el ángulo sólido del haz incidente sobre la partícula y $p(\Omega' \rightarrow \Omega)$ la denominada función fase, la cual describe la distribución direcciones de los haces de luz que son dispersados y es propia de cada

material. Es necesario mencionar que es posible conjuntar el coeficiente de absorción y el coeficiente de dispersión en un solo término denominado coeficiente de extinción denotado por β_λ cuyo valor es calculado mediante la suma de los otros dos coeficientes ($\beta_\lambda = \kappa_\lambda + \sigma_\lambda$) [45, 46].

Como se puede observar los términos de la RTE descritos anteriormente poseen el subíndice “ λ ” lo que indica que cada cálculo de la intensidad de luz realizado es a una longitud de onda determinada, los cálculos de las intensidades considerando los valores de κ_λ y σ_λ a cada longitud individual pueden resultar en un tiempo de cómputo considerable, sin embargo; es posible obtener los valores esperados promedio para cada coeficientes mediante las siguientes relaciones:

$$\langle \kappa \rangle = \frac{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \kappa_\lambda d\lambda}{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} d\lambda} \quad (16)$$

$$\langle \sigma \rangle = \frac{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \sigma_\lambda d\lambda}{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} d\lambda} \quad (17)$$

Y mediante ellos obtener el valor de la intensidad en cada punto como una aproximación razonable [32].

Al final, con la resolución de la RTE se obtendrá la intensidad I , en cada punto del sistema de reacción, dicho valor es integrado a su vez sobre todo el espacio mediante su integral en todas direcciones espaciales desde 0 a 4π estero radianes [49]:

$$G(s) = \int_0^{4\pi} I(s, \Omega) d\Omega$$

Donde el valor de la LVRPA en cada punto se obtiene mediante:

$$LVRPA = \langle \kappa \rangle G(s) \quad (18)$$

2.3.6. Determinación de parámetros cinéticos intrínsecos

Gran parte de los trabajos de modelado de fotorreactores emplean expresiones cinéticas basadas en el modelo de Langmuir-Hinshelwood (LH), donde los parámetros cinéticos dependen de la configuración del reactor, la fuente de irradiación y las variables de operación [25]. No obstante, la revisión de la literatura en éste aspecto, muestra una escasez en cuanto a modelos para la determinación de los parámetros intrínsecos en reactores fotocatalíticos, por ello, es importante proponer modelos basados de tipo LH y en los mecanismos de reacción que se han determinado hasta el momento [25, 29].

3. Metodología experimental

3.1. Síntesis de la $NiFe_2O_4$

Las nanopartículas fueron sintetizadas por medio del método de Pechini modificado utilizando $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ y $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ como precursores en una relación molar 2:1 y como agentes polimerizantes ácido cítrico y etilenglicol en relación molar 1:1 con la finalidad de lograr una red polimérica como la mostrada en la figura 10.

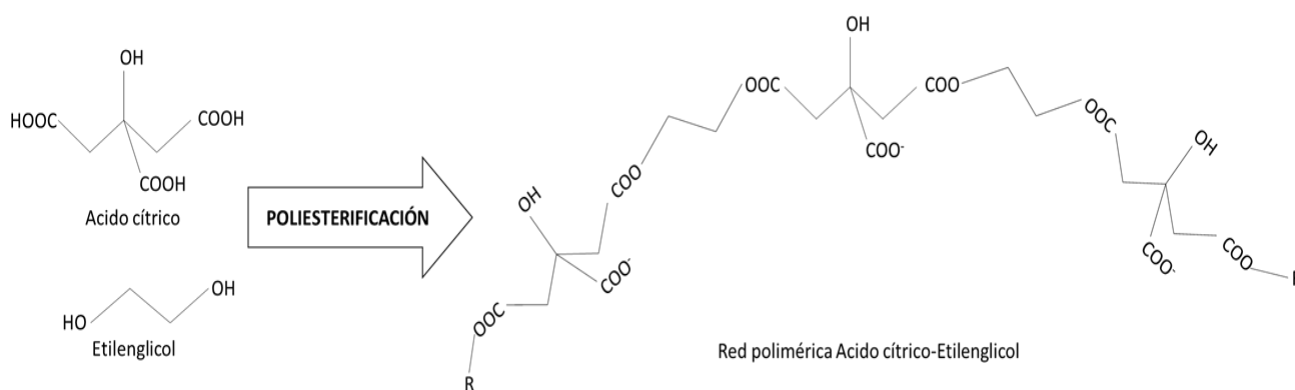


Figura 10. Red polimérica formada durante la poliesterificación del ácido cítrico con el etilenglicol a $80^\circ C$

Las relaciones molares del ácido cítrico con los precursores $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ y $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ fueron de 1:2 y 1:3 respectivamente, esto debido a las cargas de los cationes Fe^{3+} y Ni^{2+} generados con la disociación de los precursores correspondientes ya que una parte del mecanismo de reacción de la síntesis consiste en la quelación de dichos cationes por un grupo carboxilo libre de cada ácido cítrico en la red polimérica (figura 10), por lo que es necesaria la presencia de 3 grupos carboxilo para la quelación de un catión Fe^{3+} y de 2 para la quelación de un catión de Ni^{2+} (figura 11).

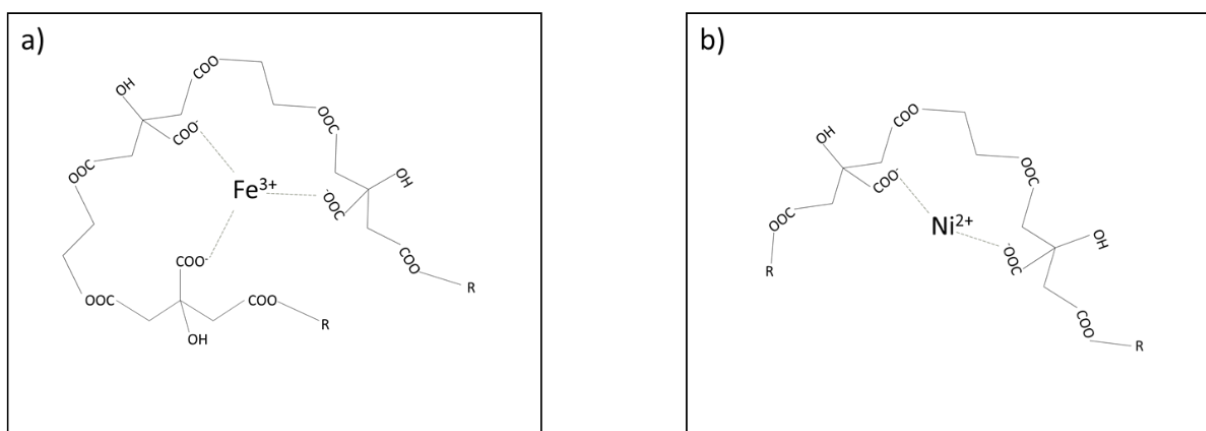


Figura 11. Esquematación de la formación de complejos citrato-metal en la red polimérica, a) Cationes Fe^{3+} y b) Cationes Ni^{2+}

En la figura 12 puede apreciarse un diagrama general de la síntesis, donde la solución inicial de etilenglicol y ácido cítrico se mantuvo a una temperatura de $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ y agitación constantes hasta observarse una solución translúcida indicando que la poliesterificación se había llevado a cabo. Posteriormente se añadieron los precursores manteniendo las mismas condiciones hasta la evaporación de prácticamente toda el agua y la solución restante fue transferida a una caja Petri para dar lugar a la formación de una resina polimérica seca de color verde olivo, a la cual le fue aplicado un análisis termogravimétrico con la finalidad de elegir un tratamiento térmico adecuado (400°C) y poder obtener las nanopartículas de $NiFe_2O_4$ en forma de un polvo café oscuro.

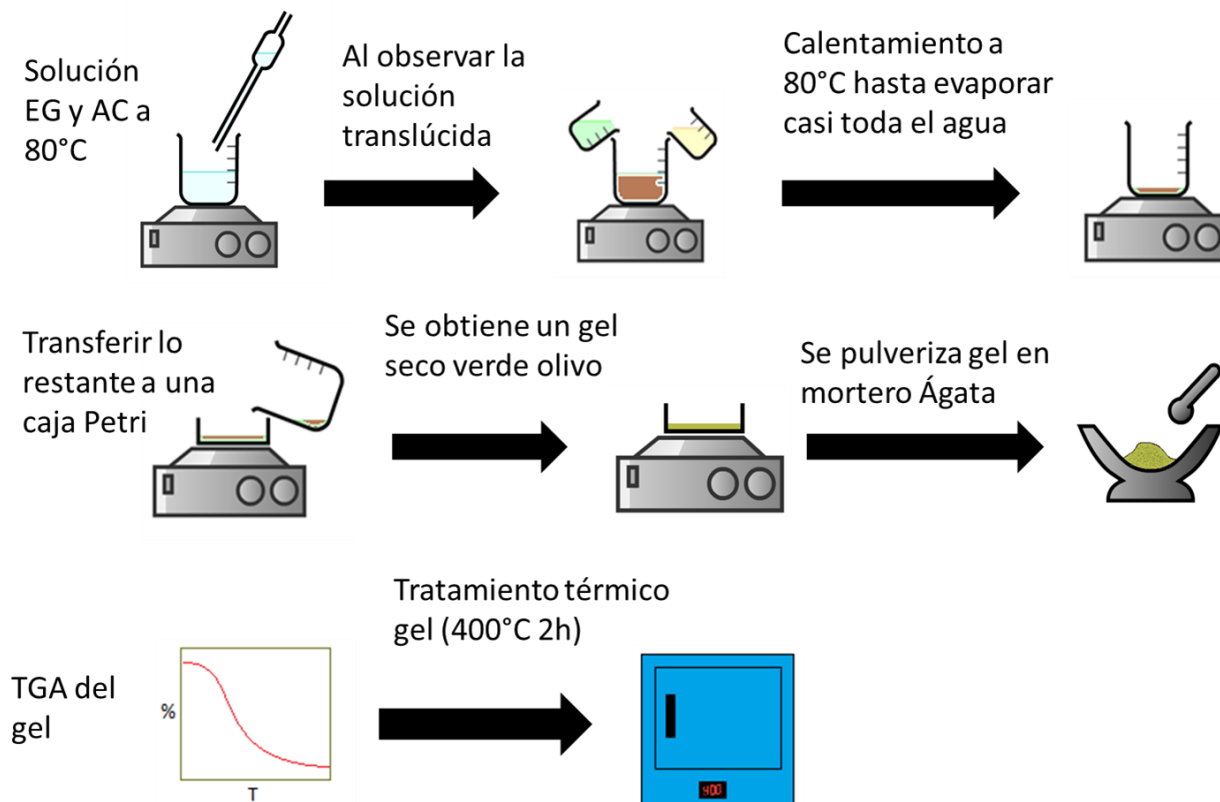


Figura 12. Diagrama de síntesis para las nanopartículas de NiFe_2O_4

3.2. Caracterización

3.2.1. Análisis termogravimétrico (TGA)

La determinación de la temperatura de calcinación de la resina polimérica obtenida se realizó por análisis termogravimétrico en un instrumento TGA TA Q500 calentando la muestra con un peso aproximado de 15 mg en un crisol de platino y con una rampa de calentamiento de 10 °C/min hasta alcanzar una temperatura de 980 °C en flujo de aire.

Posteriormente a la obtención del termograma para la resina polimérica se fijó una temperatura de 400°C por dos horas para la resina en la mufla y al polvo obtenido se le realizó nuevamente el análisis termogravimétrico bajo las mismas condiciones.

3.2.2. Difracción de rayos X (DRX)

Se determinó la estructura cristalina del material mediante difracción de rayos X, utilizando un difractómetro PANalytical X'pert PRO con un detector X'Celerator y radiación de Cu K α ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$). El barrido llevado a cabo en el ángulo 2θ fue desde 20 hasta 70° con un paso de 0.05°.

3.2.3. Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y Espectroscopía de Energía Dispersiva de Rayos X (EDS)

Se llevó a cabo el estudio de la composición del material por EDS en diferentes zonas, además se tomaron diversas micrografías para el estudio de la morfología del material a diferentes magnificaciones con un rango de 30 K a 100 K aumentos. Se utilizó un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo modelo JEM-2200-FS y la muestra fue soportada sobre una microrejilla de cobre recubierta con carbón, ésta fue preparada dispersando aproximadamente 1 mg del material en 1 ml de agua destilada y se mantuvo bajo ultrasonido durante 20 minutos, posteriormente se aplicó una gota de la dispersión sobre la microrejilla exponiéndola a una lámpara para evaporar el líquido mediante energía luminosa.

3.2.4. Espectroscopia Ultravioleta-Visible (UV/Vis)

Se obtuvo el espectro de absorción de luz por reflectancia difusa en un espectrofotómetro UV Visible modelo Evolution 220 Thermo con esfera de integración en el rango de 190 a 1100 nm de longitud de onda y se realizó una estimación del band gap directo e indirecto del material.

3.2.5. Estimación del área superficial por análisis BET (Brunauer, Emmett y Teller)

El área superficial específica fue estimada por fisorción de N₂ utilizando el método BET en un equipo Autosorb-1c, Gas Sorption System. Además se obtuvo una curva de absorción-desorción para determinar la porosidad del material y su tipo de isoterma.

3.3. Evaluación fotocatalítica para la producción de H₂

Para la evaluación fotocatalítica fue utilizado un reactor de tubo de cuarzo de 20 cm de altura y 4.5 cm de diámetro cuya hermeticidad se mantuvo por medio de 2 empaques de neopreno a los extremos presionados por 2 bridas a su vez sujetas por 4 varillas roscadas y una septa en la brida superior para la toma de muestra. Se preparó una suspensión de 200 mg de NiFe₂O₄ en 200 mL de agua tridestilada y 4 mL de Metanol (2% v/v) el cual fue utilizado como agente de sacrificio.

El seguimiento de reacción se realizó por medio de cromatografía de gases en un cromatógrafo Perkin Elmer Clarus 500 equipado con una válvula automática de muestreo y las columnas empacadas Carboxen y Porapak Q para la separación de las especies

químicas, su concentración fue determinada mediante la detección de la conductividad térmica (TCD). Se tomaron muestras de 0.2 mL con una jeringa cada hora por un periodo de 8 horas, bajo agitación constante y bajo irradiación con una lámpara de vapor de halogenuros metálicos de 250 Watts modelo Philips E40 CL. En la figura 13 se muestra un diagrama de la configuración utilizada.

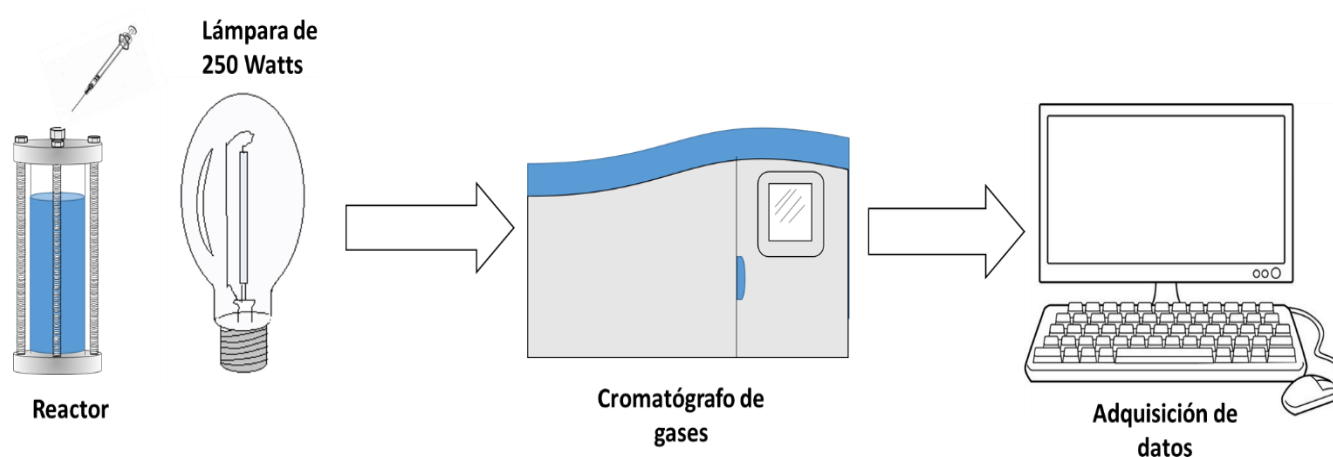


Figura 13. Sistema montado para el seguimiento de reacción de hidrógeno

Posterior a la evaluación fotocatalítica para la suspensión de NiFe_2O_4 se realizó una evaluación para el TiO_2 P25 Degussa bajo el mismo procedimiento y las mismas condiciones con la finalidad de comparar ambos resultados.

3.4. Determinación del coeficiente de Extinción (β_λ)

3.4.1. Fundamento

A través de la medición de la absorbancia vs longitud de onda de una sustancia homogénea en un espectrofotómetro UV-Vis de doble haz, es posible calcular la absorción a diversas longitudes de onda mediante la ecuación:

$$A_{\lambda} = \frac{2.303ABS_{\lambda}}{L} \quad (18)$$

Donde A_{λ} es la absorción de la muestra en unidades de longitud⁻¹, ABS_{λ} es la absorbancia de la muestra a determinada longitud de onda y L representa el path length de la celda de cuarzo. Si el mismo procedimiento es aplicado a fotocatalizadores en suspensión acuosa, la medición arrojará la suma de las contribuciones de la dispersión y la absorción en la muestra ya que los haces absorbidos y dispersados hacia el frente o retro dispersados no son detectados si la celda se encuentra lo suficientemente alejada del detector (figura 14) por lo que es posible medir la “extintancia” de las suspensiones y a través de dicho valor y calcular el coeficiente de extinción (β_{λ}) de las muestras a diferentes longitudes de onda mediante la ecuación 19.

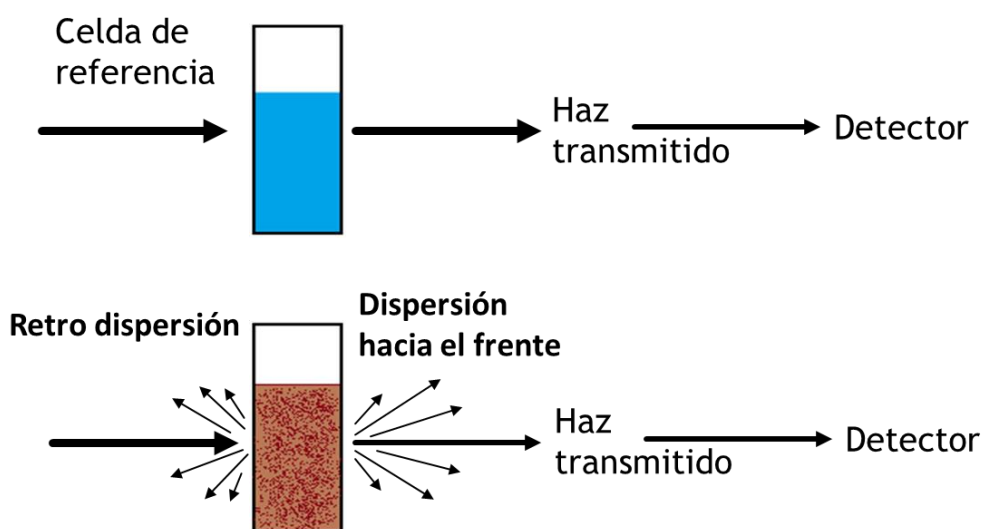


Figura 14. Medición de la extintancia para la suspensión fotocatalítica de NiFe_2O_4

$$\beta_{\lambda} = \frac{2.303EXT_{\lambda}}{L} \quad (19)$$

3.4.2. Evaluación del coeficiente de extinción (β_{λ})

Para la medición se utilizaron celdas de cuarzo con un path length de 10 mm y un espectrofotómetro UV-Visible Perkin Elmer modelo Lamda 35. Las suspensiones de NiFe₂O₄ fueron preparadas en matraces aforados de 100mL a las concentraciones de 0.13, 0.26, 0.35 y 0.48 g/L en agua destilada y estuvieron sometidas a ultrasonido durante todo el experimento.

Debido a que las partículas suspendidas en las celdas de cuarzo sedimentaban muy rápido, viéndose esto reflejado en la disminución de los espectros obtenidos al repetir mediciones para la misma concentración, fue necesario utilizar el espectrofotómetro de forma manual para realizar mediciones puntuales, el barrido realizado fue de 300 a 800 nm en intervalos de 100 nm para cada concentración y se utilizó una celda con agua destilada como referencia. A partir de los espectros obtenidos, se calculó el valor del coeficiente de extinción a cada concentración mediante la ecuación 19.

3.5. Determinación del coeficiente de Absorción (κ_{λ})

3.5.1. Fundamento

Mediante el uso del espectrofotómetro UV-Vis es posible medir la transmitancia por reflectancia difusa. Todos los rayos dispersados (dispersión hacia el frente) y transmitidos de la suspensión pueden ser detectados por medio de una esfera integradora

según el posicionamiento de la celda de cuarzo. Si la celda de cuarzo es posicionada en la parte posterior de la esfera integradora utilizando un blanco al final de la esfera que sea capaz de reflejar los haces de luz casi por completo, será posible detectar todos los haces de luz que fueron transmitidos y que fueron dispersados hacia el frente al salir de la muestra quedando únicamente los rayos retrodispersados y los absorbidos sin su detección, en la figura 15 se muestra un esquema de lo anteriormente comentado para su mejor comprensión.

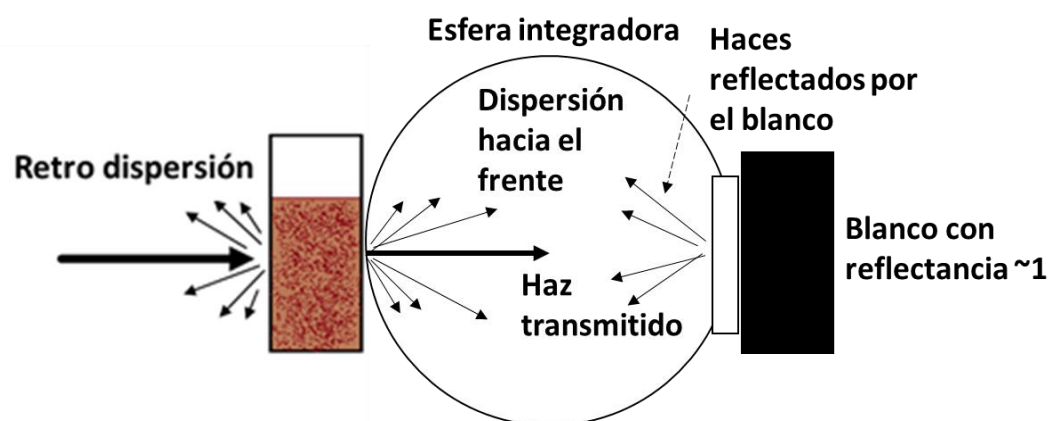


Figura 15. Medición de la absorbancia para la suspensión fotocatalítica de NiFe₂O₄

A partir de los valores de transmitancia será entonces posible calcular la absorbancia aparente (puesto que también se están incluyendo los rayos que fueron retrodispersados) mediante la ecuación:

$$ABS'_{\lambda} = \log_{10} \frac{1}{t_{\lambda}} \quad (20)$$

Donde t_λ representa la transmitancia de los rayos de luz a la longitud de onda λ . Posteriormente, es posible entonces calcular el coeficiente de absorción aparente mediante:

$$\kappa'_\lambda = \frac{2.303ABS_\lambda}{L} \quad (21)$$

3.5.2. Evaluación del coeficiente de absorción aparente (κ)

De la misma forma que en la determinación del coeficiente de extinción, para la medición se utilizaron celdas de cuarzo con un path length de 10 mm y el espectrofotómetro UV-Visible Perkin Elmer modelo Lamda 35 con una esfera de integración modelo RSA-PE-20 marca Labsphere, el blanco utilizado para la corrección del ruido base y la detección de los rayos dispersados hacia delante fue un estándar para reflectancia difusa fabricado del material patentado Spectralon® con una reflectancia difusa del ~99%. Las suspensiones de NiFe_2O_4 fueron preparadas en matraces aforados de 100mL a las concentraciones de 0.10, 0.22, 0.31 y 0.37 g/L en agua destilada y estuvieron sometidas a ultrasonido durante todo el experimento.

De la misma manera que en las mediciones del coeficiente de extinción, fue necesario utilizar el espectrofotómetro de forma manual para realizar mediciones puntuales, con la finalidad de tomar en cuenta el ruido base de las celdas de cuarzo y el agua; esto es, tomar en cuenta la reflexión llevada a cabo por la celda de cuarzo. Como blanco se utilizó una celda con agua destilada y realizando el mismo barrido y con el mismo intervalo, a partir de los espectros obtenidos, se calculó el valor del coeficiente de absorción

aparente a cada concentración a partir de las ecuaciones 20 y 21. No obstante las mediciones realizadas necesitaron de un ajuste ya que, durante las estas no fue posible descartar los rayos retrodispersados, Cabrera et al. (1996) [31] propusieron una metodología para la deconvolución de estos valores basada en la resolución de la RTE en una dirección y una dimensión para la celda de cuarzo (modelo 1-dim-1dir) de manera que los datos experimentales fueran ajustados a partir de datos teóricos. En la realización de éste trabajo, es propuesta una mejora de dicha metodología implementando la resolución de la RTE en 3 dimensiones y 3 direcciones (modelo 3-dim-3-dir), utilizando el software computacional ANSYS 17.0.

3.6. Metodología 3-dim-3-dir.

Para el empleo de 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 de integración, en la figura 16 se muestra una fotografía del porta celdas y se señala la sección medida para poder dibujar en el software ANSYS 17.0 el modelo físico.

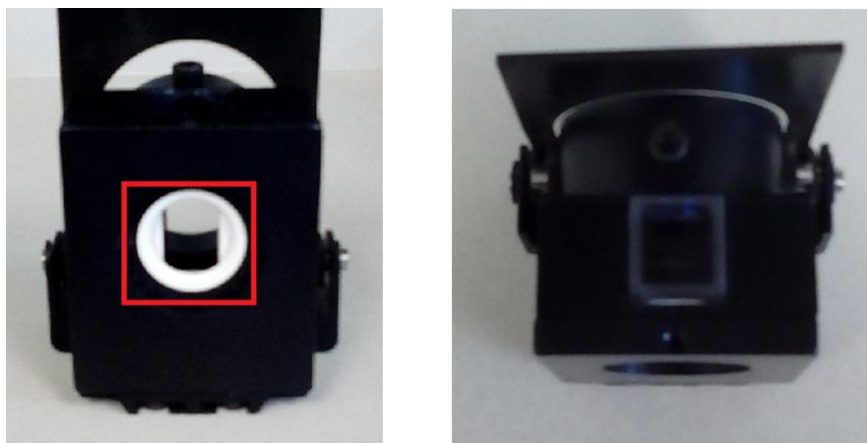


Figura 16. Porta celdas y sección de la celda (señalada en rojo) medida para la elaboración del modelo físico en ANSYS

Posteriormente, el modelado de la celda fue mallado para calcular la radiación en cada nodo del sistema físico obteniéndose en total 51480 nodos con 47424 elementos de volumen (figura 17).

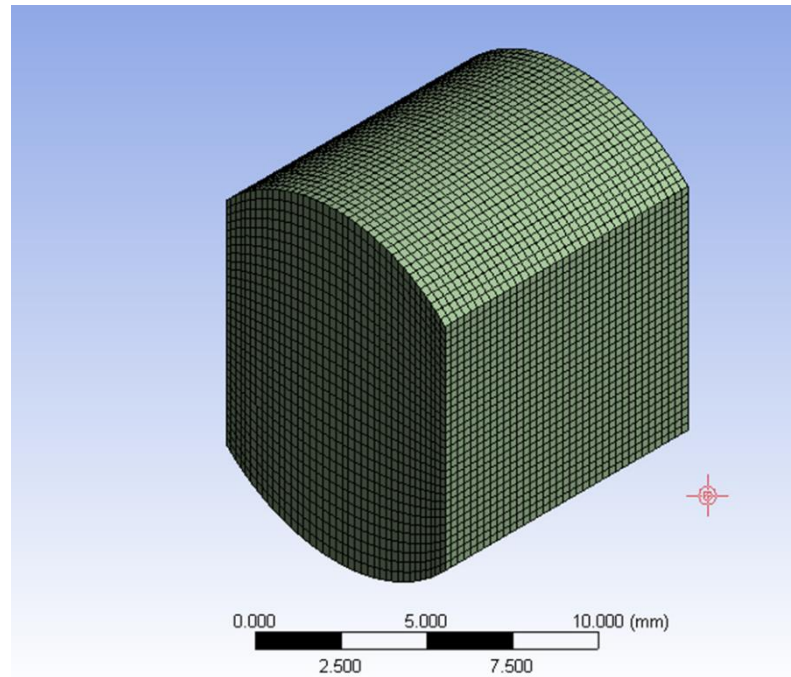


Figura 17. Mallado del modelo físico elaborado para la simulación de la celda de cuarzo

Como condición de frontera, se estableció que en la parte frontal, la radiación incidente tuviera las mismas medidas y la misma posición que el haz real incidente sobre la celda de cuarzo, esto mediante un código de programación en C++ (Apéndice 1) que se puede cargar en el software ANSYS como una “función definida por el usuario” o por sus siglas en inglés UDF (User Defined Function), las medidas del haz de luz fueron de 1mm de ancho x 8 de largo. Posteriormente a esto, se corrió el modelo para realizar los cálculos pertinentes bajo la metodología numérica de ordenadas discretas (Apéndice 2), y se calculó

la transmitancia mediante el cociente entre el valor saliente y el incidente de la radiación. En la figura 18 se muestra un ejemplo de una simulación llevada a cabo para la celda de cuarzo con agua destilada únicamente ($\sigma_\lambda = \kappa_\lambda = 0$), donde la transmitancia obtenida fue del 97.7 %, lo cual concuerda con las mediciones reales puesto que una pequeña fracción de la radiación es desviada debido al índice de refracción del agua (1.33) y no alcanza a llegar a la esfera de integración.

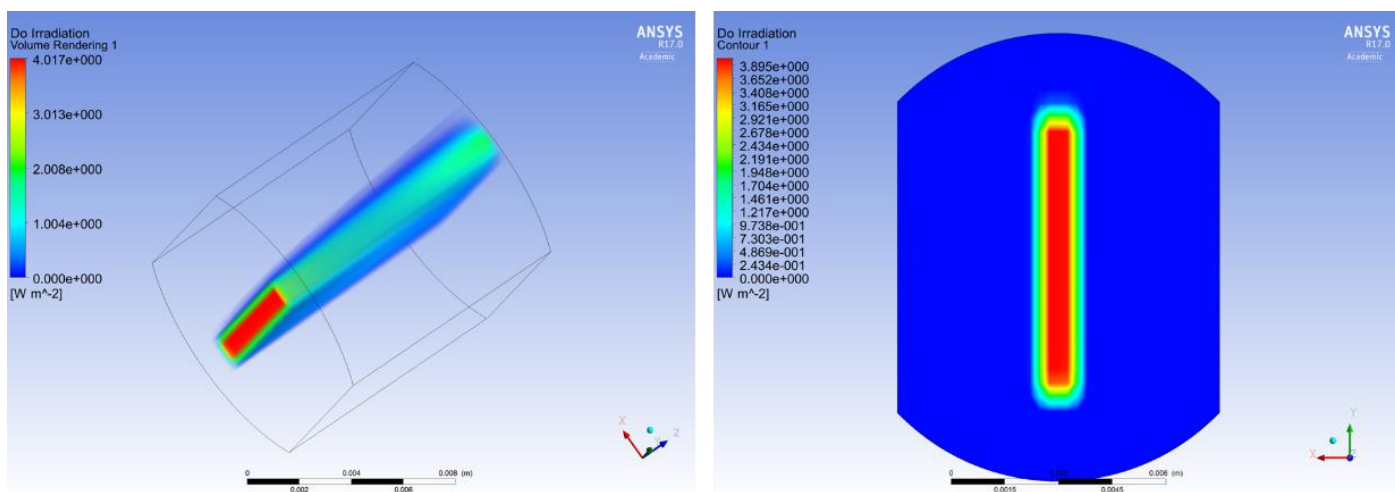


Figura 18. Simulación llevada a cabo para la celda de cuarzo, únicamente con agua destilada ($\sigma_\lambda = \kappa_\lambda = 0$)

Todos los datos obtenidos experimentalmente de la transmitancia a cada longitud de onda y a cada concentración fueron comparados con los obtenidos mediante la metodología 3-dir-3-dim introduciendo los valores calculados de los coeficientes σ_λ y κ_λ hasta observarse una buena correlación experimental y con lo cual se obtuvo una gráfica de los coeficientes corregidos, valores que fueron utilizados para llevar a cabo la simulación del reactor propuesto para el cálculo de la LVRPA.

3.7. Simulación la LVRPA en el reactor para las nanopartículas de $NiFe_2O_4$

3.7.1. Dimensiones del reactor y especificaciones de la lámpara a utilizar

Las dimensiones del reactor propuestas son arbitrarias ya que en primera instancia es necesario analizar el comportamiento de la radiación del material para posteriormente llevar a cabo la determinación de sus dimensiones reales y su configuración, además; se encuentran basadas en el trabajo publicado por Pareek et al. (2004) [24] donde se hace uso de un reactor en suspensión de configuración anular para el análisis de la radiación utilizando TiO_2 como fotocatalizador y una fuente de luz ultravioleta.

Las dimensiones reactor son de 120 cm de largo x 18 cm de diámetro y un espacio anular de 6 cm de diámetro (figura 19a), mientras que las especificaciones técnicas de la lámpara son: Lámpara de halogenuros metálicos tubular de 150 Watts con espectro de luz de 300 a 800 nm, 16.3 cm de largo X 2.75 cm de diámetro, situada en la parte central del reactor (GE ARC-SREAM Double Ended) (figura 19b). Además en la figura 20 se muestra el espectro de radiación obtenido mediante la caracterización de la lámpara y para la cual se calculó una emisión volumétrica de 11.15 Einstenios/ m^3s (ver apéndice 3).

3.7.2. Condiciones de frontera del modelo del reactor

Para simular la fuente de luz se utilizó el modelo de emisión volumétrica (ver sección 2.3.4) calculando los valores de la intensidad de luz en las paredes interiores del

reactor (las del espacio anular) mediante un código desarrollado en C++ (ver apéndice 1) para la resolución de la integral triple y para utilizarlo como UDF en el programa ANSYS.

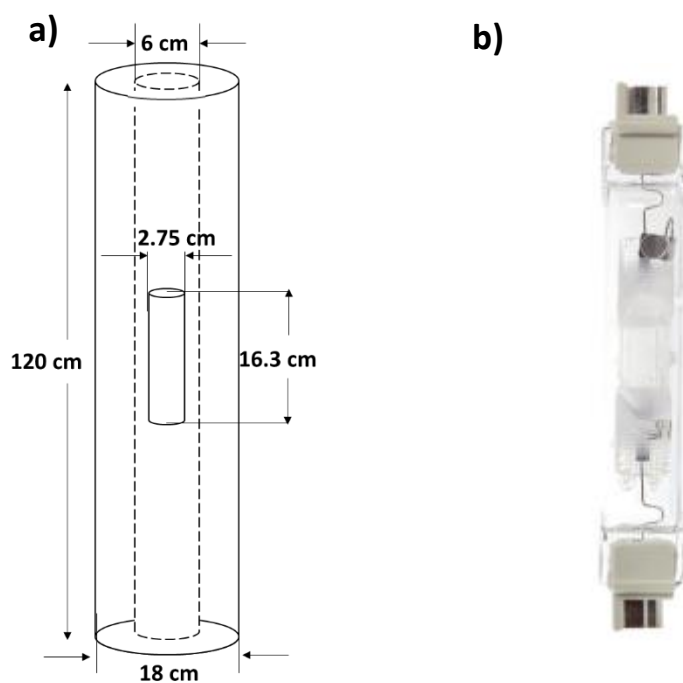


Figura 19. a) Diagrama del reactor propuesto y b) Fotografía de la lámpara seleccionada

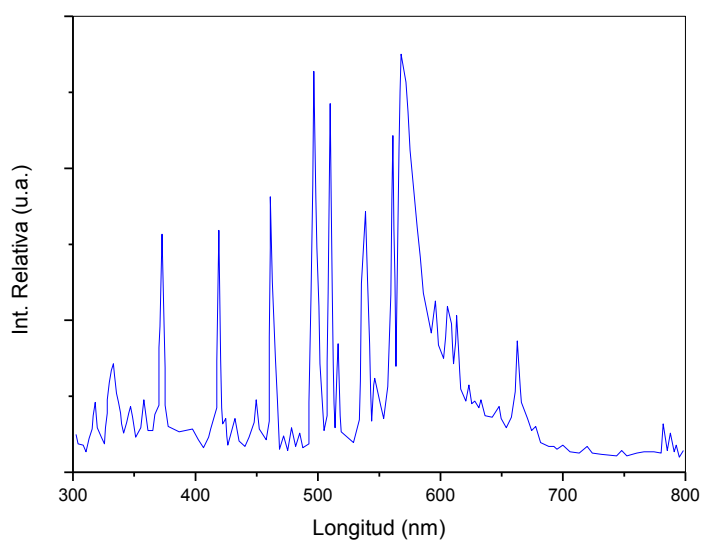


Figura 20. Caracterización del modelo de lámpara propuesto para la simulación de la LVRPA

Se realizó un mallado en forma de coordenadas cilíndricas con 16040 elementos de volumen con un total de 19064 nodos (figura 21).

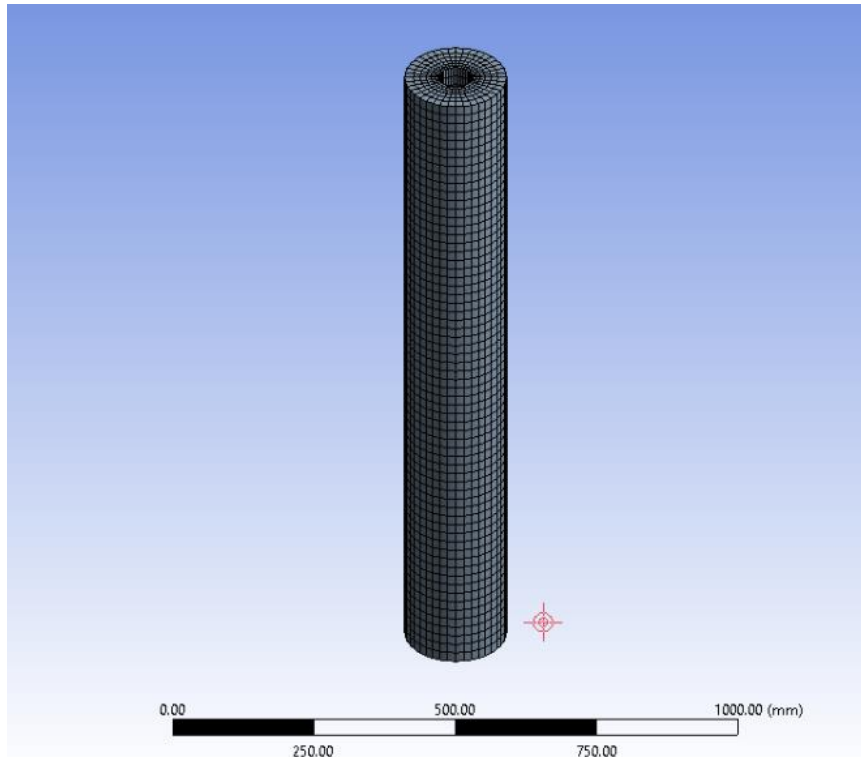


Figura 21. Mallado realizado al modelo propuesto del reactor a simular

Finalmente la resolución de la RTE en el reactor se llevó a cabo a través de la metodología de ordenadas discretas (Apéndice 2), a diferentes concentraciones del reactor y desde una perspectiva axial como una radial para una mejor visualización de los resultados.

4. Resultados y discusión

4.1. Caracterización

4.1.1. Análisis termogravimétrico (TGA)

El producto obtenido a partir de la síntesis de Pechini fue una resina polimérica de color verde olivo, a la cual se le realizó un TGA (figura 22) para poder encontrar la temperatura adecuada para su tratamiento térmico y con ello obtener la NiFe_2O_4 .

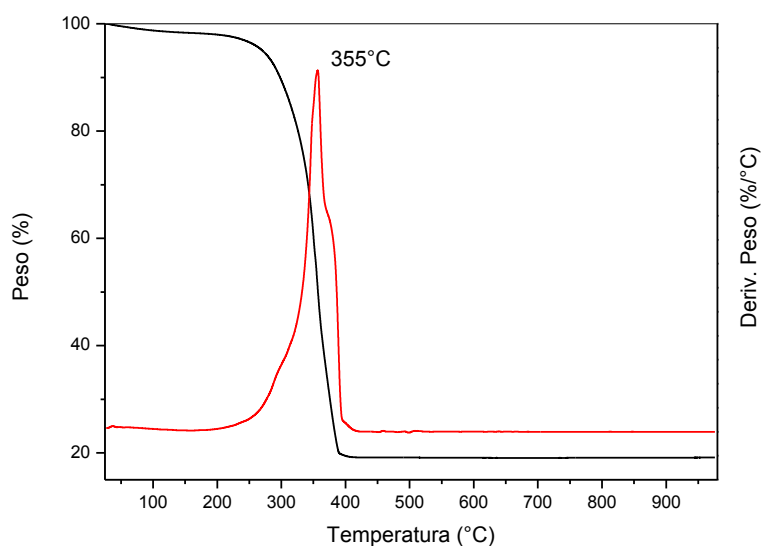


Figura 22. Termograma para la resina polimérica obtenida mediante el método de Pechini modificado

De acuerdo al termograma, la resina presenta una caída de peso de aproximadamente el 80% y cuya pendiente más pronunciada está alrededor de los 355°C, lo que sugiere la degradación de la red de citrato-etilenglicol hasta que el material se estabiliza cerca de los 400°. De acuerdo a lo anterior, la resina fue sometida a un tratamiento de 400°C por 2 horas y se pulverizó el producto obteniéndose un polvo de color

café oscuro al cual se le realizó un análisis termogravimétrico nuevamente para verificar su estabilidad (figura 23).

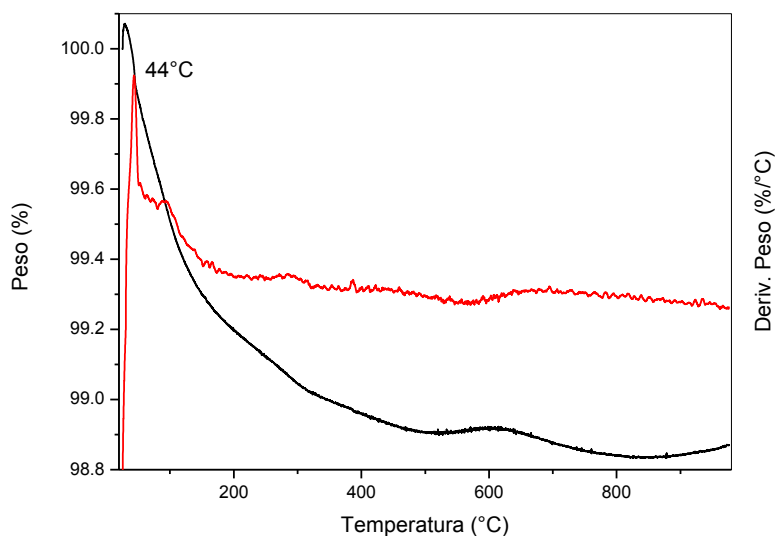


Figura 23. Análisis termogravimétrico del polvo obtenido por tratamiento térmico a 400°C por 2 h

Mediante el termograma obtenido, es posible observar que no se encontraron pérdidas de peso significativas, ocurriendo la mayor caída de peso a los 44 °C posiblemente por un ligero contenido de humedad sugiriendo esto una buena estabilidad térmica.

4.1.2. Difracción de rayos X (DRX).

Para el tratamiento de los datos, se utilizó el software Match! para indexar los picos de difracción y verificar la fase utilizando la base de datos PDF-2 incluida en el software. El patrón de difracción puede apreciarse en la figura 24 y se muestran los respectivos picos de difracción pertenecientes a la NiFe_2O_4 señalados mediante los puntos rojos.

Es posible visualizar que la única fase presente en el material pertenece a la NiFe_2O_4 , puesto que no existe ningún otro pico diferente a dicha fase, sin embargo; también se aprecia una ligera falta de cristalinidad en el patrón de difracción, esto puede deberse principalmente a la temperatura utilizada en el tratamiento térmico de la resina polimérica de 400°C la cuál fue la mínima requerida, lo que implica que el crecimiento de los cristales en el material fue muy lento y se obtuvieron valores relativamente pequeños, no obstante; también era deseable que la temperatura a utilizar fuera lo menor posible con el fin el evitar la sinterización del material y el crecimiento de las nanopartículas, Liu et al (2012) [48] encontraron el mismo valor de 400°C como temperatura mínima para tratamiento térmico de la resina polimérica, sin embargo; utilizaron un valor de 500°C como la temperatura mínima de tratamiento obteniendo nanopartículas de NiFe_2O_4 de cerca de 100 nm de diámetro promedio. Lo que sugiere que el uso de la temperatura de 400° proporcionaría un tamaño de partícula menor a 100 nm.

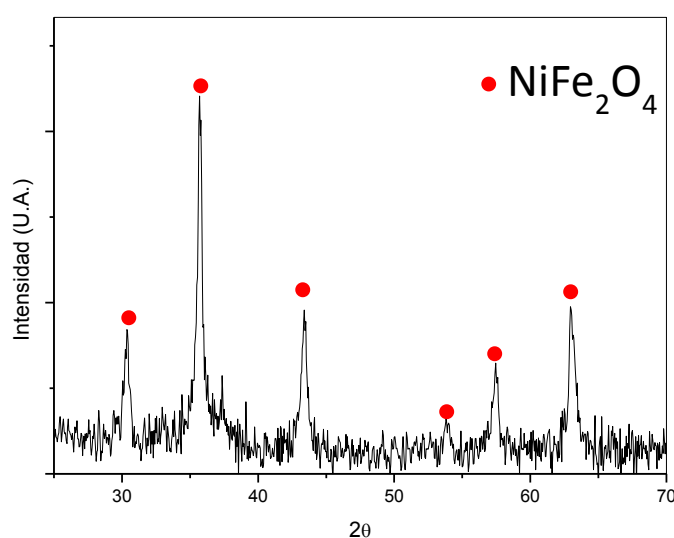


Figure 24. Patrón de difracción obtenido para el material sintetizado

El tamaño de cristal fue calculado mediante la ecuación de Scherrer:

$$t = \frac{0.9 \lambda}{\beta \cos \theta_B} \quad (22)$$

Donde t es el tamaño del cristal en nm, λ es la longitud de onda de los rayos X emitidos por el ánodo de cobre (K_α) (0.154nm), β es la anchura a la altura media del pico más intenso (FWHM) y θ_B es el ángulo de Bragg. El tamaño de cristal estimado fue de 25 nm.

4.1.3. Microscopía electrónica de barrido (MEB)

En la figura 4.5, se muestran las diversas micrografías realizadas a la NiFe_2O_4 a diferentes magnificaciones. En cada una de las imágenes se observan aglomerados irregulares de escala nanométrica de una amplia distribución de tamaños abarcando desde partículas de 11 hasta 120 nm, sin embargo; la mayoría de las nanopartículas se encuentran en el rango de 20 a 40 nm, el histograma se muestra en la figura 4.4.

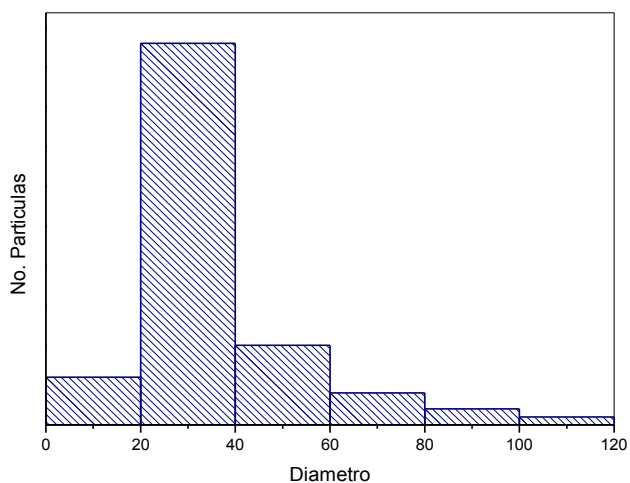


Figura 25. Histograma obtenido para el diámetro de las nanopartículas de la NiFe_2O_4

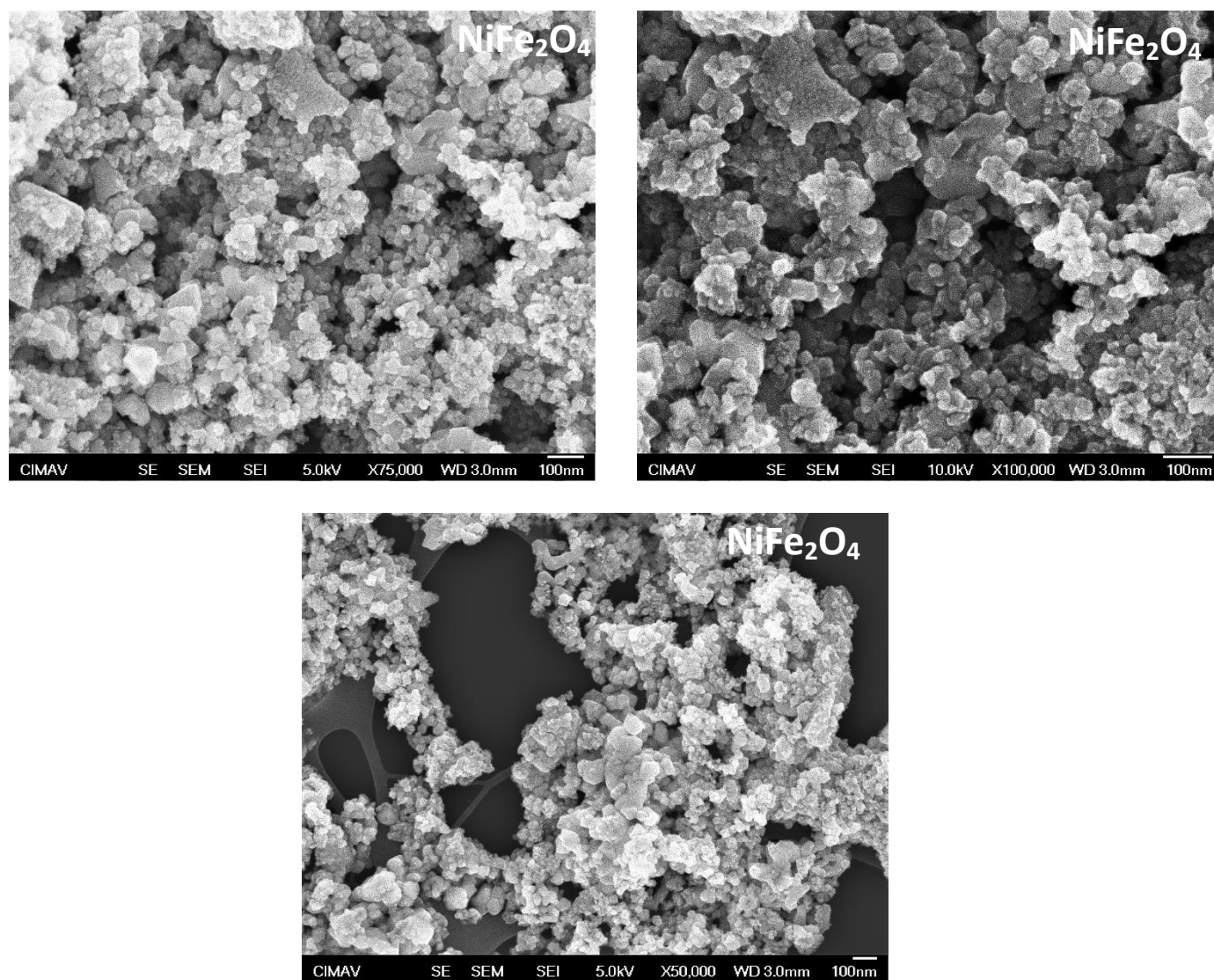


Figura 26. Aglomerados de nanopartículas de NiFe_2O_4 a las magnificaciones de a) 75K X, b) 100K X y c) 50K X

4.1.4. Mapeo de Rayos X

Para determinar posible segregación de los elementos presentes en el material sintetizado se llevó a cabo el mapeo de rayos X en la zona de la muestra presentada en la

figura 27 comprobándose que la distribución de los elementos de níquel, hierro y oxígeno están distribuidos de una manera uniforme a lo largo de las zonas analizadas, sugiriendo entonces una única fase presente en el material sintetizado.

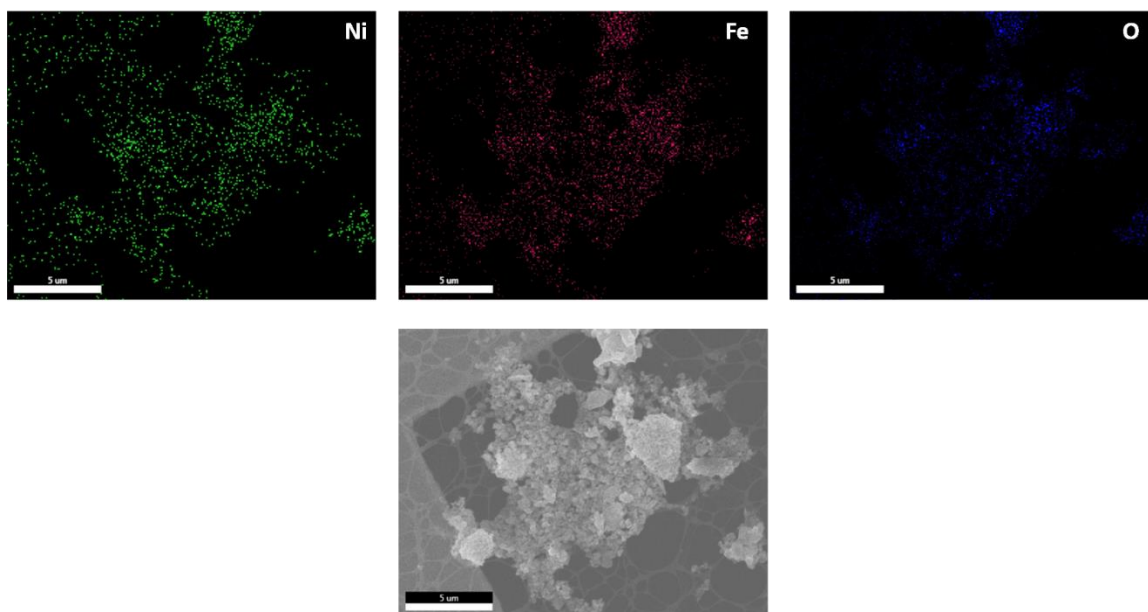


Figura 27.Distribución de los elementos presentes (Ni, Fe y O) en la micrografía presentada en la parte de abajo

4.1.5. Espectroscopia de energía dispersiva de rayos X

Se realizaron mapeos en 2 zonas distintas mostradas en la figura 28 de la muestra preparada en la rejilla e incluyendo los porcentajes atómicos obtenidos por los mapeos presentados anteriormente se elaboró la tabla 2.

Tabla 2.Porcentajes atómicos y sus respectivas proporciones atómicas estimadas

Elemento	(%) atómico				Promedio	Fracción
O	55.97	57.19	58.71	57.63	57.37	~4
Fe	30.49	27.54	27.99	30.24	29.06	~2
Ni	13.54	15.27	13.30	12.13	13.56	~1

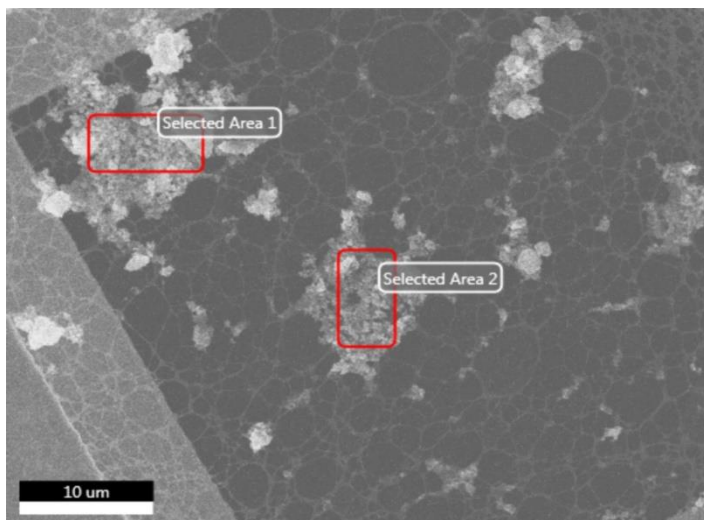


Figure 28. Áreas seleccionadas para la obtención de las señales de rayos X correspondientes a las proporciones atómicas mostradas en la tabla 2

Como es posible visualizar las fracciones atómicas estimadas son las mismas que las del material, en éste caso 4 átomos de oxígeno, 2 átomos de hierro y 1 átomo de níquel, correspondientes a la NiFe_2O_4 .

4.1.6. Área superficial BET (Brunauer, Emmett y Teller) e Isoterma de Adsorción/desorción

El área superficial del material se encuentra íntimamente relacionada con el tamaño de las nanopartículas, la porosidad y el método de síntesis empleado así como las variables que modifican el mismo tales como la temperatura del tratamiento térmico y la cantidad de agentes polimerizantes en el caso del método de Pechini modificado que se utilizó. Para las nanopartículas de NiFe_2O_4 el área superficial estimada fue de $50 \text{ m}^2/\text{g}$, y la isoterma de adsorción-desorción se muestra en la figura 29. Como es posible notar, la histéresis obtenida en la adsorción-desorción no representa un valor significativo de porosidad, por

lo que el área superficial puede atribuirse directamente al tamaño de nanopartícula obtenido.

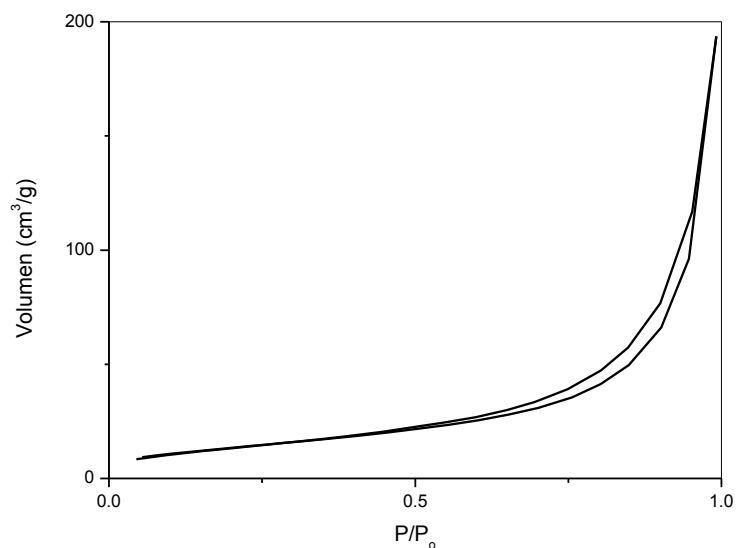


Figura 29. Isoterma de adsorción/desorción para las nanopartículas de NiFe₂O₄

Así mismo se estimó además el área superficial para la marca comercial de TiO₂ Degussa P-25 mediante la misma metodología, obteniéndose un valor aproximado de 58 m²/g.

4.1.7. Espectroscopia UV-Vis

Se realizó una gráfica de absorbancia contra longitud de onda a través de la obtención del espectro de reflectancia difusa por medio de la esfera integradora del espectrofotómetro (figura 30) encontrándose una intersección a la longitud de 850 nm, valor aproximadamente equivalente a un valor de ancho de energía prohibida de 1.5 eV.

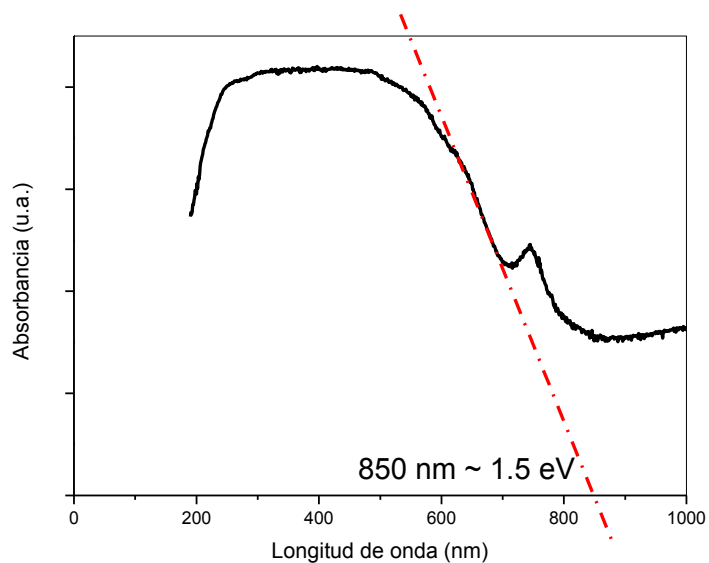


Figura 30. Gráfica de absorción vs longitud de onda cuyo valor estimado de ancho de energía prohibida corresponde a 1.5 eV

Posteriormente se realizó una estimación del ancho de energía prohibida para una transición directa $(\alpha h\nu)^2$ (fig 31) y para una transición indirecta $(\alpha h\nu)^{1/2}$ (fig 32).

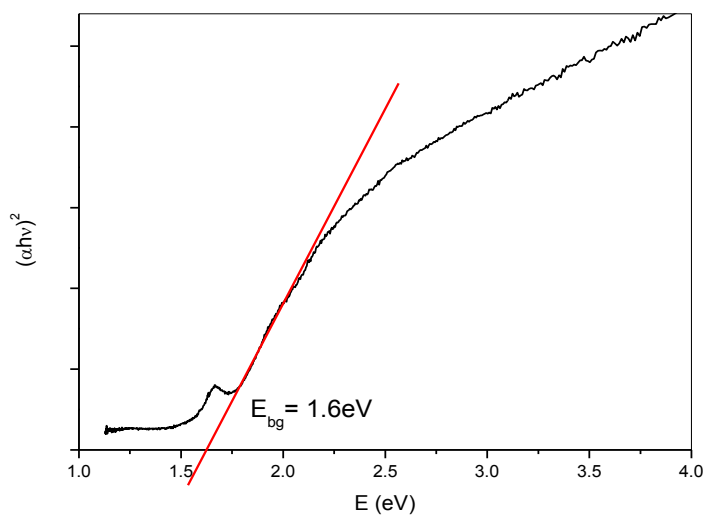


Figure 31. Estimación del ancho de energía prohibida por transición directa

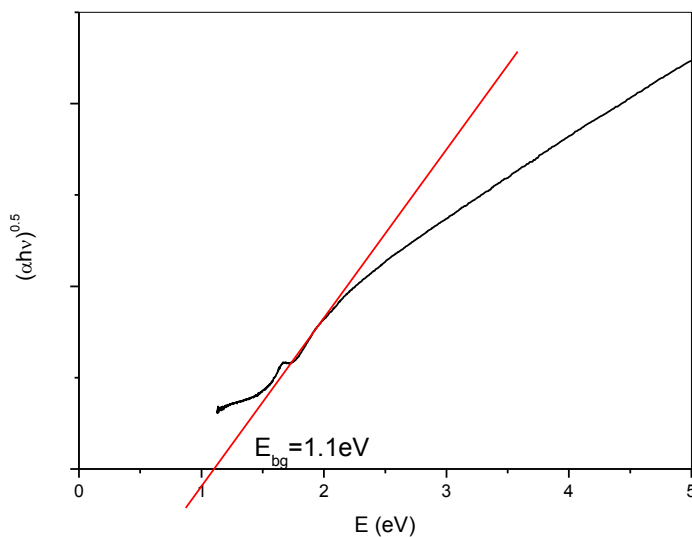


Figura 32. Estimación del ancho de energía prohibida por transición indirecta

4.2. Evaluación fotocatalítica

En la figura 33 se muestra la actividad fotocatalítica de la NiFe_2O_4 con respecto al TiO_2 , siendo 4.6 mayor la primera con aproximadamente con $317 \mu\text{mol H}_2/\text{g}$ de la contra $68 \mu\text{mol H}_2/\text{g}$ después de 8 horas.

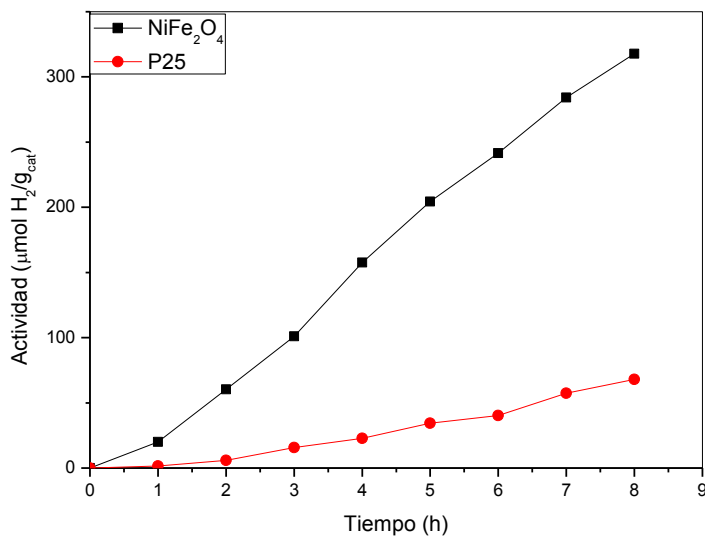


Figura 33. Evaluación fotocatalítica a las 8, para la NiFe_2O_4 vs el TiO_2

Además, el área estimada para la NiFe_2O_4 como se mencionó con anterioridad fue de $50 \text{ m}^2/\text{g}$ contra los $58 \text{ m}^2/\text{g}$ del TiO_2 , estos valores se utilizaron para el cálculo de la actividad intrínseca del material, obteniéndose los valores de $6.35 \text{ } \mu\text{mol H}_2/\text{m}^2_{\text{cat}}$ de la NiFe_2O_4 vs $1.17 \text{ } \mu\text{mol H}_2/\text{m}^2_{\text{cat}}$ del TiO_2 mostrados en la figura 34.

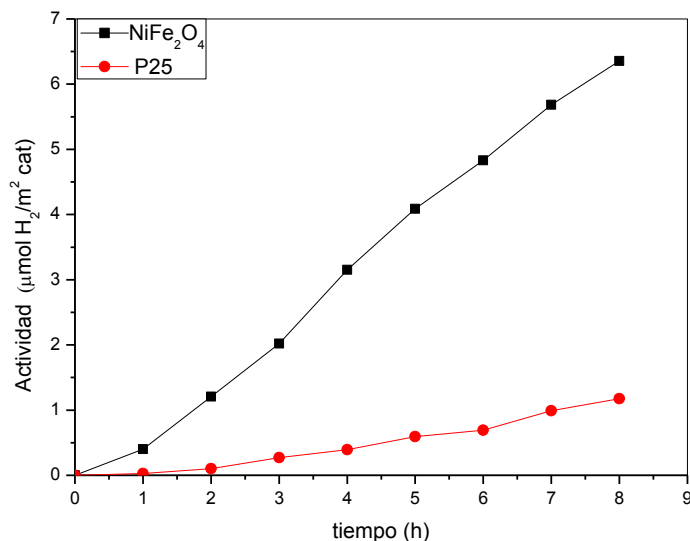


Figura 34. Actividad intrínseca de la NiFe_2O_4 vs la obtenida para el TiO_2 P 25

4.3. Cálculo de los coeficientes de dispersión (σ_λ) y absorción (κ_λ)

4.3.1. Cálculo del coeficiente de extinción β_λ

Mediante la metodología planteada en la sección 3.5.2, se obtuvieron los valores del coeficiente de extinción del material con gráficas de concentración vs el valor del coeficiente de extinción en m^{-1} para cada longitud de onda donde se realizó el barrido (800 a 300 nm cada 100 nm), estos datos son presentados en la figura 35.

Como es de esperarse en una medición de absorbancia para muestras homogéneas, la relación de la concentración vs coeficiente de extinción, también sigue una relación aproximadamente lineal, lo cual concuerda con el trabajo publicado por Cabrera et al. en 1996 [31], donde se realizaron mediciones para la obtención del coeficiente de extinción para suspensiones de TiO₂.

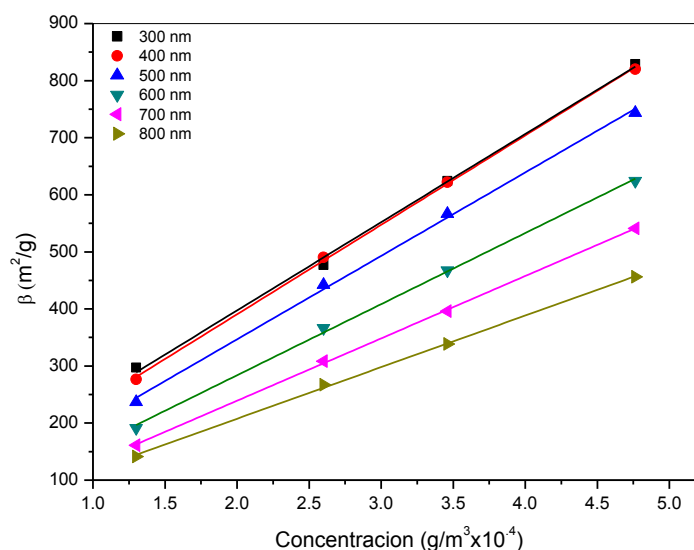


Figura 35. Gráfica del coeficiente de extinción calculado contra la concentración de la muestra utilizada a diferentes longitudes de onda

Es de esperarse que al disminuir el valor de concentración en las muestras, a un valor de 0 g/L el valor de extintancia sea de cero puesto que debido a la ausencia de material fotocatalítico no deberá existir ni absorción ni dispersión de luz. No obstante en las mediciones se pueden observar líneas rectas con un intercepto en el origen, esto se le puede atribuir al índice de refracción, ya que éste varía según la longitud de onda, por lo que la desviación del haz colimado hacia la celda podría ser tal que el detector no alcanzara a

medir toda la luz que es transmitida realmente reflejándose esto como un mayor valor de energía absorbida y dispersada, sin embargo; lo que se desea obtener con ésta medición es el coeficiente de extinción específico, esto es; el coeficiente de extinción por unidad de concentración (m^2/g) que puede ser calculado mediante la obtención de la pendiente para cada recta a cada longitud de onda por la relación:

$$\beta_{\lambda} = \beta_{\lambda}^* C_m \quad (23)$$

Donde β_{λ}^* representa el coeficiente de extinción molar específico y C_m la concentración de la suspensión fotocatalítica, por ende; a pesar de que se busca una función lineal sin intercepto en el origen. El ruido queda descartado al asumir que aún sin éste la pendiente de los valores de extintancia es la misma. Los valores de β_{λ}^* que fueron calculados son mostrados en la tabla 3.

Tabla 3. Valores obtenidos del coeficiente de extinción β_{λ}

Longitud (nm)	300	400	500	600	700	800
β_{λ}^* (m^2/g)	1.55	1.57	1.46	1.25	1.10	0.94

4.3.2. Cálculo del coeficiente de absorción κ_{λ}

Para el cálculo del coeficiente de absorción de la NiFe_2O_4 se realizaron mediciones de transmitancia mediante la esfera integradora según la metodología explicada en la sección 3.6, los valores de absorbancia obtenidos contra concentración para cada longitud de onda se muestran en la figura 36, y de la misma forma que con la extintancia obtenida,

se calculó la pendiente para cada longitud de onda con la finalidad de obtener el coeficiente de absorción específico (κ_λ^*) los valores obtenidos son mostrados en la tabla 4.

$$\kappa_\lambda = \kappa_\lambda^* C_m \quad (24)$$

Tabla 4. Valores obtenidos del coeficiente de absorción κ_λ

Longitud (nm)	300	400	500	600	700	800
κ_λ^* (m ² /g)	1.04	1.20	1.04	0.77	0.57	0.48

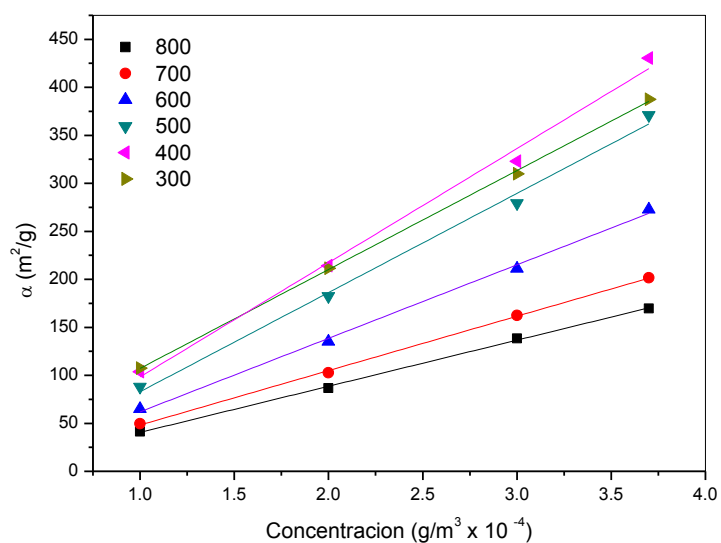


Figura 36. Gráfica del coeficiente de absorción calculado contra la concentración de la muestra utilizada a diferentes longitudes de onda

Finalmente se realizó una gráfica del coeficiente de absorción y la extintancia específicas a las longitudes de onda utilizadas, ésta gráfica es mostrada en la figura 37.

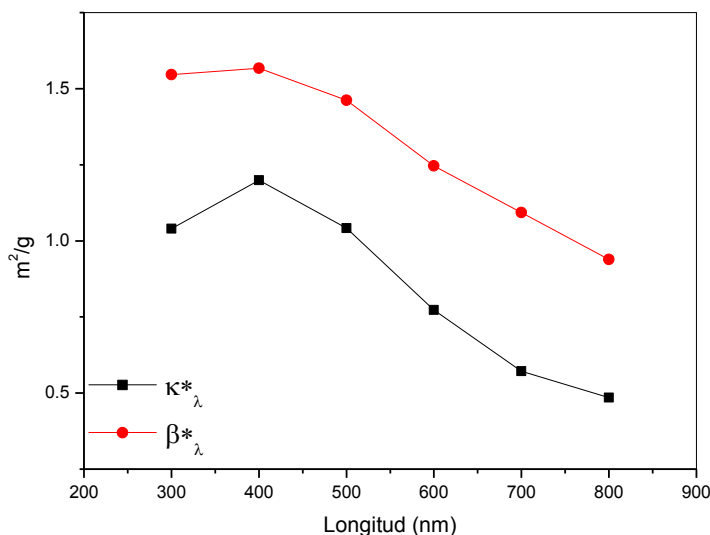


Figura 37. Gráfica del coeficiente de absorción y extintancia específicos obtenidos experimentalmente para las suspensiones de NiFe₂O₄ obtenidos mediante las mediciones UV/Vis

Según fue presentado en la sección 3.7, se desarrolló una metodología denominada 3-dir-3-dim, en dónde por medio de la simulación de una celda de cuarzo se calculaba la transmitancia de forma teórica, estos cálculos fueron comparados con los valores de transmitancia obtenidos experimentalmente para su ajuste. Para ello, a cada longitud de onda, se fueron variando los parámetros de los coeficientes de absorción y dispersión aparentes hasta que los valores experimentales coincidieran con los teóricos lo mejor posible, en la figura 38 se muestran una comparación de los datos de transmitancia experimentales y los calculados a las longitudes de onda de 300, 500 y 800 nm.

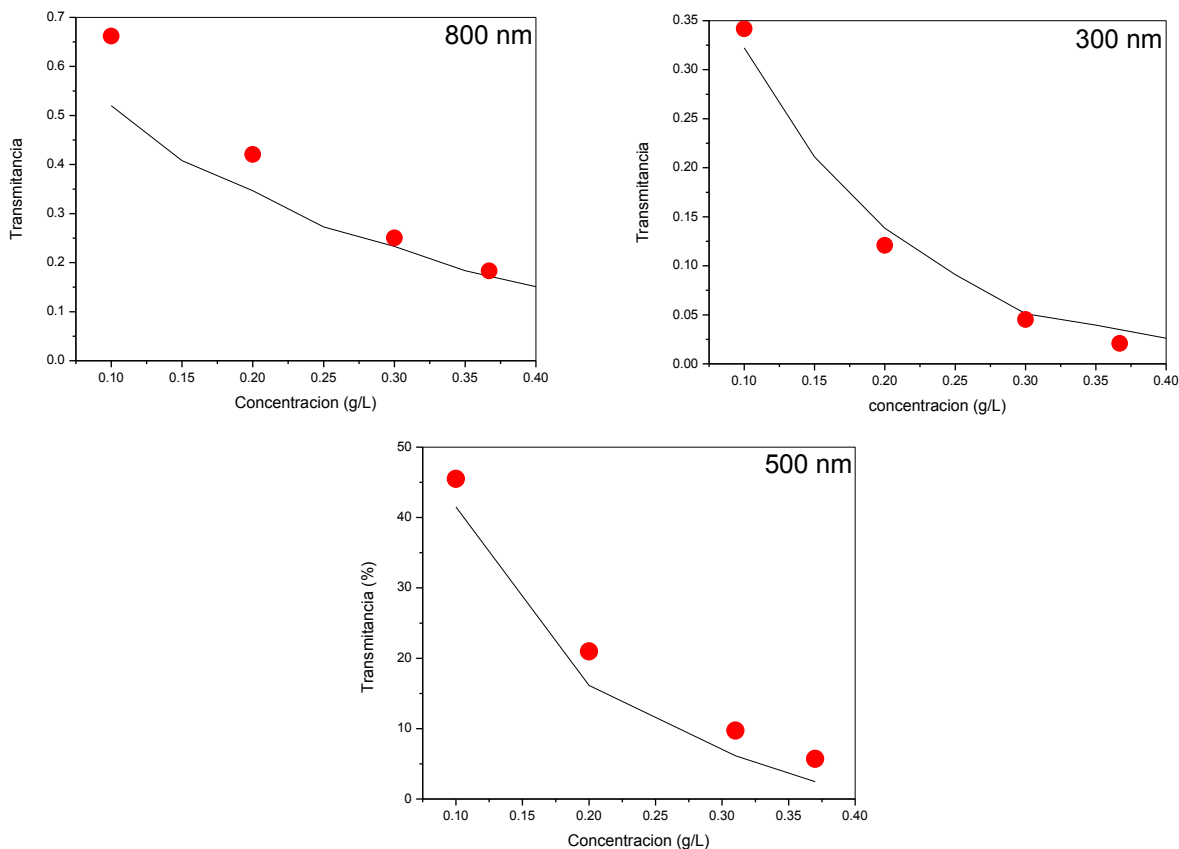


Figura 38. Comparación de datos experimentales vs datos del modelo teórico 3-dim-3-dir

Mediante el ajuste mencionado se realizó una gráfica (figura 39) del coeficiente de absorción y de extinción específicos a las diferentes longitudes de onda. Como se puede observar, los coeficientes ajustados tienen un valor menor que los obtenidos experimentalmente, esto es de esperarse puesto que las mediciones realizadas en el espectrofotómetro, puede generar fuentes de ruido como se comentó anteriormente, tales como una desviación de los haces transmitidos debido al índice de refracción por lo que el detector mide una intensidad menor además de que únicamente es posible medir los rayos que son dispersados hacia la parte de posterior de la celda (dispersión hacia adelante), mientras que los haces retro dispersados no son detectados y esto genera un aumento en el

valor del coeficiente de absorción, el cuál disminuyó después del ajuste de los datos en un 50% de su valor inicial aproximadamente.

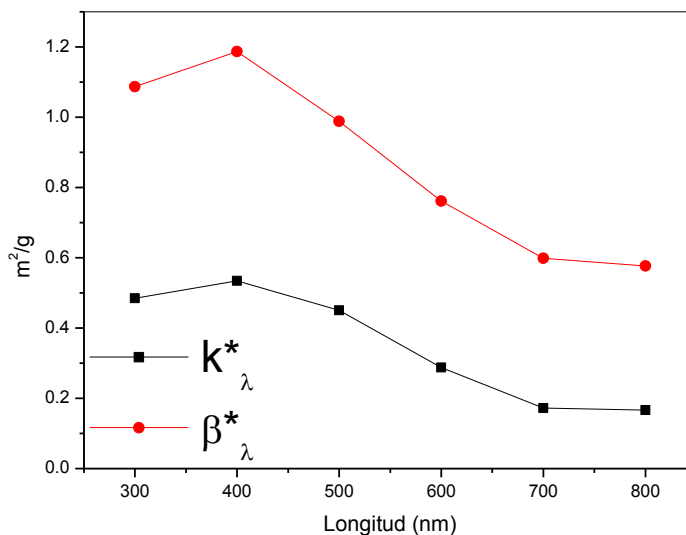


Figura 39. Gráfica del coeficiente de absorción y extintancia específicos obtenidos experimentalmente para las suspensiones de NiFe2O4 obtenidos mediante las mediciones UV/Vis

Finalmente el coeficiente de dispersión específico puede ser fácilmente obtenido por la extracción del coeficiente extinción y el coeficiente de absorción y el valor promedio para cada uno de ellos es calculado mediante las ecuaciones 16 y 17 presentadas en la sección 2.3.5 obteniéndose los siguientes valores:

$$\langle \kappa \rangle = \frac{\int_{300nm}^{800nm} \kappa_\lambda d\lambda}{500nm} \longrightarrow 0.354m^2/g \quad (25)$$

$$\langle \sigma \rangle = \frac{\int_{300nm}^{800nm} \sigma_\lambda d\lambda}{500nm} \longrightarrow 0.519m^2/g \quad (26)$$

4.4. Simulación la LVRPA en el reactor para las nanopartículas de $NiFe_2O_4$

La determinación de la LVRPA se llevó a cabo a las concentraciones de 0.1 y 0.2 g/L de $NiFe_2O_4$. En la tabla 5 se muestran los valores calculados de σ y κ para las concentraciones mencionadas.

Table 5. Valores de σ y κ promedio, a distintas concentraciones para la $NiFe_2O_4$

Concentración (g/L)	σ (m^{-1})	κ (m^{-1})
0.1	51.9	35.4
0.2	70.8	103.8

La distribución de la LVRPA para la concentración de 0.1 g/L en la dirección radial y axial del reactor se muestran en la figura 40 y 41 respectivamente.

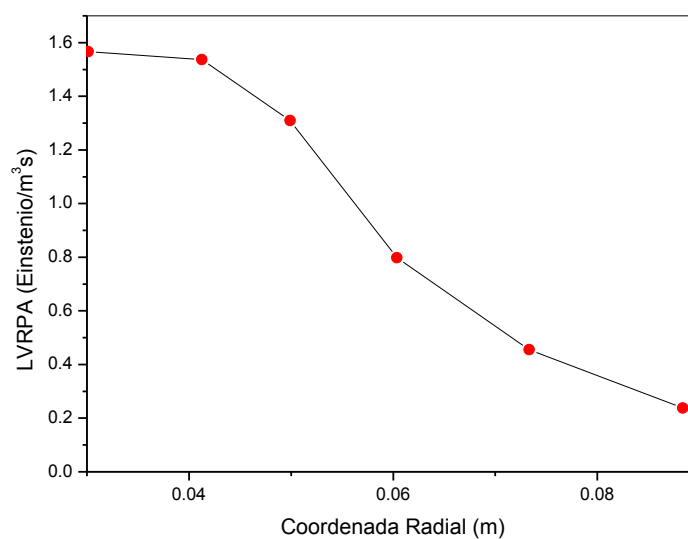


Figura 40. Valores de la LVRPA en la dirección radial del reactor

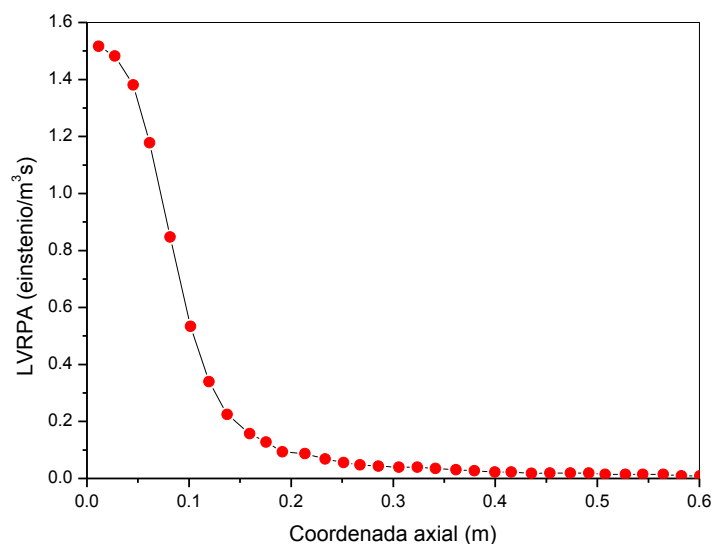


Figura 41. Valores de la LVRPA en la dirección axial del reactor

Mediante las gráficas anteriores es posible visualizar que el valor de la LVRPA para la dirección axial decrece casi completamente después de los 0.2 m, esto debido a la longitud de la lámpara correspondiente a 16 cm aproximadamente, mientras que en la dirección radial el valor de la LVRPA decrece hasta el 25% del valor inicial alrededor de los 7 cm de radio, estos resultados sugieren que una opción sería reducir las dimensiones, de manera que la LVRPA decaiga lo menos posible y así utilizar menos cantidad de fotocatalizador; no obstante, hay que tener presente que aún es necesario evaluar las propiedades del reactor, tales como el flujo multifásico y la cinética, pues estos también son cruciales para poder definir la geometría en un reactor fotocatalítico.

Los contornos de la LVRPA obtenidos mediante la simulación, se muestran en la figura 42, tanto desde una perspectiva radial como una perspectiva tridimensional-axial.

Es posible observar que conforme aumenta la concentración del fotocatalizador, disminuye la distancia radial con la que se propaga la intensidad de luz y por lo tanto su alcance en el espacio del reactor donde se encuentra la suspensión, esto debido a que con el aumento de la concentración de partículas el valor del coeficiente de dispersión también lo hace, sin embargo; los valores de LVRPA se ven afectados de manera positiva ya que también aumenta el coeficiente de absorción, lo cual es deseable, ya que éste se relaciona directamente con la cinética química.

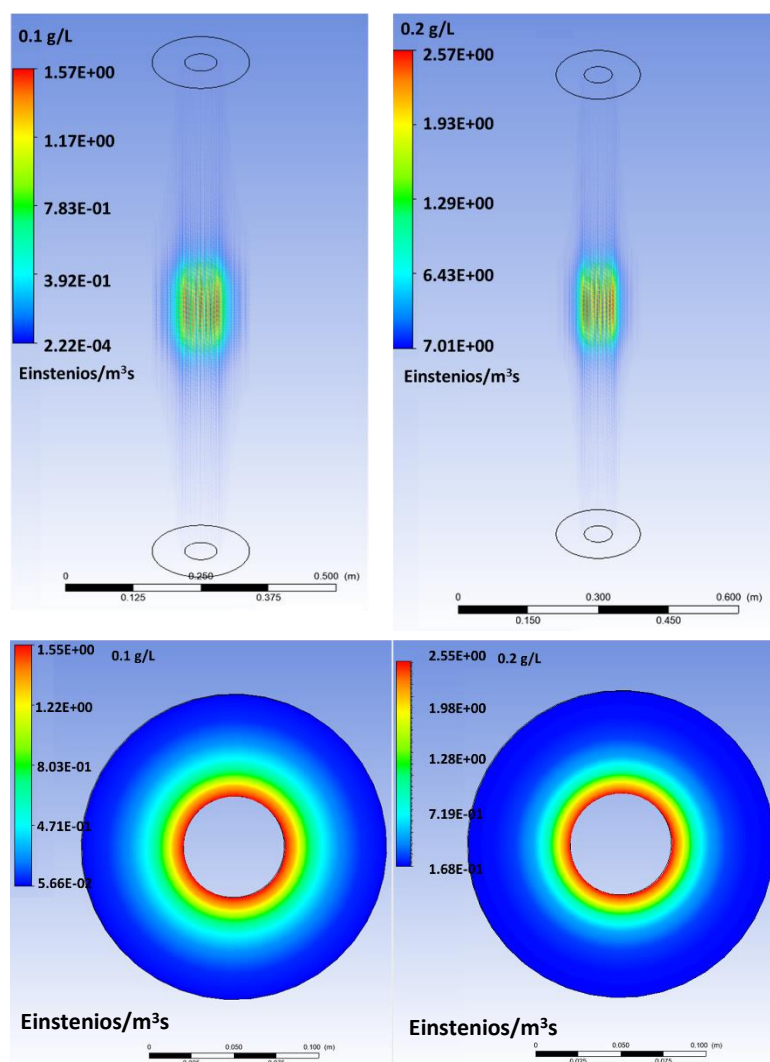


Figura 42. Contornos del valor de LVRPA a las concentraciones de 0.1 y 0.2 g/L

Es importante señalar que debe de encontrarse una relación óptima entre la concentración del fotocatalizador, la intensidad de la fuente de luz y las dimensiones del fotorreactor para cada material fotocatalítico, ya que el diseño depende íntimamente de las propiedades del material. Para ejemplificar esto, de acuerdo a la publicación de Pareek et al. (2004) [24], los valores promedio de los coeficientes σ y κ para el TiO_2 en el rango del espectro ultravioleta desde 290 nm hasta 400 nm se calculan de acuerdo a las siguientes ecuaciones:

$$\langle \sigma \rangle = 3.59 W_{cat}(\text{m}^{-1}) \quad (27)$$

$$\langle \kappa \rangle = 0.276 W_{cat}(\text{m}^{-1}) \quad (28)$$

Si se realiza una comparación de los valores de la LVRPA entre el TiO_2 y la NiFe_2O_4 para 0.1 g/L ($\sigma = 359.8 \text{ m}^{-1}$ y $\kappa = 27.58 \text{ m}^{-1}$ para el TiO_2). Los contornos en las direcciones axial y radial para el último se notarán con un alcance menor (figura 43), esto debido a que la relación del coeficiente de dispersión del TiO_2 con respecto al de absorción es mucho mayor que en el caso de la NiFe_2O_4 (aproximadamente 13 veces contra 1.5 veces respectivamente para 0.1 g/L). Como se ha mencionado anteriormente, el coeficiente de dispersión en la RTE hace referencia al comportamiento de las direcciones en que los haces de luz viajan en la suspensión antes de ser absorbidos por el semiconductor, de esta forma, un coeficiente de dispersión alto con respecto al de absorción dará como resultado una serie

de contornos de menos alcance en la simulación y por ende la necesidad del diseño de un reactor fotocatalítico con un radio menor o con una lámpara más potente.

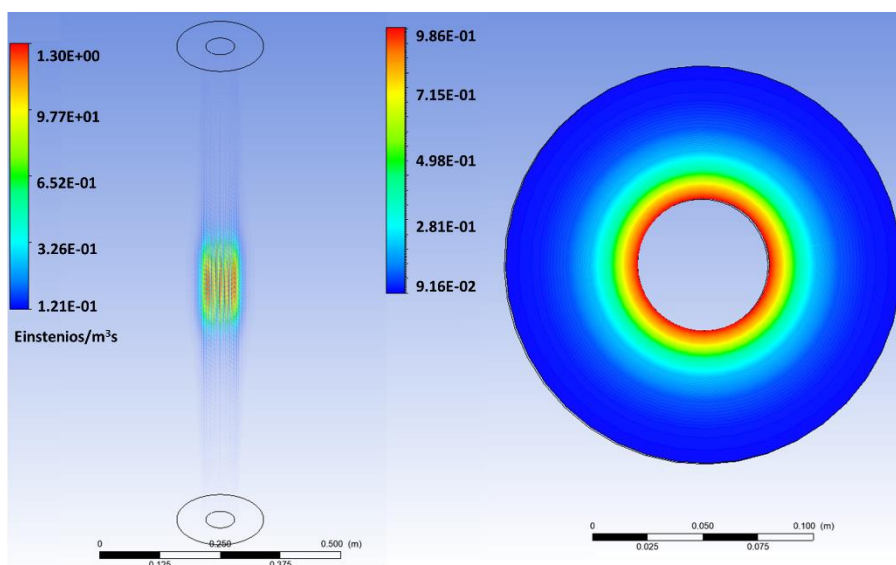


Figure 43. Contornos del valor de LVRPA a la concentración de 0.1 g/L para el TiO₂

5. Conclusiones

De los resultados obtenidos y su respectiva interpretación se pueden extraer las siguientes conclusiones:

- Se sintetizaron nanopartículas de NiFe_2O_4 por el método Pechini modificado alcanzando un tamaño de partícula promedio de 36 nm y un área superficial específica de $50 \text{ m}^2/\text{g}$.
- El material presenta únicamente la fase espinela NiFe_2O_4 sin evidencia de ninguna otra fase cristalina.
- Se calculó el valor de la energía de banda prohibida directa de 1.6 eV.
- La evaluación fotocatalítica para producción de hidrógeno indica que el material posee una actividad superior a la que presenta el TiO_2 P25 bajo luz visible (317.7 vs $68 \mu\text{mol H}_2/\text{g}$), lo cual sugiere que la ferrita puede utilizarse potencialmente en reactores fotocatalíticos para la producción de hidrógeno en dichas condiciones.
- Se estableció la metodología del modelo 3-dir-3-dim encontrándose un buen ajuste entre los datos teóricos y los experimentales.
- Se determinaron los coeficientes de absorción y dispersión específicos de luz del material ($0.354 \text{ m}^2/\text{g}$ y $0.519 \text{ m}^2/\text{g}$ respectivamente).
- Se encontró la LVRPA en el reactor fotocatalítico resolviendo la ecuación de transferencia radiativa mediante dinámica computacional de fluidos por el método de ordenadas discretas con valores entre los 2.22×10^{-4} y $1.57 \text{ Einstenios}/\text{m}^3\text{s}$.

6. Trabajo futuro

A continuación se proponen una serie de recomendaciones a partir de los resultados obtenidos, su interpretación y las conclusiones derivadas de ello, para posteriores investigaciones ya sea con el mismo tipo de material u otros materiales fotocatalíticos que utilicen luz visible, así como posibles mejoras a la metodología 3-dir-3dim desarrollada para el cálculo de los coeficientes de absorción y dispersión de las suspensiones de los materiales:

- Desarrollo de nuevos métodos de síntesis o perfeccionamiento del mismo con la finalidad de optimizar las propiedades fotocatalíticas del material (área superficial, cristalinidad, tamaño de nanopartícula, entre otras características).
- Optimizar la metodología para la obtención de los coeficientes de dispersión y de absorción de luz, incluyendo otras variables, tales como: índice de refracción.
- Validación de los datos obtenidos en la simulación del modelo del reactor con datos experimentales.
- Evaluación de otros materiales utilizados actualmente para fotocatalisis empleando la metodología planteada para la determinación de los coeficientes de dispersión y de absorción
- Evaluar el comportamiento del flujo multifásico del reactor para la NiFe_2O_4 con la finalidad de encaminar el proyecto, ya sea para procesos de degradación de contaminantes en aire/agua o en producción de hidrógeno.

7. Referencias

- [1] Jafari, T., Moharreri, E., Amin, A. S., Miao, R., Song, W., & Suib, S. L. (2016). Photocatalytic Water Splitting—The Untamed Dream: A Review of Recent Advances. *Molecules*, 21(7), 900.
- [2] Suleman, F., Dincer, I., & Agelin-Chaab, M. (2015). Environmental impact assessment and comparison of some hydrogen production options. *International journal of hydrogen energy*, 40(21), 6976-6987.
- [3] Michaelides, E. E. S. (2012). *Alternative energy sources*. Springer Science & Business Media.
- [4] Won, W., Kwon, H., Han, J. H., & Kim, J. (2017). Design and operation of renewable energy sources based hydrogen supply system: Technology integration and optimization. *Renewable Energy*, 103, 226-238.
- [5] Panwar, N. L., Kaushik, S. C., & Kothari, S. (2011). Role of renewable energy sources in environmental protection: a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15(3), 1513-1524.
- [6] Petrou, E. C., & Pappis, C. P. (2009). Biofuels: a survey on pros and cons. *Energy & Fuels*, 23(2), 1055-1066.
- [7] Hosseini, S. E., & Wahid, M. A. (2016). Hydrogen production from renewable and sustainable energy resources: Promising green energy carrier for clean development. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 57, 850-866.
- [8] Ortiz, A. L., Zaragoza, M. M., & Collins-Martínez, V. (2016). Hydrogen production research in Mexico: A review. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41(48), 23363-23379.

- [9] López, Y. O., Vázquez, H. M., Gutiérrez, J. S., Velderrain, V. G., Ortiz, A. L., & Martínez, V. C. (2015). Synthesis method effect of CoFe_2O_4 on its photocatalytic properties for H_2 production from water and visible light. *Journal of Nanomaterials*, 16(1), 76.
- [10] Boyjoo, Y., Ang, M., & Pareek, V. (2013). Some aspects of photocatalytic reactor modeling using computational fluid dynamics. *Chemical Engineering Science*, 101, 764-784.
- [11] Dom, R., Subasri, R., Radha, K., & Borse, P. H. (2011). Synthesis of solar active nanocrystalline ferrite, MFe_2O_4 (M: Ca, Zn, Mg) photocatalyst by microwave irradiation. *Solid State Communications*, 151(6), 470-473.
- [12] Sue, K., Aoki, M., Sato, T., Nishio-Hamane, D., Kawasaki, S. I., Hakuta, Y., & Hiaki, T. (2011). Continuous hydrothermal synthesis of nickel ferrite nanoparticles using a central collision-type micromixer: effects of temperature, residence time, metal salt molality, and NaOH addition on conversion, particle size, and crystal phase. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 50(16), 9625-9631.
- [13] Fan, G., Gu, Z., Yang, L., & Li, F. (2009). Nanocrystalline zinc ferrite photocatalysts formed using the colloid mill and hydrothermal technique. *Chemical Engineering Journal*, 155(1), 534-541.
- [14] Singhal, S., Sharma, R., Singh, C., & Bansal, S. (2013). Enhanced photocatalytic degradation of methylene blue using/MWCNT composite synthesized by hydrothermal method. *Indian Journal of Materials Science*, 2013.
- [15] Rashad, M. M., Mohamed, R. M., Ibrahim, M. A., Ismail, L. F. M., & Abdel-Aal, E. A. (2012). Magnetic and catalytic properties of cubic copper ferrite nanopowders synthesized from secondary resources. *Advanced Powder Technology*, 23(3), 315-323.

- [16] Zhang, Z., & Wang, W. (2014). Solution combustion synthesis of CaFe_2O_4 nanocrystal as a magnetically separable photocatalyst. *Materials letters*, 133, 212-215.
- [17] Šutka, A., Pärna, R., Kleperis, J., Käämbre, T., Pavlovskā, I., Korsaks, V., & Kisand, V. (2014). Photocatalytic activity of non-stoichiometric ZnFe_2O_4 under visible light irradiation. *Physica Scripta*, 89(4), 044011.
- [18] Yang, D., Feng, J., Jiang, L., Wu, X., Sheng, L., Jiang, Y., & Fan, Z. (2015). Photocatalyst Interface Engineering: Spatially Confined Growth of ZnFe_2O_4 within Graphene Networks as Excellent Visible-Light-Driven Photocatalysts. *Advanced Functional Materials*, 25(45), 7080-7087.
- [19] Shahid, M., Jingling, L., Ali, Z., Shakir, I., Warsi, M. F., Parveen, R., & Nadeem, M. (2013). Photocatalytic degradation of methylene blue on magnetically separable MgFe_2O_4 under visible light irradiation. *Materials Chemistry and Physics*, 139(2), 566-571.
- [20] Zhu, Z., Li, X., Zhao, Q., Shi, Y., Li, H., & Chen, G. (2011). Surface photovoltage properties and photocatalytic activities of nanocrystalline CoFe_2O_4 particles with porous superstructure fabricated by a modified chemical coprecipitation method. *Journal of nanoparticle research*, 13(5), 2147-2155.
- [21] Yang, H., Yan, J., Lu, Z., Cheng, X., & Tang, Y. (2009). Photocatalytic activity evaluation of tetragonal CuFe_2O_4 nanoparticles for the H_2 evolution under visible light irradiation. *Journal of Alloys and Compounds*, 476(1), 715-719.
- [22] Ortega Y., (2015). Estudio de Ferritas Tipo MeFe_2O_4 (Me = Co, Ni y Cu) como Fotocatalizadores para Generación de H_2 a partir de la Molécula del Agua y Luz Visible (Tesis Doctoral). Centro De Investigación de Materiales Avanzados, Chihuahua, chih.

- [23] Lv, H., Ma, L., Zeng, P., Ke, D., & Peng, T. (2010). Synthesis of fluorinated ZnFe₂O₄ with porous nanorod structures and its photocatalytic hydrogen production under visible light. *Journal of Materials Chemistry*, 20 (18), 3665-3672.
- [24] Passalía, C., Alfano, O. M., & Brandi, R. J. (2012). A methodology for modeling photocatalytic reactors for indoor pollution control using previously estimated kinetic parameters. *Journal of hazardous materials*, 211, 357-365.
- [25] Boyjoo, Y., Ang, M., & Pareek, V. (2014). CFD simulation of a pilot scale slurry photocatalytic reactor and design of multiple-lamp reactors. *Chemical Engineering Science*, 111, 266-277.
- [26] Passalía, C., Alfano, O. M., & Brandi, R. J. (2011). Modeling and experimental verification of a corrugated plate photocatalytic reactor using computational fluid dynamics. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 50(15), 9077-9086.
- [27] Stephan, B., Ludovic, L., & Dominique, W. (2011). Modelling of a falling thin film deposited photocatalytic step reactor for water purification: Pesticide treatment. *Chemical engineering journal*, 169(1), 216-225.
- [28] Qi, N., Zhang, H., Jin, B., & Zhang, K. (2011). CFD modelling of hydrodynamics and degradation kinetics in an annular slurry photocatalytic reactor for wastewater treatment. *Chemical engineering journal*, 172(1), 84-95.
- [29] Salas, S. E. (2013). Photocatalytic Water Splitting using a Modified Pt-TiO₂. Kinetic Modeling and Hydrogen Production Efficiency (Doctoral dissertation, The University of Western Ontario).

- [30] Moreira, J., Serrano, B., Ortiz, A., & de Lasa, H. (2010). Evaluation of photon absorption in an aqueous TiO₂ slurry reactor using Monte Carlo simulations and macroscopic balance. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 49(21), 10524-10534.
- [31] Cabrera, M. I., Alfano, O. M., & Cassano, A. E. (1996). Absorption and scattering coefficients of titanium dioxide particulate suspensions in water. *The Journal of Physical Chemistry*, 100(51), 20043-20050
- [32] Romero, R. L., Alfano, O. M., & Cassano, A. E. (1997). Cylindrical photocatalytic reactors. Radiation absorption and scattering effects produced by suspended fine particles in an annular space. *Industrial & engineering chemistry research*, 36(8), 3094-3109.
- [33] Satuf, M. L., Brandi, R. J., Cassano, A. E., & Alfano, O. M. (2005). Experimental method to evaluate the optical properties of aqueous titanium dioxide suspensions. *Industrial & engineering chemistry research*, 44(17), 6643-6649.
- [34] Anne, Marye, and Maria Dulay. 1995. "Heterogeneous Photocatalysis." *Chemical Reviews* 93: 341–357.
- [35] De Lasa, H. I., Serrano, B., & Salaices, M. (2005). *Photocatalytic reaction engineering* (p. 193). New York: Springer.
- [36] Chen, X., Shen, S., Guo, L., & Mao, S. S. (2010). Semiconductor-based photocatalytic hydrogen generation. *Chemical reviews*, 110(11), 6503-6570.
- [37] Risse, T., Hollmann, D., & Brückner, A. (2015). In situ electron paramagnetic resonance (EPR)—a unique tool for analysing structure and reaction behaviour of paramagnetic sites in model and real catalysts.

- [38] Maeda, K. (2011). Photocatalytic water splitting using semiconductor particles: history and recent developments. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 12(4), 237-268.
- [39] Hernández-Ramírez, A., & Medina-Ramírez, I. (Eds.). (2014). *Photocatalytic semiconductors: synthesis, characterization, and environmental applications*. Springer.
- [40] Casbeer, E., Sharma, V. K., & Li, X. Z. (2012). Synthesis and photocatalytic activity of ferrites under visible light: a review. *Separation and Purification Technology*, 87, 1-14.
- [41] Satuf, M. L., José, S., Paggi, J. C., Brandi, R. J., Cassano, A. E., & Alfano, O. M. (2010). Reactor modeling in heterogeneous photocatalysis: toxicity and biodegradability assessment. *Water Science and Technology*, 61(10), 2491-2499.
- [42] Pareek, V. K., Cox, S. J., Brungs, M. P., Young, B., & Adesina, A. A. (2003). Computational fluid dynamic (CFD) simulation of a pilot-scale annular bubble column photocatalytic reactor. *Chemical Engineering Science*, 58(3), 859-865.
- [43] Ranade, V. V. (2002). *Computational Flow Modeling for Chemical Reactor Engineering*. New York: Academic Press.
- [44] Pareek, V., Chong, S., Tadó, M., & Adesina, A. A. (2008). Light intensity distribution in heterogeneous photocatalytic reactors. *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*, 3(2), 171-201.
- [45] Cassano, A. E., & Alfano, O. M. (2000). Reaction engineering of suspended solid heterogeneous photocatalytic reactors. *Catalysis today*, 58(2), 167-197.
- [46] Howell, J. R., Menguc, M. P., & Siegel, R. (2010). *Thermal radiation heat transfer*. CRC press.

- [47] Sunde, T. O. L., Grande, T., & Einarsrud, M. A. (2016). Modified Pechini Synthesis of Oxide Powders and Thin Films. Handbook of Sol-Gel Science and Technology.
- [48] Liu, X. M., & Gao, W. L. (2012). Preparation and magnetic properties of NiFe₂O₄ nanoparticles by modified pechini method. Materials and Manufacturing Processes, 27(9), 905-909.
- [49] Pareek, V. K., & Adesina, A. A. (2004). Light intensity distribution in a photocatalytic reactor using finite volume. AIChE journal, 50(6), 1273-1288.

8. Apéndice A

1) 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)}
```

2) Código de programación para la resolución de la integral del modelo de emisión volumétrico, y para la condición de frontera en la pared interior del reactor.

```
#include "udf.h"

DEFINE_PROFILE(volume_flux, t, i)

{real x[ND_ND];
real a, h, z, y, dh, dphi, eta, deta, pi, phi;
real theta, rel, fun, dGphi, dGeta, dGh;
int k, j, l;
face_t f;
pi=3.14159265358979;
begin_f_loop(f,t)

{F_CENTROID(x,f,t);
a = x[0];
y = x[1];
```

```

z = x[2];
rel = a/z;
theta = atan(rel);
dh = 0.163/10;
dphi= 2*pi/10;
deta=0.01375/10;
eta=0;
dGphi=0;
dGh=0;
dGeta=0;

    for (j=0; j<10; j++)
        {h=-0.0815+(dh/2)+j*(dh);

            for(l=0; l<10; l++)
                {eta=(deta/2)+(l*deta);

                    for (k=0; k<10; k++)
                        {phi=(-pi)+(dphi/2)+k*dphi;

                            fun=(0.1687*eta)/(pow(((0.03*cos(theta)-
                            eta*cos(phi)),2)+pow(((0.03*sin(theta)-
                            eta*sin(phi)),2)+pow((y-h),2));

                                dGphi+=fun*dphi;}

                            dGeta+=dGphi*deta;
                            dGphi=0;}

                            dGh+=dGeta*dh;
                            dGeta=0;}

                            F_PROFILE(f,t,i) = dGh;}
                    end_f_loop(f,t)}

DEFINE_PROFILE(q_ni, t, position)
{real A[3], e_n[3];
face_t f;
real At;
begin_f_loop(f, t)
    {F_AREA(A, f, t);
    At = NV_MAG(A);
    NV_VS(e_n,=,A,/,At);
    F_PROFILE(f, t, position) = -e_n[0];}
end_f_loop(f, t)}

DEFINE_PROFILE(q_nj, t, position)
{real A[3], e_n[3];
face_t f;
real At;
begin_f_loop(f, t)
    {F_AREA(A, f, t);
    At = NV_MAG(A);
    NV_VS(e_n,=,A,/,At);

```



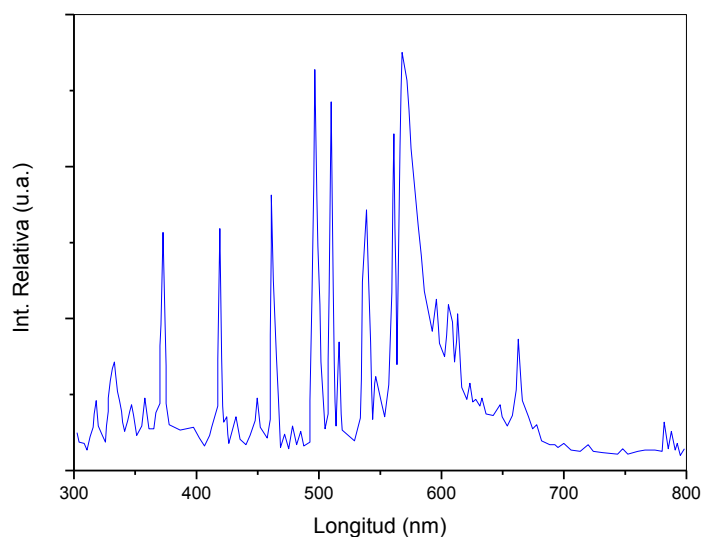
```
F_PROFILE(f, t, position) = -e_n[1];}
end_f_loop(f, t)

DEFINE_PROFILE(q_nk, t, position)
{real A[3], e_n[3];
face_t f;
real At;
begin_f_loop(f, t)
{F_AREA(A, f, t);
At = NV_MAG(A);
NV_VS(e_n, A, At);
F_PROFILE(f, t, position) = -e_n[2];}
end_f_loop(f, t)}
```

9. Apéndice B

Cálculo de número de fotones emitidos por la lámpara utilizada en la simulación

Para el cálculo de la emisión total de fotones en la lámpara considerada para la simulación de la LVREA en el reactor fotocatalítico cuyo espectro caracterizado es:



Se asignó un valor arbitrario I_{ri} al pico más alto y en base a este y con el uso de WebPlotDigitizer, se obtuvieron las intensidades relativas I_r de los demás puntos, de manera que la fracción de energía en cada punto de la gráfica se calcula mediante:

$$f_i = \frac{I_{ri}}{\sum_{i=1}^n I_{ri}} \quad (1)$$

Donde f_i representa la fracción de energía calculada (y cuya suma de todas las fracciones de todos los puntos es igual a 1) y n es el número de puntos obtenidos a partir de WebPlotDigitizer.

Debido a que en las especificaciones técnicas señaladas la potencia total debida al espectro completo de la lámpara corresponde a 150 Watts, es pertinente calcular la potencia P_i en cada punto de la gráfica mediante la ecuación siguiente:

$$P_i = 150f_i \quad (2)$$

A cada uno de los puntos para los cuales se ha calculado la potencia le corresponde una longitud de onda λ_i (y por ende una frecuencia ν_i) por lo que la energía en Einstenios/s N_{fi} en cada punto se obtiene mediante:

$$N_{fi} = \frac{P_i}{N_a h \nu_i} \quad (3)$$

Donde N_a es el número de Avogadro, h la constante de Max Planck y ν_i la frecuencia a la longitud de onda λ_i .

Finalmente la emisión total de fotones N_{tf} por los n puntos en el espectro es obtenida por medio de la sumatoria siguiente:

$$N_{tf} = \sum_{i=0}^n \frac{P_i}{N_a h \nu_i} \quad (4)$$

10. Apéndice C

Metodología de ordenadas discretas (OD)

La metodología OD para la resolución de la ecuación de transferencia radiativa (RTE), consiste en dividir el campo radiativo en un número discreto de direcciones y resolver la RTE para cada una de ellas mediante los siguientes pasos:

1. Dividir el sistema físico a estudiar en un número de elementos de control tal y como en el análisis de elemento finito tradicional.
2. Discretizar los ángulos sólidos en un número finito L de direcciones.
3. Escribir la RTE para cada una de las L direcciones y el término de la dispersión contribuyente (la integral definida) es reemplazado por una sumatoria utilizando el modelo de cuadratura Gaussiana asignando un peso relativo a cada dirección.
4. Se repite el paso anterior para todas las direcciones de manera que un total de NxL variables son obtenidas.
5. La radiación total incidente de los nodos (N) en cada elemento es calculada mediante una suma vectorial de los componentes

Formulación matemática.

La RTE es escrita en el sistema de coordenadas conveniente, generalmente el sistema cartesiano es el más apropiado:

$$\mu^l \frac{\partial I^l}{\partial x} + \xi^l \frac{\partial I^l}{\partial y} + \eta^l \frac{\partial I^l}{\partial z} = -\beta I^l + \frac{4\pi}{\sigma} \int_0^{4\pi} I^m(s, \Omega') p(\Omega^m \rightarrow \Omega^l) d\Omega^m \quad (1)$$

Donde μ^l , ξ^l y η^l representan los cosenos en la “ l ”ava dirección y $\beta=\kappa+\sigma$. La ecuación a puede ser reescrita como:

$$\mu^l \frac{\partial I^l}{\partial x} + \xi^l \frac{\partial I^l}{\partial y} + \eta^l \frac{\partial I^l}{\partial z} = -\beta I^l + S^l \quad (2)$$

Donde el término S^l equivale a la discretización de la integral del término correspondiente a la dispersión contribuyente:

$$S^l = \sum_{m=1}^l w^m p(\Omega^m \rightarrow \Omega^l) I^m \quad (3)$$

En la ecuación 3 w^m representa el término de los pesos de la cuadratura de Gauss, de manera que geoméricamente:

$$\sum_{m=1}^l w^m = 4\pi \quad (4)$$

La función fase más ampliamente utilizada es la anisotrópica lineal expresada como:

$$p(\Omega^m \rightarrow \Omega^l) = 1 + a_0 \cos(\theta) \quad (5)$$

Con $a_0=1, 0, -1$ para dispersión hacia delante, dispersión isotrópica y retrodispersión respectivamente.

La ecuación 5 en forma de cosenos directores es:

$$p(\Omega^m \rightarrow \Omega^l) = 1 + a_0(\mu^l \mu^m + \xi^l \xi^m + \eta^l \eta^m) \quad (6)$$

La RTE expresada en la forma de la ecuación 2, puede ser integrada sobre un elemento de volumen:

$$\int_0^{\Delta V_p} \mu^l \frac{\partial I^l}{\partial x} dV + \int_0^{\Delta V_p} \xi^l \frac{\partial I^l}{\partial y} dV + \int_0^{\Delta V_p} \eta^l \frac{\partial I^l}{\partial z} dV = \int_0^{\Delta V_p} (-\beta I^l + S^l) dV$$

$$\Rightarrow \mu^l A_p (I_e^l - I_o^l) + \xi^l B_p (I_n^l - I_s^l) + \eta^l C_p (I_t^l - I_f^l) = (-\beta_p I_p^l + S_p^l) \Delta V_p \quad (7)$$

Donde en la ecuación 7, $A_p = \Delta y \Delta z$, $B_p = \Delta x \Delta z$, $C_p = \Delta y \Delta x$. Los subíndices e, o, n, s, t y f representan las direcciones este, oeste, norte, sur, tope y fondo de la radiación en el elemento de volumen ΔV_p . Las intensidades de la radiación en las caras se encuentran relacionadas con las intensidades en sus nodos por medio de la relación:

$$I_p^l = \alpha I_n^l + (1 - \alpha) I_s^l = \alpha I_e^l + (1 - \alpha) I_o^l = \alpha I_t^l + (1 - \alpha) I_f^l \quad (8)$$

Donde $0 \leq \alpha \leq 1$, y en la mayoría de los casos $\alpha=0.5$. La ecuación 8, puede ser utilizada para eliminar 3 de las incógnitas de la ecuación 7, de forma que reorganizando:

$$I_p^l = \frac{\mu^l A_p (I_o^l) + \xi^l B_p (I_n^l) + \eta^l C_p (I_f^l) + \alpha S_p^l \Delta V_p}{\mu^l A_p + \xi^l B_p + \eta^l C_p + \alpha \beta_p \Delta V_p} \quad (9)$$