



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**  
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA  
AMBIENTAL – AGUA

**DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DE ALCOHOLES DERIVADOS DEL MEZCAL CON  
UNA PRODUCCIÓN SIMULTÁNEA DE H<sub>2</sub> EMPLEANDO ESCORIAS METALÚRGICAS**

TESIS  
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:  
DOCTOR EN INGENIERÍA

PRESENTA:

M. I. CLAUDIA VICTORIA MONTOYA BAUTISTA

TUTORES PRINCIPALES  
DRA. ROSA MARÍA RAMÍREZ ZAMORA  
*INSTITUTO DE INGENIERÍA*  
DR. RODOLFO ZANELLA SPECIA  
*INSTITUTO DE CIENCIAS APLICADAS Y TECNOLOGÍA*

COMITÉ TUTOR  
DRA. SILVIA LUCILA GELOVER SANTIAGO  
*INSTITUTO MEXICANO DE TECNOLOGÍA DEL AGUA*  
DRA. AÍDA GUTIÉRREZ ALEJANDRE  
*FACULTAD DE QUÍMICA*

Agosto, 2019

## **JURADO ASIGNADO:**

Presidente: Dr. Rodolfo Zanella Specia

Secretario: Dra. Silvia Lucila Gelover Santiago

Vocal: Dra. Aida Gutiérrez Alejandre

1er. Suplente: Dr. Próspero Acevedo Peña

2do. Suplente: Dra. Rosa María Ramírez Zamora

Lugar o lugares donde se realizó la tesis: Laboratorio de Ingeniería Ambiental del Instituto de Ingeniería de la UNAM que cuenta con la certificación ISO 9001-2008, otorgada por el Instituto Mexicano de Normalización y Certificación A.C.(IMNC)con registro RSGC 960 de fecha 11 de enero de 2016, vigente al 11 de enero de 2019.

## **TUTORES DE TESIS:**

Dra. Rosa María Ramírez Zamora

Dr. Rodolfo Zanella Specia

-----

**FIRMA**

-----

**FIRMA**

## Agradecimientos

Deseo agradecer a tantas personas e instituciones que me han apoyado a lo largo de estos años en mi formación profesional y para muchos las palabras aquí escritas son pocas para expresar mi agradecimiento.

Comenzaré por la UNAM, mi alma máter, que en los años de mi formación profesional me ha permitido adquirir bases sólidas a través de su cuerpo académico, bibliotecas, instalaciones y equipos.

A mis tutores de doctorado, Dra. Rosa María Ramírez y Dr. Rodolfo Zanella, por unir su experiencia y conocimientos para guiarme a lograr los objetivos de este trabajo de investigación. Quisiera dar una mención especial a la Dra. Rosa María por su apoyo durante mis estudios de posgrado; me ha dotado con herramientas necesarias para madurar de manera profesional y personal, gracias por su guía durante estos años.

A los integrantes de mi comité tutor: a la Dra. Aida Gutiérrez por apoyarme en los análisis UV-Vis y las facilidades para el uso del equipo de reflectancia difusa, así como sus apreciables señalamientos durante las evaluaciones para la mejora de este trabajo; a la Dra. Silvia Gelover por su apoyo brindado en las revisiones semestrales para la mejora de este trabajo doctoral.

A diversos investigadores: al Dr. Prospero Acevedo por su apoyo en la realización de las pruebas electroquímicas y ampliar mi panorama en esa área; al Dr. Rafael Shouwenaars por su contribución en las micrografías obtenidas, sus comentarios para mejorar este trabajo y el desarrollo de los artículos derivados de esta tesis; a la Dra. Gabriela Díaz por el apoyo en el uso de los equipos a su cargo.

A los técnicos académicos: Q.F.B. Leticia García Montes de Oca por su ayuda en el desarrollo de diversas técnicas analíticas y las pláticas llenas de sabiduría; Ing. José Luis Rodríguez Pérez por realizar la modificación de diversos equipos y su calidez humana; M. en C. Viridiana Maturano Rojas por su apoyo en el análisis de muestras por microscopia; Dra. Selene Rubí Islas Sánchez por su capacitación y análisis de muestras por reflectancia difusa.

Al Instituto de Ingeniería por los recursos económicos y materiales otorgados para este trabajo. Así como a los integrantes del LIA-IINGEN, en especial a las responsables del manejo de equipos, por su capacitación y apoyo otorgado.

Al personal del CINVESTAV, en especial al Q. Octavio Cruz por su ayuda en el análisis termogravimétrico de diversas muestras; al Dr. Omar Solorza Feria por el préstamo de un molino de bolas y a Ernesto Flores por su capacitación y apoyo en el empleo de este equipo; al Dr. Jorge Tiburcio y Dr. Ruy, por el préstamo de diversos equipos y su amistad.

A los ingenieros de servicio en Falcon: M.I. Fabián Fernández Reyes y al Ing. Jonatan Santoyo por su apoyo en el manejo y montaje de técnicas de caracterización de muestras orgánicas por cromatografía de gases.

To UBC, and Dr. Fariborz Taghipour as well to Dr. Babak Adeli for all the support in the academic stay.

Al CONACYT por la beca doctoral otorgada y al PAPIIT (IV100616) por su apoyo económico en la recta final de este trabajo.

A mis compañeros y amigos del IINGEN y UBC por su apoyo en la realización de este trabajo en especial a Myriam, Rosalba, Flor, Elizabeth, Brenda, Tania, Oswaldo, Edwin, Víctor, Alberto, Mariana, Elisa, Melanié y Majid.

A Reyna y Juan Luis, por su amistad, empatía, cariño, ayuda en la investigación aquí presentada, los aprecio mucho.

A mis amigos del CINVESTAV y FES-Cuautitlán: Denhy, Miguel, May, Aldo, Jess, Carolina, Pedro, Alfonso, Elizabeth, Trini y Gabo por los buenos momentos compartidos.

A mis padres y hermanos, por su gran apoyo moral y cariño.  
A Miguel, por todo tu apoyo en la realización de este proyecto, te amo.

# Índice

Agradecimientos.....	3
Lista de Tablas.....	9
Lista de Figuras.....	10
Abstract.....	13
Resumen.....	14
1. Introducción.....	16
2. Objetivos e hipótesis .....	19
Objetivo general: .....	19
Objetivos específicos: .....	19
Hipótesis .....	19
3. Marco teórico .....	20
3.1. Mezcal.....	20
3.2. Proceso de producción del mezcal.....	21
3.2.1 Residuos y subproductos de la destilación.....	23
3.3. Contaminación ambiental por alcoholes.....	26
3.4. Propiedades fisicoquímicas y toxicológicas de los alcoholes .....	28
3.5 Procesos de transformación y aprovechamiento de alcoholes .....	29
3.6. Fotocatálisis .....	31
3.6.1. Factores de influencia en la fotocatálisis heterogénea .....	32
3.7. Degradación de compuestos orgánicos y producción simultánea de hidrógeno por fotocatálisis heterogénea .....	35
3.7.1 Fotocatalizadores .....	36
3.8. Escoria metalúrgica de la industria del cobre .....	37
3.9. Transformación de la escoria metalúrgica.....	39
4. Metodología .....	44

4.1. Materiales y reactivos.....	44
4.1.1. Escoria de cobre como fotocatalizador .....	44
4.1.2. Sistema fotocatalítico .....	45
4.2. Muestreo y caracterización de los subproductos de la destilación del mezcal .....	45
4.3. Tratamiento físico (molienda mecánica), térmicos y de modificación superficial de la escoria .....	46
4.3.1. Tratamiento físico (molienda mecánica).....	46
4.3.2. Tratamientos térmicos.....	46
4.3.3. Tratamientos de modificación superficial por fotodepósito de metales.....	47
4.4. Caracterización de fotocatalizadores .....	47
4.5. Pruebas exploratorias de degradación fotocatalítica con una producción simultánea de hidrógeno.....	50
4.5.1. Escoria sin tratamiento y con tratamientos físicos y térmicos .....	50
4.5.2. Tratamiento de modificación superficial por fotodepósito.....	50
4.6. Eficiencia cuántica del sistema experimental .....	51
4.7. Cinéticas de degradación de alcoholes y producción de hidrógeno con el mejor fotocatalizador .....	54
4.8. Ciclabilidad del mejor fotocatalizador .....	54
5. Resultados y discusión.....	55
5.1. Muestreo y caracterización de subproductos de la destilación del mezcal.....	55
5.5.1. Caracterización de cabezas y colas de la destilación del mezcal .....	57
5.2. Caracterización de las escorias metalúrgicas de la industria del cobre (COB) .....	58
5.3. Tratamientos térmicos y de molienda mecánica efectuados en COB .....	62
5.3.1. Identificación de fases cristalinas: Difracción de Rayos X (DRX).....	67
5.3.2. Determinación del valor de banda prohibida: Espectroscopía de reflectancia difusa (UV-Vis) .....	68
5.3.3. Propiedades texturales y superficiales: Microscopia Electrónica de barrido (MEB) .....	72
5.3.4. Propiedades ligadas al proceso fotocatalítico: Pruebas electroquímicas y fotoelectroquímicas .....	76
5.4. Pruebas exploratorias (fotocatalíticas) .....	81
5.5. Eficiencia cuántica.....	85

5.6. Estudios cinéticos.....	90
5.7. Ciclabilidad del mejor fotocatalizador .....	92
5.8. Tratamiento por modificación superficial con fotodepósitos metálicos .....	94
Ciclabilidad de los materiales producidos con fotodepósitos de metales .....	100
Eficiencia cuántica.....	102
5.9. Propuesta del mecanismo de reacción con metanol.....	105
5.10. Costo de producción de hidrógeno.....	107
5.11 Discusión.....	109
6. Conclusiones.....	114
Anexos .....	116
Anexo A: Descripción del proceso productivo de mezcal.....	116
Anexo B: Normatividad aplicable .....	117
Anexo C: Fundamentos de técnicas analíticas .....	119
Anexo D: Estructura cristalina de algunos óxidos de hierro .....	126
Referencias .....	127



## Lista de Tablas

Tabla 1. Alcoholes y su concentración en cabezas y colas de la destilación y rectificación del mezcal (Jiménez, 2009).....	25
Tabla 2. Relación estequiométrica (mol:mol) de alcoholes amílicos en diversos productos agrícolas.....	26
Tabla 3. Contaminación por <i>n</i> -butanol (EPA, 1994; HSBD, 2015).....	27
Tabla 4. Contaminación por alcoholes pentílicos (HSBD, 2015).....	27
Tabla 5. Propiedades físico-químicas de los alcoholes.....	28
Tabla 6. Procesos de degradación y aprovechamiento de alcoholes.....	30
Tabla 7. Óxidos de hierro empleados para procesos fotocatalíticos.....	37
Tabla 8. Composición elemental de las escorias metalúrgicas de la industria del cobre (% peso).....	38
Tabla 9. Tratamientos aplicados a escorias metalúrgicas.....	39
Tabla 10. Técnicas empleadas en la caracterización de los materiales.....	48
Tabla 11. Comparación de datos de los tres procesos de producción de mezcal.....	56
Tabla 12. Cálculo teórico de cabezas y colas generadas en tres empresas mezcaleras.....	56
Tabla 13. Tipos y contenidos de alcoholes y COD de cabezas y colas (n=3).....	57
Tabla 14. Contenido de elementos químicos presentes en la escoria de cobre.....	58
Tabla 15. Características texturales de la escoria COB (n=2).....	60
Tabla 16. Fases mineralógicas formadas en la reducción de la escoria de cobre oxidada.....	66
Tabla 17. Resultados de DRX de la escoria de cobre con tratamientos térmicos.....	67
Tabla 18. Bandas prohibidas de escoria de cobre después de tratamientos térmicos.....	69
Tabla 19. Bandas prohibidas tras la molienda con Fe.....	70
Tabla 20. Bandas prohibidas de partículas de COB molidas con bolas de ZrO <sub>2</sub> .....	72
Tabla 21. Potencial de banda plana de la muestra COB a diversas frecuencias.....	80
Tabla 22. Comparación de la producción de hidrógeno y degradación de alcoholes aplicando lámparas UV y Xe85	
Tabla 23. Flujos fotónicos de diversos sistemas fotocatalíticos.....	88
Tabla 24. ECA de producción de hidrógeno con tres lámparas UV de 8 watts.....	89
Tabla 25. ECA de producción de hidrógeno con lámpara Xe.....	90
Tabla 26. Análisis EDS de Pt/escoria de cobre.....	97
Tabla 27. Comparación de la producción de H <sub>2</sub> con respecto al tiempo de reacción para la COB sin y con fotodepositos metálicos.....	98
Tabla 28. Potencia y flujo fotónico de la lámpara de Hg (n=3).....	103
Tabla 29. ECA de producción de H <sub>2</sub> fotodepositos metálicos.....	103

Tabla 30. Fotocatalizadores derivados de residuos o subproductos empleados en fotocatalisis heterogénea.....	104
Tabla 31. Cantidad de materiales y sus costos en la producción de H <sub>2</sub> .....	108

## Lista de Figuras

Figura 1. Estados de la República Mexicana que producen mezcal, tequila y otros destilados de agave .....	20
Figura 2. Gráfica de producción de mezcal en el período 2005-2016 (CRM, 2018).....	21
Figura 3. Representación del proceso de hidrólisis en la inulina.....	22
Figura 4. Reacción general para la transformación de glucosa en alcohol etílico por la acción de la levadura ( <i>Saccharomyces cerevisiae</i> ). .....	22
Figura 5. Aminoácidos que influyen en la producción de alcoholes superiores (Godínez, 2012).....	23
Figura 6. Diagrama de flujo del proceso de destilación de mezcal, en color naranja se muestran los residuos y subproductos que generados. El cálculo de la generación de los residuos/subproductos se realizó con base en 150 L de mezcal (Montoya, 2015; Ibarra <i>et al.</i> , 2010).....	24
Figura 7. Ilustración esquemática de la fotocatalisis heterogénea (Abe, 2010) .....	32
Figura 8. Esquema de los factores de influencia en fotocatalisis heterogénea .....	33
Figura 9. Espectro de radiación solar (nasa.gov).....	34
Figura 10. Esquema de bandas de sistemas de producción de hidrógeno, a) sistema convencional de un paso (Abe <i>et al.</i> , 2013) y b) Sistema tipo compuesto (Wu, 2015).....	41
Figura 11. Esquemas implicados en el fotodepósito. a) Esquema de potenciales redox de diversas especies metálicas y óxidos metálicos en disolución y b) Esquema de bandas de semiconductores ampliamente empleados en la fotocatalisis (Grätzel <i>et al.</i> , 2001; Lide, 2006).....	42
Figura 12. Esquema de reacciones que ocurren durante la fotodeposición in situ (Wenderich y Mul, 2016).....	43
Figura 13. Diagrama del sistema fotocatalítico experimental del IINGEN-UNAM (Avella, 2018) .....	45
Figura 14. Estructura química del complejo de ferrioxalato de potasio .....	52
Figura 15. Difractograma de COB.....	59
Figura 16. a) Isotherma de adsorción-desorción física de N <sub>2</sub> en la escoria COB. b) Distribución de poros aplicando el modelo BJH.....	60
Figura 17. a), b) y c) Micrografías electrónicas de barrido y c) y d) análisis EDS de COB.....	61
Figura 18. a) Espectro de reflectancia difusa de COB y b) Gráfica de Tauc de la muestra COB.....	62
Figura 19. Curva termogravimétrica de la escoria de cobre COB .....	63
Figura 20. Perfil de reducción de la escoria metalúrgica de cobre con un ajuste de $r^2=0.99$ .....	64

Figura 21. Perfiles de reducción a temperatura programada de la escoria COB oxi y de un estándar de hematita. .....	65
Figura 22. Deconvolución y perfil de reducción de la escoria metalúrgica previamente oxidada .....	66
Figura 23. Espectros de reflectancia difusa de los materiales obtenidos en los tratamientos térmicos .....	68
Figura 24. Espectros de reflectancia difusa de partículas de COB molidas con bolas de acero (Fe) .....	70
Figura 25. Espectros de reflectancia difusa de partículas de la COB molidas con bolas de ZrO <sub>2</sub> .....	71
Figura 26. Micrografías de COB oxi-red.....	73
Figura 27. Micrografías de COB oxi y análisis EDS de la muestra.....	73
Figura 28. Microscopias de las partículas de la COB molidas con Fe a) y c), con ZrO <sub>2</sub> b) y d) del fotocatalizador	74
Figura 29. Gráfica de distribución del tamaño de partícula de COB.....	75
Figura 30. Gráfica de distribución del tamaño de partícula después de una molienda con bolas de Fe .....	75
Figura 31. Gráfica de distribución del tamaño de partícula después de una molienda con bolas de ZrO <sub>2</sub> .....	76
Figura 32. Potencial a circuito abierto (OCP) de las muestras de escoria con lámpara de Hg. ....	77
Muestras de la molienda con Fe y los tratamientos térmicos. ....	77
Figura 33. OCP con la lámpara de Xe.....	78
Figura 34. Gráfica de Mott-Schottky de COB a pH= 6.5, el potencial es referido al electrodo Ag/AgCl [3 M] KCl ..	79
Figura 36. Gráfica de producción de hidrógeno empleando diversas muestras de escoria bajo lámparas UV y metanol [4000 mg/L] .....	82
Figura 37. Producción de hidrógeno con escoria COB con diversos agentes de sacrificio .....	83
Figura 38. Gráfica de producción de hidrógeno con a) disolución de 23000 ppm de metanol y b) disolución de 23000 ppm de alcohol isoamilico .....	83
Figura 39. Gráfica de producción de hidrógeno al emplear alcoholes [0.125 M] bajo irradiación UV (Hg) y solar . Condiciones experimentales:1g/L fotocatalizador, 300 rpm, sin control de pH .....	84
Figura 40. Estructura química del complejo de ferrioxalato de potasio .....	86
Figura 41. Curva de formación del complejo Fe(II)-1,10-fenantrolina con respecto del tiempo.....	87
Figura 42. Flujo fotónico del sistema experimental con 3 lámparas UV .....	87
Figura 43. Espectro de irradiación de lámparas marca Newport <sup>TM</sup> .....	89
Figura 44. Cinéticas de producción de hidrógeno utilizando diferentes muestras de alcoholes bajo irradiación con lámpara de Xe. Condiciones experimentales: dosis de COB 1g/L, agitación de 300 rpm, sin control de pH .....	91
Figura 45. Ciclabilidad de COB para el proceso de producción de hidrógeno utilizando metanol [4000 mg/L].....	93
Figura 46. Fotodepósitos metálicos/COB y COB, muestras ya colocadas como películas delgadas sobre un vidrio convencional .....	94
Figura 47. Difractogramas de: a) COB, b) Pt/COB, c) Ag/COB y d) Ni/COB.....	95

Figura 48. Espectros de reflectancia difusa de la escoria COB y muestras de este residuo con depósitos metálicos .....	96
Figura 49. Micrografías de la muestra de Pt/COB (Escala 20 nm).....	96
Figura 50. a) Micrografías de una muestra de Ag+Ni/COB, b) y c) Contraste zeta de escoria con el depósito de partículas con Ni y Ag, respectivamente y d) EDS.....	97
Figura 51. Producción de hidrógeno empleando metanol [4000 mg/L] .....	98
Figura 52. Producción de H <sub>2</sub> con una película de 100 mg de polietilenglicol .....	99
Figura 53. Ciclabilidad de los fotocatalizadores derivados de la escoria de cobre, empleando metanol [4000 mg/L]: a) 200 mg COB, b) 500 mg, c) 1%Pt/COB, d)1%Ag/COB, e) 1%Ni/COB y f)1%Ni+1%Ag/COB .....	101
Figura 54. Espectro de la lámpara de Hg.....	102
Figura 55. Potencial zeta de la escoria COB (Mercado, 2013) .....	107
Figura 56. Proceso productivo de mezcal .....	116
Figura 57. Esquema de circuito a potencial abierto (Monllor, 2010).....	123
Figura 58. Niveles de fermi y quasi-fermide electrones y huecos para un semiconductor de tipo n: a) Se encuentra en equilibrio termodinámico (obscuridad), b) y c) bajo iluminación ; c) excitación local, x es la distancia desde la superficie del semiconductor (Beranek, 2011). .....	125

## Abstract

The main goal has been to evaluate the degradation process of alcohols (by-products of mezcal distillation) with a simultaneous hydrogen production using copper slag as photocatalyst for providing an economically viable method on reduce water pollution and health impact by the mezcal industry wastes.

This research was realized in eight stages. The first, was related to sampling recollection and characterization of by-products of mezcal distillation. The next phases consisted in transformations of copper slag by different processes for achieving the maximum hydrogen production and alcohol degradation. The material was subjected to thermal transformations with high temperature and gas atmospheres (oxidation and reduction); mechanical milling with zirconium and steel balls in alumina jars the last one transformation was a photocatalytic deposition of nanoparticles. All the transformations and the raw material were evaluated.

The final chapter show a reaction mechanism for methanol degradation and hydrogen production, and an economic evaluation for hydrogen production.

## Resumen

El objetivo principal de este trabajo ha sido evaluar el proceso de degradación de alcoholes derivados del mezcal, con una producción simultánea de hidrógeno, empleando escorias metalúrgicas de cobre como fotocatalizadores. En términos generales, esta investigación fue realizada en 8 etapas que se sintetizan a continuación:

La primera, consistió en un muestreo de los subproductos de la destilación del mezcal (*cabezas* y *colas*), realizado en tres diferentes empresas mezcaleras ubicadas en el estado de Oaxaca, donde se genera la mayor producción de mezcal a nivel nacional. La recolección de muestras permitió caracterizar su composición y determinar la concentración de alcoholes presentes en ambas fracciones. Esos datos se utilizaron para preparar la disolución a utilizar en las pruebas de degradación.

En la segunda etapa se realizaron dos clases de tratamiento (térmico y por molienda) a la escoria de cobre (COB) con la finalidad de mejorar sus propiedades fotocatalíticas. Por una parte, el tratamiento térmico favoreció la transformación de las fases cristalinas del material; al calcinarlo (en aire estático a 800 °C) la fayalita ( $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ ) fue convertida en hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), y posteriormente se transformó en otras fases de hierro a través de su reducción química ( $\text{H}_2/\text{N}_2$ ). Por otra parte, el tratamiento de COB por molienda mecánica, realizado con bolas de acero (Fe) y de zirconia ( $\text{ZrO}_2$ ), permitió reducir el tamaño de partícula del material. En general, todos los productos modificados fueron caracterizados por difracción de rayos X, microscopia electrónica de barrido, reflectancia difusa UV-vis, y técnicas como potencial a circuito abierto y espectroscopía de impedancia que permitieron determinar sus propiedades electroquímicas y fotoelectroquímicas.

En tercer lugar, fueron realizadas las pruebas de degradación (de alcoholes) y producción de hidrógeno empleando diferentes condiciones experimentales. Las primeras pruebas se llevaron a cabo empleando metanol, propanol y alcohol isoamílico como agentes de sacrificio modelo para la degradación. La eficiencia cuántica aparente (ECA), fue evaluada como parte de la cuarta sección de este trabajo, empleando luz UV y lámparas de simulación solar para promover el proceso de fotocatálisis y producción de hidrógeno.

En la quinta etapa se realizó el estudio cinético de producción de hidrógeno empleando al fotocatalizador que presentó el mejor desempeño, además de metanol, propanol y alcohol isoamílico como sustratos en experimentos independientes. De manera adicional, se utilizaron: 1) mezclas de los tres alcoholes simulando un efluente de los subproductos de la destilación del mezcal y 2) una muestra real de *cabezas* y *colas* obtenida mediante un muestreo.

En adición a estos experimentos, fueron evaluados los ciclos efectivos de operación del fotocatalizador, como parte de la sexta sección de esta investigación.

En una extensión del trabajo (séptima etapa), se realizaron depósitos metálicos sobre la escoria por medio una técnica conocida como fotodepósito, se evaluaron depósitos de Pt, Ag, Ni y una mezcla de Ag y Ni. Estos nuevos fotocatalizadores compuestos fueron colocados sobre vidrio convencional para producir películas delgadas; cada material obtenido se caracterizó por medio de DRX, MET y reflectancia difusa UV-vis. El desempeño de estos catalizadores, en términos de producción de hidrógeno y ciclos efectivos de operación, también fue evaluado. Los resultados de esta sección fueron obtenidos como parte de una estancia de investigación en la Universidad de la Columbia Británica.

En la parte final de este manuscrito de tesis se presenta una propuesta del mecanismo de reacción para la degradación de metanol, por considerarlo una molécula modelo, así como la producción de hidrógeno en el proceso de fotocatalisis tomando en cuenta la producción de radicales hidroxilo y el potencial zeta del fotocatalizador. También se muestra un breve análisis de costos de la producción de hidrógeno.

## 1. Introducción

El mezcal es una bebida derivada de la fermentación y destilación de mostos preparados principalmente a partir de tallos maduros del *agave angustifolia haw.* A partir del año 2011 a la fecha, la producción de esta bebida ha aumentado un 48% (CRM, 2018; Oaxaca, 2014), de hecho, en el año 2016 se reportó una producción de 3'028,000 L. De acuerdo con las autoridades competentes se estima que la producción de este destilado aumentará en los próximos años debido a su alta demanda.

En el proceso artesanal productivo del mezcal se generan diversos residuos, entre los que destacan: 210 mil kg/año de bagazo de maguey, 195 mil L/año de vinazas y cerca de 195 mil litros/año de subproductos de la destilación (Robles-González *et al.*, 2012; Montoya, 2015).

Los subproductos de la destilación son de gran interés debido a que contienen alcoholes superiores al etanol, además de metanol, cetonas, aldehídos, ésteres e incluso ácidos carboxílicos (Godínez, 2012; Vera, 2007; Jiménez, 2009). Se ha demostrado que la mayoría de los productores artesanales reincorporan estos subproductos al proceso, lo que representan un daño a la salud y una disminución en la calidad del producto final. Incluso, cuando ya no es posible reincorporar los subproductos al proceso, éstos son comercializados como mezcal de segunda, o son descargados a suelos y/o cuerpos de agua (Vázquez, 2008).

Los compuestos que se encuentran en mayor concentración en los subproductos de la destilación son los alcoholes, estos producen daños a la salud como irritación en las mucosas y depresión del sistema nervioso central si son ingeridos y en caso de contacto dérmico provocan irritación (OMS, 2013). Cuando este tipo de compuestos son descargados a cuerpos de agua, su degradación por procesos naturales puede tardar de 28 a 60 días debido a su alta estabilidad química, es por ello que se propone emplear algún proceso capaz de transformar estos compuestos (HSBD, 2015).

Existen diversas tecnologías que buscan reutilizar los alcoholes para transformarlos en productos de valor agregado, una de ellas es la oxidación química que permite convertirlos en cetonas, aldehídos o incluso ácidos carboxílicos (Marui *et al.*, 2014; Sheldon *et al.*, 2015; Carballeira *et al.*, 2004). Por otra parte, se tienen procesos que buscan degradar estos compuestos y obtener de forma simultánea algún combustible o generar energía (Bianchini *et al.*, 2009; Zielińska *et al.*, 2008). En este sentido, los procesos de oxidación avanzada (POA) han sido aplicados en pequeña y mediana escala para la oxidación de una gran variedad de compuestos orgánicos. Entre los POA's destaca la fotocatalisis heterogénea, estudiada desde hace 40 años, que permite degradar alcoholes y producir de forma simultánea hidrógeno (Daskalaki, 2009, Zielińska *et al.*, 2009, Chen *et al.*, 2010; Forero *et al.*,



2005; Feng *et al.*, 2013; COENV, 2014). El empleo de esta tecnología se ha evaluado en diversos proyectos, en su mayoría para tratar problemas ambientales (Litter *et al.*, 2004; Li *et al.*, 2004; Coronado *et al.*, 2013). El reto de este proceso es encontrar materiales semiconductores estables, activos en la radiación solar, económicos y de fácil obtención (Xie, 2016; Chen *et al.*, 2001).

El fotocatalizador comúnmente empleado en la fotocatálisis heterogénea es  $\text{TiO}_2$  en su fase cristalina anatasa (Chiarello *et al.*, 2009; Chen *et al.*, 2010). En la mayoría de los casos este catalizador es dopado con algún metal precioso o semiprecioso como el Pt, Au, Ag, Ru o Cu; estos metales se emplean como agentes antena que evitan la recombinación del par electrón-hueco (Yun *et al.*, 2013, Fukuzumi *et al.*, 2013, Chen *et al.*, 2010; Oros-Ruiz *et al.*, 2014).

Diversos autores han empleado otros materiales semiconductores como fotocatalizadores buscando aumentar la eficiencia de los procesos fotocatalíticos, entre ellos destacan los óxidos y los sulfuros metálicos (Chen *et al.*, 2010); sin embargo, se ha observado que los sulfuros pueden tener problemas de fotocorrosión, un ejemplo de ellos es el CdS (Abe, 2010). Por otro lado, los óxidos de hierro muestran una mayor estabilidad, son abundantes en la naturaleza y de fácil obtención en laboratorio, además, se caracterizan por tener bandas prohibidas sensibles a la luz solar (espectro visible). La wüstita ( $\text{FeO}$ ) es una fase cristalina de hierro, poco convencional y estudiada, empleada en fotocatálisis para la degradación de compuestos orgánicos y producción de hidrógeno en los últimos años (Caspary *et al.*, 2012, Nezamzadeh *et al.*, 2015).

Una opción para aumentar la sustentabilidad de los procesos de fotocatálisis consiste en emplear residuos y/o subproductos industriales como fotocatalizadores, un ejemplo de ello son las escorias metalúrgicas de la industria del cobre; estos materiales contienen elementos como el hierro (36% total)<sup>1</sup> y han mostrado cierta eficiencia en procesos fotocatalíticos (Solís, 2013; Arzate, 2013; García, 2014). Además, México es uno de los mayores productores de cobre y, por lo tanto, se cuenta con una gran reserva de escorias.

Las escorias metalúrgicas de cobre contienen elementos traza como cobre, níquel y zinc, entre otros; los cuales podrían mejorar las características del material como fotocatalizador. La escoria contiene una alta cantidad de material amorfo, y al menos dos fases cristalinas: fayalita ( $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ ) y magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ); la primera tienen un arreglo de tipo espinela que no ha sido reportado en fotocatálisis y la segunda una banda prohibida muy pequeña (0.1 eV) (Gondal *et al.*, 2014).

De forma general las escorias metalúrgicas contienen material amorfo y elementos o compuestos químicos en la matriz no deseados; e.g. óxido de calcio, que ha demostrado ser un aislante debido a su amplia banda prohibida

---

<sup>1</sup> Analizado por absorción atómica

de 5-8 eV (Devarahosahalli *et al.*, 2014), por lo cual diversos autores las han modificado por medio de tratamientos químicos, térmicos e incluso de molienda en la búsqueda de fases o cambios fisicoquímicos y ópticos que mejoren las propiedades y sean una buena alternativa a los fotocatalizadores comerciales (Caspary, 2012; Sugrañez *et al.*, 2013; Zhang y Chai, 2014; Zhang *et al.*, 2017; Kang *et al.*, 2017; Amorim *et al.*, 2013).

Entre los trabajos de transformación de escorias, sobresale el de Sugrañez *et al.*, 2013 debido a que emplearon un material con características similares a la escoria de cobre empleando un proceso de calcinación para obtener la fase cristalina hematita ( $\alpha\text{-Fe}_3\text{O}_2$ ) para eliminación de NOx por fotocátalisis.

En este sentido las escorias de cobre, para este trabajo, son transformadas por diversos tratamientos de molienda mecánica, térmicos y superficiales en la búsqueda de mejorar la degradación de alcoholes provenientes de las *cabezas* y *colas* del mezcal con una producción simultánea de hidrógeno.

## 2. Objetivos e hipótesis

Objetivo general:

Evaluar el proceso de degradación de alcoholes derivados del mezcal, con una producción simultánea de hidrógeno, empleando escorias metalúrgicas de cobre como fotocatalizadores.

Objetivos específicos:

Con base en los resultados de un programa de muestreo de *cabezas* y *colas* de la destilación del mezcal, determinar el tipo de alcoholes y sus concentraciones en ambas fracciones para implementar pruebas de fotocátalisis heterogénea

Determinar, basado en la evaluación de actividad fotocatalítica y propiedades fisicoquímicas y ópticas, el fotocatalizador más eficiente para el proceso de degradación de alcoholes con una producción simultánea de H<sub>2</sub>.

Estimar la factibilidad del proceso con base en una comparación de costos estimados y de los parámetros cinéticos, cuánticos y ciclos de uso del fotocatalizador más eficiente.

Hipótesis

La degradación de alcoholes, en concentraciones similares a las *cabezas* y *colas* de la destilación del mezcal, por un proceso de fotocátalisis empleando escoria metalúrgica de cobre será eficiente y se producirá como combustible renovable al hidrógeno.

La transformación de la escoria metalúrgica de cobre por procesos térmicos, molienda mecánica y fotodepositos superficiales mejorará las propiedades fotocatalíticas de la escoria para aumentar la degradación de alcoholes y la producción de hidrógeno.

### 3. Marco teórico

#### 3.1. Mezcal

Existen diversos tipos de bebidas alcohólicas destiladas que se producen en México, las principales provienen de la caña de azúcar y las piñas de agave. Entre las más representativas, por su popularidad y por poseer denominación de origen, destacan el mezcal y el tequila. Al ser bebidas nacionales, gran parte de los estados de la República Mexicana están involucrados en su producción. Como se muestra en la Figura 1, son cerca de 23 estados del país los que producen alguna bebida destilada proveniente del agave (Financiera rural, 2008 y 2011).



Figura 1. Estados de la República Mexicana que producen mezcal, tequila y otros destilados de agave

Oaxaca es la entidad que reporta la mayor producción de mezcal, contribuyendo con más del 90% del total nacional, mientras que los estados de Zacatecas, Guerrero, Guanajuato, San Luis Potosí y Tamaulipas aportan menos del 10% (COMERCAM, 2011).

En la Figura 2 se presenta la producción de mezcal entre los años 2005 y 2016, que ha aumentado relativamente desde entonces; de hecho, en el año 2016 se registró su máximo histórico debido al incremento en su demanda y exportación, esto de acuerdo con la información del Consejo Regulador del Mezcal (CRM, 2018), que además estima que la producción de estas bebidas seguirá aumentando de forma sostenida durante los próximos diez años.

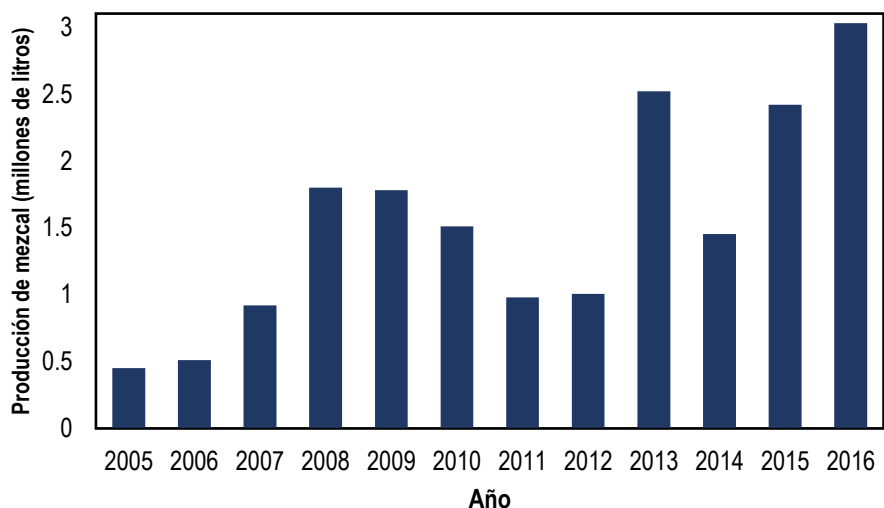


Figura 2. Gráfica de producción de mezcal en el período 2005-2016 (CRM, 2018).

### 3.2. Proceso de producción del mezcal

El proceso de producción artesanal del mezcal se divide en seis operaciones unitarias: jima, hidrólisis, molienda, fermentación, destilación y envasado; sin embargo, las más importantes son la hidrólisis, la fermentación y la destilación, que se describen a continuación. Las operaciones restantes se detallan en el Anexo A.

La cocción del maguey se realiza en hornos de subsuelo, hornos verticales de mampostería, hidrolizadores o en autoclaves. La finalidad de esta etapa es realizar la hidrólisis térmica de la inulina (fructano o azúcar del agave), para convertirla en azúcares como fructuosa y sacarosa (Figura 4), que son fácilmente fermentables. Además, durante este proceso se obtienen compuestos organolépticos que confieren un aroma característico y reblandecen las piñas de maguey para facilitar la molienda y la extracción de sus jugos (Godínez, 2012).

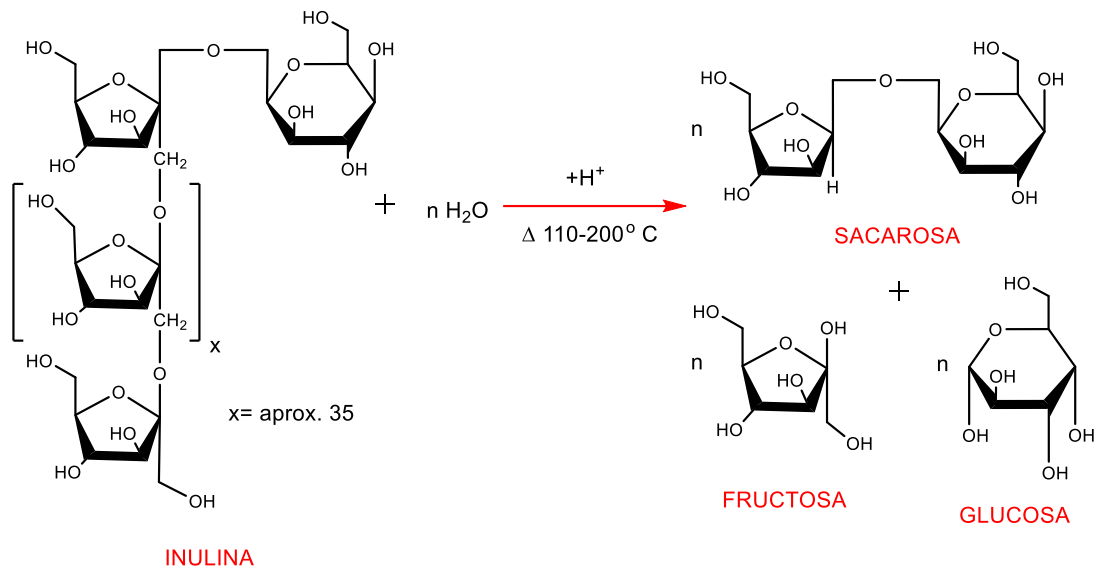


Figura 3. Representación del proceso de hidrólisis en la inulina.

Una vez finalizada la hidrólisis, el agave cocido es transportado a los molinos donde se secciona en porciones para ser llevado a la molienda y extracción de los jugos, después, se coloca en tinas para iniciar su fermentación (Financiera rural, 2008 y 2011): un proceso crítico en la producción de bebidas alcohólicas. La fermentación se realiza en tinas de madera, pilas forradas de madera o en tanques de acero inoxidable. Mediante este proceso, que tiene una duración de 7 a 15 días, los azúcares contenidos en el mosto se transforman en alcohol etílico (etanol). Al jugo fermentado se le conoce como mosto muerto y tiene una graduación alcohólica entre el 6% y 7% (Ibarra *et al.*, 2010).

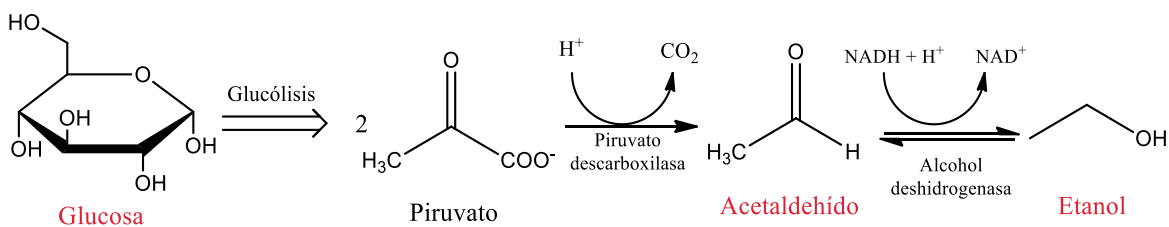


Figura 4. Reacción general para la transformación de glucosa en alcohol etílico por la acción de la levadura (*Saccharomyces cerevisiae*).

Durante la fermentación el alcohol etílico es producido por medio de las rutas metabólicas de la levadura *Saccharomyces cerevisiae* (Figura 5); sin embargo, en este proceso se pueden generar otros subproductos derivados del catabolismo y anabolismo de la levadura presente en el agave, además, variaciones (voluntarias o involuntarias) en las condiciones del sistema, como cambios de temperatura o de oxigenación del mosto, también

pueden afectar el resultado general del proceso de fermentación generando la formación de otros alcoholes (Godínez, 2012; Arellano *et al.*, 2008; Leveau y Bouix, 2000).

Aminoácido	→	$\alpha$ -ceto-ácido	→	Aldehído	→	Alcohol
Metionina	Amino deshidrogenasa	$\alpha$ -cetobutirato	piruvato descarboxilasa	Propilaldehído	alcohol deshidrogenasa	Propanol
Valina		$\alpha$ -cetoisovalerato		$\alpha$ -hidroxi-isovalaldehído		Isobutanol
Leucina		$\alpha$ -cetoisocaproato		Isocaraldehído		3-metil-butanol
Isoleucina		$\alpha$ -ceto-b-metil-valerico		$\beta$ -hidroxi-isocaprilaldehído		2-metil-butanol

Figura 5. Aminoácidos que influyen en la producción de alcoholes superiores (Godínez, 2012).

Los aminoácidos son los compuestos responsables de la formación de alcoholes superiores (poco volátiles) encontrados en mayor proporción, después del etanol (Godínez, 2012). La destilación es un proceso fundamental para purificar la bebida alcohólica al separar el etanol de los subproductos indeseables obtenidos en la fermentación. El proceso de destilación del mosto muerto<sup>2</sup> con el bagazo de agave se lleva a cabo en alambiques de cobre que son calentados por combustión de leña. Por medio de esta operación se eliminan los subproductos y residuos de la fermentación con base en los puntos de ebullición de cada componente químico, por lo tanto, no es inesperado que durante este proceso se genera la mayor parte de los desechos (Financiera rural, 2008 y 2011; Ibarra *et al.*, 2010).

La producción de mezcal genera diversos residuos, entre los cuales se encuentran las vinazas (mosto residual) en una cantidad total anual calculada en 195,000 L, el bagazo de agave con aproximadamente 210,000 kg, además de los subproductos de la destilación, *e. g.* alcoholes superiores. Todos estos residuos representan un alto riesgo de contaminación al ambiente, en especial las vinazas y el bagazo de agave, mientras que los subproductos de la destilación son potencialmente dañinos para la salud (Chávez, 2010; Robles-González *et al.*, 2012; Montoya, 2015).

### 3.2.1 Residuos y subproductos de la destilación

Como se mencionó antes, para la destilación del mezcal se utilizan alambiques de cobre, pero también, aunque de manera menos frecuente, se emplean alambiques de barro (Ibarra *et al.*, 2010). El proceso de destilación se

<sup>2</sup> Mosto obtenido al finalizar la fermentación

esquemática en la Figura 6; para empezar, se coloca el mosto muerto con el bagazo de maguey en una proporción generalmente 1:1, empleando cerca de 200 L en volumen. El alambique se calienta y una vez alcanzada la temperatura de ebullición de los compuestos químicos volátiles (e. g. alcohol etílico) contenidos en la mezcla, estos pasan en forma de gas a través de un serpentín que se encuentra sumergido en agua, ahí son condensados y luego colectados en un bidón u otra clase de recipiente (Montoya, 2015).

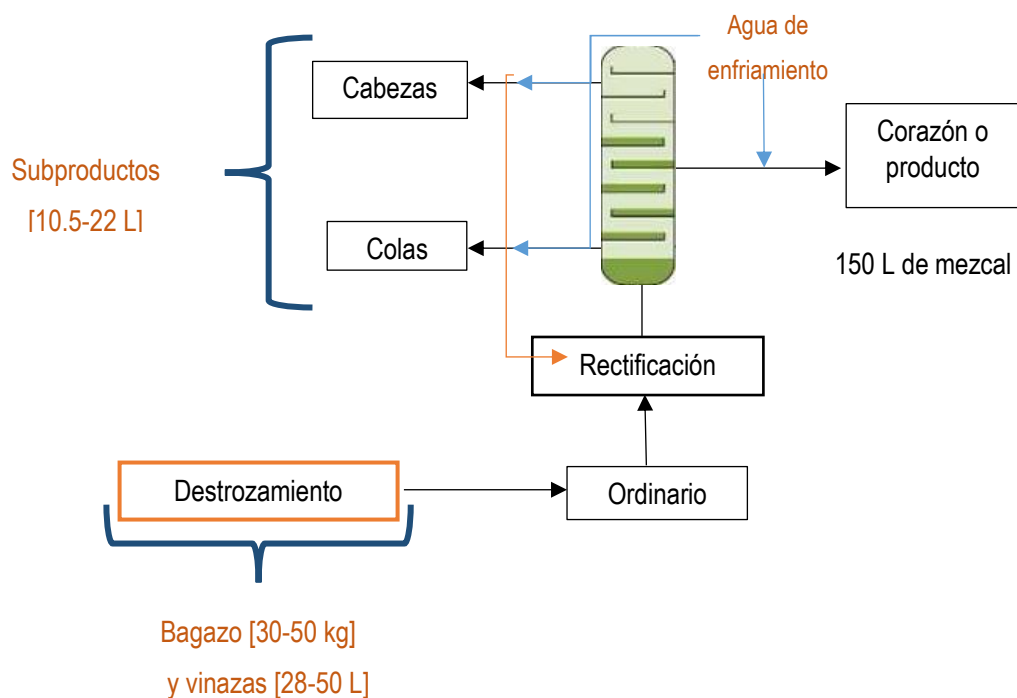


Figura 6. Diagrama de flujo del proceso de destilación de mezcal, en color naranja se muestran los residuos y subproductos que generados. El cálculo de la generación de los residuos/subproductos se realizó con base en 150 L de mezcal (Montoya, 2015; Ibarra *et al.*, 2010).

Una vez finalizada la primera destilación se procede a extraer el bagazo de agave (30-50 kg) y se desecha, mientras que el mosto residual, que aún queda en el alambique, se descarta generalmente ya sea al drenaje o al suelo (28–50 L aproximadamente) (Montoya, 2015; Vázquez, 2008). El producto de la primera destilación, también denominado *corazón*, se debe redestilar para mejorar su contenido alcohólico y eliminar los subproductos que no se separaron del mezcal.

En la segunda destilación (o rectificación) únicamente se coloca el mezcal llamado *corazón*, de esta destilación se obtienen cerca 150 L de mezcal. Debido a la diferencia de puntos de ebullición del alcohol etílico y los subproductos remanentes, durante esta segunda destilación se colectan dos fracciones adicionales., por un lado, las denominadas *cabezas* (0.5–2.0 L) que contienen metanol y acetato de etilo (sustancias con menor punto de ebullición que el etanol), y por otro lado, las conocidas como *colas* (10-20 L) que tienen un alto contenido de agua,



alcoholes superiores, aldehídos, cetonas y ácidos carboxílicos (compuestos con mayor punto de ebullición que el etanol). Respecto a la identificación y cuantificación de los componentes en *colas* y *cabezas*, solamente se identificaron dos estudios: en el 2009, Jiménez encontró que los alcoholes mayoritarios en ambas fracciones son: metanol, 2-metil-1-propanol y 3-metil-1-butanol, en las concentraciones que muestra la Tabla 1.

Tabla 1. Alcoholes y su concentración en cabezas y colas de la destilación y rectificación del mezcal (Jiménez, 2009).

Proceso	Alcoholes (mg/L)					
	Metanol	2-butanol	1-propanol	2-metil-1-propanol	1-butanol	3-metil-1-butanol
Destilación	551.58	67.19	429.22	566.51	158.07	1,533.74
Rectificación	3,913.81	1,036	1,144.43	1,250.75	228.41	3,923.01

Por otra parte, Vera *et al.* (2007) realizaron un análisis similar, tanto para la destilación como para la rectificación. Estos autores mencionan que el producto de la primera destilación contenía acetato de etilo (446.2 mg/100 mL) y alcoholes superiores (417.2 mg/100 mL), mientras que las *cabezas* de la redestilación conservaron los mismos componentes, aunque en concentraciones más bajas y con presencia de metanol (276.3 mg/100 mL) y ácido acético (6015.7 mg/100 mL).

La problemática asociada con estos compuestos se relaciona con: 1) la reincorporación de *cabezas* y *colas* a la segunda destilación (Figura 6), afectando la calidad final del mezcal, 2) la venta de estos subproductos como mezcal de segunda que la población local consume ya sea para beber o para uso medicinal, representando un riesgo para la salud debido a la toxicidad de los alcoholes que componen la mezcla (ver inciso de propiedades de los alcoholes), y 3) su desecho al drenaje común, ríos y lagos (Vázquez, 2008; Montoya, 2015).

### 3.2.1.1. Subproductos de la destilación en otras bebidas alcohólicas

Las bebidas alcohólicas se dividen de forma general en cervezas, vinos y espíritus, y se preparan a partir de la fermentación de productos agrícolas específicos. Después del proceso de elaboración, algunas conservan el aroma y sabor de los sustratos crudos (Wiśniewska *et al.*, 2016a), sin embargo, los principales factores que influyen sobre el resultado final son el proceso de fermentación y sus condiciones físico-químicas, incluso la clase de tanque de fermentación puede tener un papel significativo con respecto a la modificación del destilado (Wiśniewska *et al.*, 2016a).

Durante la destilación, algunas sustancias permanecen en la mezcla de fermentación, por ejemplo, glicerina y algunos ácidos, como el ácido láctico (Biernacka, 2012). La mayoría de los subproductos terminan en el destilado agrícola en forma de mezclas azeotrópicas; metanol, alcoholes superiores, ésteres, ácidos grasos, y compuestos carbonílicos (aldehídos, cetonas y acetales) son considerados subproductos. Concentraciones de los antes mencionados son dependientes, en gran medida, de la materia prima utilizada en la producción de la bebida alcohólica destilada.

De acuerdo con Wiśniewska *et al.*, (2006a) los alcoholes superiores presentes en un destilado son 2-metil-1-butanol, 3-metil-1-butanol, isobutanol y *n*-propanol. La Tabla 2, muestra las relaciones estequiométricas de alcoholes amílicos presentes en bebidas alcohólicas dependiendo del producto agrícola empleado.

Tabla 2. Relación estequiométrica (mol:mol) de alcoholes amílicos en diversos productos agrícolas

Producto agrícola	Relación estequiométrica	
	3-metil-1-butanol	2-metil-1-butanol
Melaza	1.1	1.7
Trigo	2.1	3.3
Papa	3.7	5.1

El metanol es producido por la enzima pectinesterasa, la cual está presente en los productos agrícolas crudos. Todos los destilados de origen vegetal contienen metanol, excepto aquellos que provienen de la melaza. Al menos una pequeña cantidad de este alcohol se encuentra en bebidas derivadas de granos y en mayor proporción en destilados de frutas (Wiśniewska *et al.*, 2016a).

### 3.3. Contaminación ambiental por alcoholes

De acuerdo con Vázquez (2008), los palenques mezcaleros descargan los residuos de la destilación y vinazas al drenaje común, cuerpos de agua cercanos y al suelo; sin embargo, no hay datos disponibles de las cantidades y tipos de contaminantes de este tipo de descargas en México.

En Estados Unidos de América, de acuerdo con la Agencia de Protección al Ambiente de ese país (US EPA, 1994; HSBD, 2015), se han encontrado acuíferos, agua potable y aire contaminados por diversos alcoholes como metanol, *n*-propanol, *n*-butanol y *n*-pentanol. En 1992, el **metanol** fue el tercer producto químico descargado al

ambiente en Estados Unidos. Se ha detectado en el aire y en agua de lluvia (US EPA, 1994; HSBD, 2015) en ciudades como Santa Rita (Arizona, EE. UU.), e incluso en Estocolmo (Suecia). En agua potable el metanol se ha encontrado en 6 de 10 ciudades de los Estados Unidos, sin embargo, no se cuenta con las concentraciones (US EPA, 1994).

Por otro lado, el ***n*-propanol** se ha detectado en agua potable de algunas ciudades de EE. UU. en concentraciones de 0.001 ppm. En aguas superficiales del mismo país se han identificado alcoholes alifáticos de cadena corta de bajo a medio rango, en concentraciones que rondan las partes por billón (US EPA, 1994). El ***n*-butanol** puede estar en el ambiente por contaminación natural pero también antropogénica. Por fuentes antropogénicas el *n*-butanol se genera por la volatilización de solventes y por ser un compuesto recurrente en aguas residuales de tratamiento, como se puede observar en la Tabla 3. Se ha reportado la contaminación por este compuesto en agua potable de diversas ciudades en EE. UU. (EPA, 1994; HSBD 2015)

Tabla 3. Contaminación por *n*-butanol (EPA, 1994; HSBD, 2015).

Ciudad o Región	Matriz	Concentración
Planta petrolera, EE. UU.	Agua residual	16 mg/L
Lago Ontario, Canadá	Agua	---
Rio Lee, Inglaterra	Agua	1 ppb
Rio Hayashida, Japón	Agua	87-318 ppb

---: Sin información disponible

De acuerdo con el Banco de Información de Sustancias Peligrosas, HSBD por sus siglas en inglés, la contaminación de agua, e incluso aire, con alcoholes pentílicos afecta a países como EE. UU., Japón y Alemania. En la Tabla 4 se muestra que las aguas residuales provenientes de la fermentación del Whisky en los Estados Unidos contienen alcoholes pentílicos en concentraciones de 0.141 a 0.183 g/L., en estas concentraciones los alcoholes podrían inhibir el desarrollo de especies acuáticas si se desecha en un cuerpo de agua (HSBD, 2015).

Tabla 4. Contaminación por alcoholes pentílicos (HSBD, 2015)

Alcohol	Ciudad o Región	Matriz	Concentración
Isoamílico	Empresa de combustibles, EE.UU.	Agua residual	7-39.8 ppb
Isoamílico	Planta de tratamiento, EE. UU.	Agua residual	1-176.7 ppb
Isoamílico	Fermentación de whisky, EE. UU.	Agua residual	0.141-0.183 g/L
<i>n</i> -pentanol	Washington, EE. UU.	Agua potable	0.001 mg/L
<i>n</i> -pentanol	Mar Kitakyushu, Japón	Agua	----
<i>n</i> -pentanol	Delaware, EE. UU.	Agua subterránea	11.66 mg/L

---: Sin información disponible

En algunos otros reportes del HSBD sobre alcoholes tóxicos liberados al ambiente, indican que estos compuestos podrían provocar daños a la salud por su exposición; no obstante, en México no existe alguna normatividad que regule la descarga de estos compuestos, ya que únicamente se regulan parámetros como demanda química de oxígeno y demanda bioquímica de oxígeno en la NOM-064-ECOL-1994 (Anexo B. Normatividad mexicana) (HSBD, 2015; ECOL, 1994).

### 3.4. Propiedades fisicoquímicas y toxicológicas de los alcoholes

Los alcoholes son altamente estables y sus propiedades fisicoquímicas dependen de la longitud de su cadena alifática, como lo muestra la Tabla 5. Estas sustancias son miscibles con agua y tienen puntos de ebullición menores a 100 °C, cuando tienen menos de cuatro átomos de carbono en su estructura (Wade, 2006; Mac Murry, 2000; HSBD, 2015).

La constante de disociación ácida de los alcoholes, o mejor conocida como pKa, es influenciada por el tamaño de la cadena (número de átomos de carbono) y el efecto inductivo producido por los grupos electronegativos unidos a ella. Generalmente, los alcoholes disueltos en agua no se disocian aún en pH básico, por lo cual se mantienen como estructuras electrostáticamente neutras, derivando en una gran estabilidad (Wade, 2006).

Tabla 5. Propiedades físico-químicas de los alcoholes

Nombre	Fórmula	Punto de ebullición (°C)	Solubilidad en agua (g/100 mL)	pKa	DL <sub>50</sub> oral (mg/kg)
metanol	CH <sub>3</sub> OH	65	miscible	15.5	5628
etanol	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH	78	miscible	15.9	7060
1-propanol	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	97	miscible	16.1	1870
2-propanol	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	82	miscible	17.1	5045
1-butanol	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> OH	118	9.10%	18	790
1-pentanol	(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> CH <sub>2</sub> OH	138.5	2.2%	18.5	200
2-metil-2-propanol	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> COH	83	miscible	18	----
ciclohexanol	C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> -OH	162	3.60%	18	2060
fenol	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -OH	181.7	9.30%	9.89	317

En general se sabe que los alcoholes provocan daños a la salud como alteraciones en el sistema nervioso central, irritaciones de las mucosas, si son inhalados, e irritación intestinal al ser ingeridos. En dosis muy altas pueden causar narcosis o incluso la muerte (ESST, 2010; HSBD, 2015). En la Tabla 5 se muestran las propiedades físico-químicas y la dosis oral letal 50 (DL<sub>50</sub>)<sup>3</sup> de algunos alcoholes.

El pentanol es un alcohol sumamente tóxico comparado a los de cadena alifática menor; sin embargo, se tiene muy poca información de los daños a la salud que éste y sus homólogos carbonados (alcohol isoamílico, neopentílico, terpentílico) provocan a los humanos y animales (ESST, 2010). Por otra parte, los alcoholes propílicos (*n*-propanol e isopropanol) al ser inhalados generan irritación del tracto respiratorio y deprimen el sistema nervioso central. Se sabe que el *n*-propanol es más tóxico que el isopropanol, este último se metaboliza en el organismo produciendo acetona, que a su vez es procesada por los riñones y los pulmones y posteriormente excretada (ESST, 2010). El metanol es el alcohol del que se tienen más registros en cuanto a su toxicidad, se han reportado problemas de salud debido a su ingestión directa; una intoxicación grave por metanol ataca de forma directa al nervio óptico causando ceguera, aunque también produce daño hepático crítico (ESST, 2010).

En cuanto a la problemática de descarga de estos compuestos a cuerpos de agua se ha reportado que los alcoholes son generalmente resistentes a la hidrólisis natural, su biodegradación en agua puede producirse entre 28 y 60 días en función del tamaño de la cadena alifática (número de átomos de carbono) y la posición del grupo hidroxilo en su estructura química (HSBD, 2015).

Debido a los daños a la salud humana y animal, y a la tardía biodegradabilidad de estos alcoholes residuales en agua, surge la motivación por diseñar y desarrollar nuevos procesos para su tratamiento y aprovechamiento.

### 3.5 Procesos de transformación y aprovechamiento de alcoholes

Los subproductos derivados de la destilación del mezcal son aproximadamente 14.6% de la producción total de esta bebida, es decir, cerca de 154,000 L anuales que contienen principalmente metanol y alcoholes superiores. Como ya se ha mencionado, estos subproductos pueden ser consumidos por la población o descargados a cuerpos de agua; sin embargo, no se cuenta con información disponible de la venta y consumo del mezcal de segunda (Vázquez, 2008; Montoya, 2015).

---

<sup>3</sup> DL<sub>50</sub>: Referido a la dosis de una sustancia que provoca la muerte del 50% de un grupo de individuos.

Existen diversos procesos de transformación de alcoholes que podrían dividirse en dos grupos: por un lado la oxidación química, que genera productos con valor agregado, e.g. aldehídos y cetonas. Por otra parte, su uso como sustratos en celdas de combustible permite producir energía a través de ellos. En la Tabla 6, se presentan las ventajas y desventajas de diversos procesos de transformación y aprovechamiento de alcoholes (Bianchini *et al.*, 2009; Marui *et al.*, 2014; Sheldon, 2015; Carballeira *et al.*, 2004; Zielnińska *et al.*, 2008).

Tabla 6. Procesos de degradación y aprovechamiento de alcoholes

Proceso	[Alcohol]	Productos finales	Eficiencia	Ventajas	Desventajas
Oxidación química	Difeniletanol ---	Benzofenona (cetona)	65-80%	Oxidación de alcoholes a ácidos carboxílicos. Fácil oxidación de alcoholes secundarios a cetonas.	Empleo de oxidantes agresivos.  Oxidación no selectiva
Oxidación biológica	Ciclohexanol 50 mmol	Ciclohexanona (cetona)	40%	Empleo de microorganismos	Oxidación no selectiva Inhibición del crecimiento microbiológico.
Celdas de combustible	Etanol 21.7 mmol	Ácido acético + energía	80%	Oxidación de alcoholes (80.64%) para producir energía eléctrica	Altos costos de inversión
Bioetanol	Etanol 15%	Energía + CO <sub>2</sub>	-----	Aumento del octanaje en la gasolina	Se pueden emitir aldehídos al medio ambiente. Los alcoholes se obtienen por transformación del almidón
Fotocatálisis	2-propanol [3 M]	Hidrógeno + CO <sub>2</sub>	100%	Mineralización completa de los alcoholes Producción de hidrógeno Empleo de luz solar	Uso de metales nobles

--- : Sin información disponible

De acuerdo con esta tabla, tanto la oxidación química como biológica convierten los alcoholes a cetonas, aldehídos o ácidos carboxílicos; sin embargo, en la oxidación química se emplean oxidantes agresivos como el ácido sulfúrico y catalizadores basados en vanadio, tungsteno y paladio, que son costosos. Este tipo de transformaciones no son selectivas, es decir, un alcohol primario se oxidará por completo para convertirse en un ácido carboxílico, sin la posibilidad de aislar el aldehído correspondiente (Marui *et al.*, 2014; Sheldon, 2015).

Por otra parte, la degradación de alcoholes por medio de celdas de combustible puede oxidar los sustratos para producir ácidos carboxílicos y además generar energía; sin embargo, esta tecnología no es 100% eficiente. En contraste con el resto de los procesos de degradación y transformación, la fotocatalisis permite mineralizar los alcoholes con una producción simultánea de hidrógeno, empleando luz solar como fuente de energía para activar este proceso (Zielnińska *et al.*, 2008; Bianchini *et al.*, 2009). La fotocatalisis se encuentra catalogada dentro de los

procesos de oxidación avanzada (POA), que han probado ser eficientes en la remoción de colorantes, compuestos tóxicos como los aldehídos, pesticidas e incluso algunos alcoholes (Zhang *et al.*, 2013).

### 3.6. Fotocatálisis

De acuerdo con la IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) la fotocatálisis se define como el cambio en la velocidad de una reacción química o su iniciación bajo la acción de rayos ultravioleta, visible o radiación infrarroja en presencia de una sustancia (el fotocatalizador) que absorbe luz y que está implicada en la transformación química de los participantes de la reacción (IUPAC, 2015).

La fotocatálisis puede dividirse en dos grupos:

-Fotocatálisis homogénea, en la cual los contaminantes a degradar y el catalizador se encuentran en la misma fase.

-Fotocatálisis heterogénea, en la que los contaminantes o substratos están contenidos en una fase diferente al catalizador.

La fotocatálisis heterogénea ha ganado aceptación como una alternativa viable a las tecnologías tradicionales de descontaminación físicas, químicas y biológicas, debido a que es un proceso amigable con el medio ambiente, que elimina de forma parcial o total los contaminantes, y además permite reducir considerablemente la toxicidad de los efluentes (Gaya, 2014; Chen *et al.*, 2010).

El proceso de fotocatálisis se lleva a cabo en tres pasos fundamentales (Figura 7): 1) el primer paso consiste en la absorción de fotones con energía mayor o igual a la banda prohibida del semiconductor, al incidir un haz de luz en la banda de valencia del material se generan los pares electrón ( $e^-$ )- hueco ( $h^+$ ) en el bulto del semiconductor; 2) la separación de cargas es seguida por la migración de las especies fotogeneradas en las partículas del semiconductor, y por último, 3) en la superficie del material se llevan a cabo reacciones químicas del tipo redox (óxido-reducción) por las especies adsorbidas en la superficie del semiconductor; si no existe una eficiente separación de ( $e^-h^+$ ) se pueden recombinar, para evitar la recombinación del par  $e^-h^+$  se depositan generalmente nanopartículas que actúen como agentes antena que permitan mantener los electrones en la superficie para que interactúen con los compuestos adsorbidos en el material (Abe, 2010; Paoustura *et al.*, 2006)

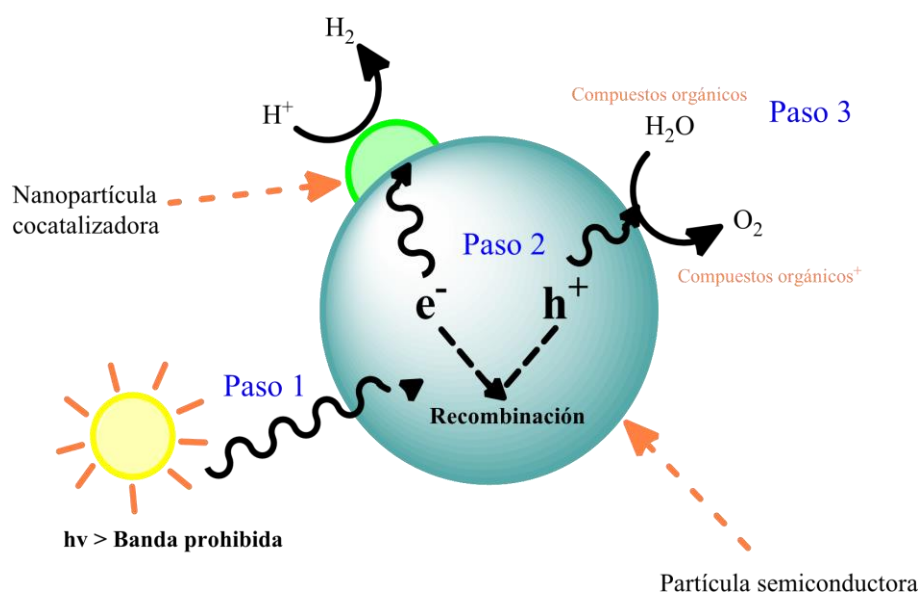


Figura 7. Ilustración esquemática de la fotocatalisis heterogénea (Abe, 2010)

En el proceso de fotocatalisis heterogénea existen tres componentes que tienen un papel crítico, estos son: el material semiconductor, el agente de sacrificio o contaminante y la fuente de irradiación.

### 3.6.1. Factores de influencia en la fotocatalisis heterogénea

Un gran número de parámetros influyen en el proceso de fotocatalisis tanto cualitativa como cuantitativamente y resultan relevantes en la eficiencia global del proceso. En la Figura 8 se muestra un esquema de los factores de influencia en la fotocatalisis y a continuación, se mencionan los más importantes (Kaneco y Okura, 2002).



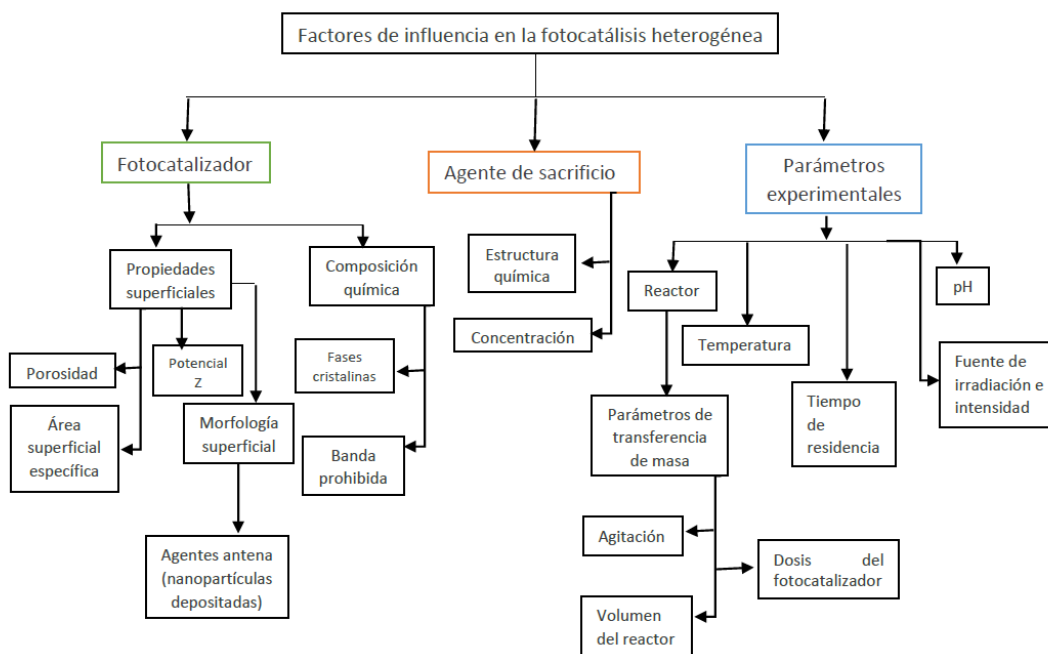


Figura 8. Esquema de los factores de influencia en fotocátalisis heterogénea

### *Características y cantidad del fotocatalizador*

En general, son propiedades deseables para un catalizador estar contenido en partículas esféricas, mantener un tamaño de partícula uniforme y no manifestar porosidad interna. En reacciones fotocatalíticas es imprescindible que el fotocatalizador presente una gran resistencia a la fotocorrosión; sin embargo, en un gran número de semiconductores, también, se considera que una mayor actividad catalítica será determinada por la capacidad a absorber una alta cantidad de energía radiante, ya que entonces podría generar un considerable número de pares  $e^-/h^+$ . Por supuesto, las fases cristalinas del material determinarán la facilidad con la que estos pares no se recombinen.

Cuanto mayor sea la cantidad del catalizador, en principio, mayor será la eficiencia obtenida; sin embargo, debe considerarse que una alta dosis puede producir una gran turbidez y, por lo tanto, dificultar la difusión de la luz radiante empleada. Es crítico determinar la dosis óptima de catalizador para el sistema de reacción en estudio, que puede ser delimitada con base en la geometría del reactor, las condiciones experimentales, la intensidad de radiación y las características del fotocatalizador.

### *Adición de compuestos al medio de reacción para la producción de hidrógeno*

Determinadas sustancias pueden incidir de forma importante en la eficacia del proceso fotocatalítico, ya sea inhibiendo o acelerando la velocidad de producción de  $H_2$ . Los donadores de electrones (agentes de sacrificio o aceptores de huecos) son un ejemplo de dichos aditivos, su presencia previene la recombinación de los pares  $e^-$

$/h^+$ , aumentando así la capacidad de producción de hidrógeno. Estos compuestos pueden ser de naturaleza inorgánica u orgánica.

#### *Longitud de onda e intensidad de la radiación*

La radiación utilizada para el proceso de fotocatalisis debe cumplir una serie de requisitos en relación con el medio y el fotocatalizador empleados. Entre estos, el principal requisito es que la longitud de onda de la luz utilizada debe corresponder con la longitud de onda que es absorbida por el fotocatalizador (banda prohibida) para promover que los electrones migren de la banda de valencia a la banda de conducción, y así generar los pares  $e^-/h^+$ .

En este sentido, las fuentes de irradiación empleadas en fotocatalisis son lámparas UV y lámparas que simulan el espectro solar y en trabajos ya aplicados emplean la radiación solar directa. En la Figura 9 se muestra el espectro de radiación solar, que incluye a la radiación ultravioleta, visible e infrarroja. Solo el 5% es radiación UV y la mayor intensidad está asociada a la radiación visible, por lo cual es importante considerar semiconductores que sean activos bajo la acción de la luz visible.

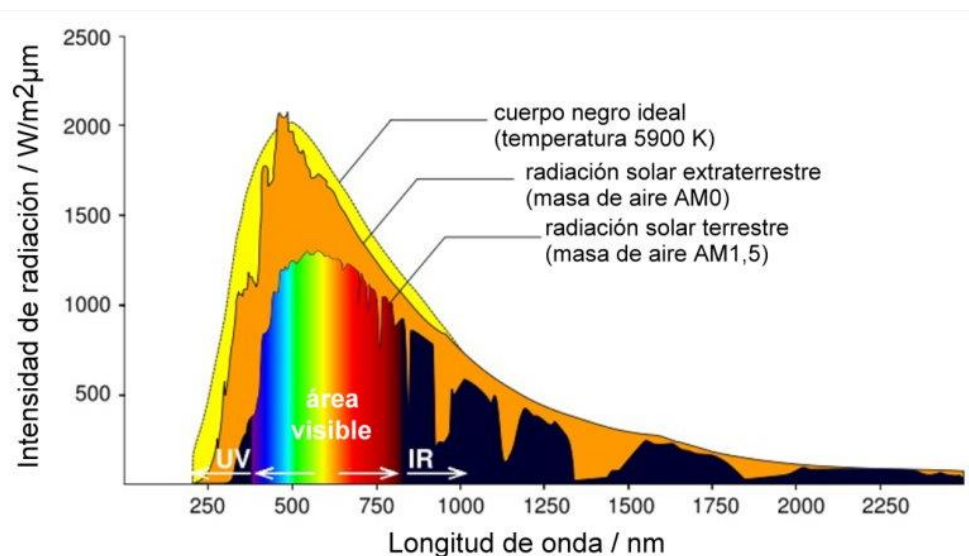


Figura 9. Espectro de radiación solar (nasa.gov)

#### *pH*

El pH afecta las propiedades superficiales del fotocatalizador, en específico al potencial Z. Por ejemplo, el pH puede influir en la producción de radicales hidroxilo ( $\bullet OH$ ), según el medio, la composición del fotocatalizador y del agente de sacrificio, lo que puede generar variaciones en el potencial Z y en términos generales modificará la eficiencia de la fotocatalisis.

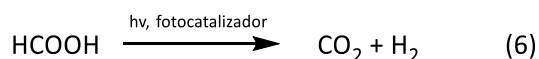
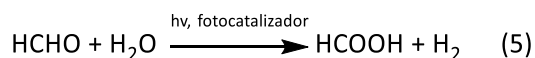
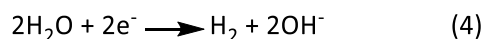
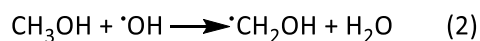
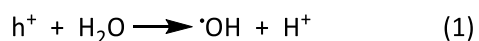
Debido a que son diversos factores los que tienen influencia sobre el proceso fotocatalítico es necesario evaluarlos en las reacciones de degradación y/o producción de hidrógeno.

### 3.7. Degradación de compuestos orgánicos y producción simultánea de hidrógeno por fotocatalisis heterogénea

En los sistemas fotocatalíticos, los compuestos orgánicos son oxidados al reaccionar con los huecos fotogenerados, mientras que los electrones actúan durante la formación del gas hidrógeno, así se puede construir un sistema bifuncional, que por una parte degrade compuestos orgánicos que actúan como donadores de electrones, y por otro lado, lleve a cabo la producción simultánea de hidrógeno (Chen *et al.*, 2010; Daskalaki, 2009).

Diversos autores han empleado como donadores de electrones compuestos orgánicos simples como alcoholes (metanol, etanol, isopropanol, glicerol, etc.), ácidos carboxílicos (ácido fórmico, ácido acético, ácido láctico, etc.), aldehídos (formaldehído, acetaldehído, etc.) y algunos azúcares (glucosa, lactosa, etc.), incluso contaminantes más complejos como azocompuestos, hidracinas, ácido diclorofenoxiacético, clorofenoles, EDTA (ácido etilendiaminotetraacético) y aldrín (pesticida comercial) han sido usados como sustratos en procesos fotocatalíticos (Chen *et al.*, 2010; Wei *et al.*, 2009; Huang *et al.*, 2009; Zielińska *et al.*, 2009; Pastoura, 2006 Zielińska *et al.*, 2012).

En relación con los alcoholes, el donador de electrones más empleado en la producción de hidrógeno es el metanol; las ecuaciones 1 al 6 ilustran las principales reacciones del proceso de degradación y producción simultánea de hidrógeno a partir de este alcohol (Chen *et al.*, 2010; Zielińska *et al.*, 2009).



La reacción (1) esquematiza la separación del par electrón-hueco ( $e^-h^+$ ) del material semiconductor cuando un haz de luz (fotones) tiene contacto con la superficie del fotocatalizador. Un hueco reacciona con una molécula de agua y produce un radical hidroxilo capaz de reaccionar con una molécula de metanol (2), éste genera un radical metoxilo que al ser inestable se transforma en formaldehído (3), que es subsecuentemente susceptible al ataque de huecos que generan radicales y lo transforman en ácido fórmico (5), que finalmente es mineralizado (6) (Chen *et al.*, 2010). De forma simultánea la molécula de hidrógeno se produce por la degradación del alcohol, pero también por la ruptura de las moléculas de agua (4) y (6).

De acuerdo con lo antes descrito, si la mineralización total no se alcanza durante la fotocatalisis, existe entonces la posibilidad de producir diversos subproductos como aldehídos y ácidos carboxílicos.

### 3.7.1 Fotocatalizadores

La mayoría de los procesos de fotocatalisis emplean como catalizador  $TiO_2$  en una de sus fases cristalinas, denominada anatasa; esta tiene ventajas con respecto a otras fases del material, como rutilo y brookita. Entre estas ventajas destacan: 1) gran área superficial ( $150-300\text{-m}^2/\text{g}$ ), 2) una amplia banda prohibida, 3) una muy baja o nula oxidación anódica y 4) un bajo costo debido a su gran abundancia, todas estas propiedades repercuten en una mayor capacidad de fotoadsorción de especies químicas y una lenta recombinación de pares electrón-hueco (Brus, 1984; O'Neil, 1990; Patra *et al.*, 2013); sin embargo, aún con estas ventajas, se requiere depositar algún metal noble (como platino) en la superficie  $TiO_2$  para reducir la recombinación  $e^-/h^+$ , creando un sumidero de electrones para promover la formación de  $H_2$ , este efecto se denomina antena. Por supuesto, el uso de esta clase de metales como aditivos mejora las propiedades fotocatalíticas pero aumenta el costo del material., en este sentido, diversos autores han buscado alternativas que sean económicas, de fácil adquisición y manejo (Hernández, 2013; Gaya, 2014).

Entre los semiconductores más empleados para degradar compuestos orgánicos, manteniendo una producción simultánea de hidrógeno, se encuentran los óxidos de Ni, Fe, Cu, Mn, Cr, Co, Cu y Zn. De acuerdo con un estudio realizado por Wu *et al.* (2004), al dopar  $TiO_2$  con metales como Cu y Fe mostraron que es posible oxidar ácido acético de forma más efectiva que la observada con el catalizador análogo preparado con Ni.

En este sentido, diversos grupos de investigación han empleado óxidos de hierro debido a su abundancia y fácil obtención en el laboratorio, su uso ha sido destacado en procesos de degradación de sustratos orgánicos, producción de hidrógeno, y en procesos simultáneos. En la Tabla 7 se muestran los diferentes tipos de óxidos de hierro empleados en fotocatalisis heterogénea y su uso.

Tabla 7. Óxidos de hierro empleados para procesos fotocatalíticos

Fase cristalina principal	Banda prohibida (eV)	pH <sub>ZPC</sub>	Uso fotocatalítico	Referencias
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (hematita)	2.2	8.6	Degradación y H <sub>2</sub>	Xia y Yin, 2013. Cheng <i>et al.</i> , 2014.
FeO (wüstita)	2.4	8.0	Degradación y H <sub>2</sub>	Caspary <i>et al.</i> , 2012. Nezamzadeh <i>et al.</i> , 2015.
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (magnetita)	0.1	6.5	Degradación	Chen <i>et al.</i> , 2013. Feng <i>et al.</i> , 2014.
FeOOH (oxihidróxido de hierro)	2.6	9.7	Degradación	Zhao <i>et al.</i> , 2010. Gao <i>et al.</i> , 2014.
FeTiO <sub>3</sub> (ilmenita)	2.8	6.3	Degradación y H <sub>2</sub>	Tabla, 2014.
CaFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (calcioferrita)	1.9	----	H <sub>2</sub>	Cao <i>et al.</i> , 2011. Dom <i>et al.</i> , 2011.
MgFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (magnesioferrita)	2.18	----	Degradación	Dom <i>et al.</i> , 2011.

---- : Sin información disponible, H<sub>2</sub>: Producción de hidrógeno

En los últimos años se han buscado materiales alternativos e incluso materiales clasificados como residuos o subproductos industriales para darles un uso como fotocatalizadores, basándose en sus propiedades fisicoquímicas y ópticas. Un ejemplo de ello es la utilización de escorias metalúrgicas que son un subproducto proveniente de la fundición de metales, ya que éstas contienen una alta cantidad de elementos metálicos, entre ellos hierro, aluminio, calcio, magnesio, cobre e incluso titanio. Las escorias metalúrgicas han sido empleadas para la degradación de compuestos orgánicos como colorantes, e. g. rojo Congo, obteniendo eficiencias cercanas a 90% (Zhang *et al.*, 2013).

### 3.8. Escoria metalúrgica de la industria del cobre

En términos generales, una escoria metalúrgica es un subproducto que se obtiene durante la reducción de metales, que flota en la superficie del metal líquido y está formada principalmente por una combinación de óxidos, fundentes, carga metálica, ceniza y revestimiento del horno (CANACERO, 2005). Los compuestos en las escorias son principalmente silicatos, caliza, óxidos de hierro, magnesio y aluminio. Las escorias pueden resultar de un amplio espectro de fuentes, entre ellas, de la fundición del hierro, cobre, níquel, plata, cromo, acero y otros metales.

Las escorias metalúrgicas de la industria del cobre pueden ser una opción viable a los costosos fotocatalizadores comerciales y a los materiales sintetizados en laboratorio, sobre todo considerando que nuestro país es el décimo productor de cobre a nivel mundial (*US Geological Survey*, 2018). En este sentido la escoria metalúrgica de cobre es un material que se genera en grandes volúmenes en nuestro país, se calcula que por cada tonelada de cobre producido se generan cerca de 2.2 a 3 ton de escoria, y al realizar una estimación para el año 2014 se podrían haber generado 117 mil toneladas en México de este residuo (INEGI, 2015; Zazoua *et al.*, 2014; Biswas y Satapathy, 2010; Zhang *et al.*, 2015).

En términos de su composición, las escorias de cobre contienen altas proporciones de hierro (40–50%) y silicio, en cantidades similares a las encontradas en escorias generadas por otros países (Rozendaal *et al.*, 2013; Alter, 2005, Nadirov *et al.*, 2013; Kim *et al.*, 2013; Lei *et al.*, 2012; Gorai *et al.*, 2003). Adicionalmente, las escorias metalúrgicas se componen por metales en contenido traza, que potencialmente podrían producir un efecto activo en la fotocatalisis, algunos de estos metales son: cobre (0.11–1.5%), níquel (0.001–0.06%), zinc (~1.4%), bismuto e incluso cromo (Rozendaal *et al.*, 2013; Alter, 2005, Nadirov *et al.*, 2013; Kim *et al.*, 2013; Lei *et al.*, 2012; Gorai *et al.*, 2003; Solís, 2014).

Tabla 8. Composición elemental de las escorias metalúrgicas de la industria del cobre (% peso).

Procedencia de la escoria de cobre	%Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%SiO <sub>2</sub>	%MgO	%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%MnO	%TiO <sub>2</sub>	%CaO
México	54.9	24.3	0.4	4.7	0.049	0.3	0.5
India	43	32	0.8	2	0	0	1.5
Singapur	38	13.8	0.8	2.8	0	0	5.2
China	54.3	34.8	3.6	3.8	0.036	0.2	1.6
Kazajstán	36.4	15.3	0.2	0.7	---	---	2.9
Corea	51.1	34.5	1.2	4.1	---	---	3.4
Sudáfrica	29.8	49.6	6.3	6.0	0.009	1.2	2.7
E.U.A, Chile y Canadá	40.0	35	2.0	3.5	---	---	3.0

--- : Sin información disponible

La composición mineralógica de las escorias está dada por los elementos que se encuentran en mayor cantidad, en ese caso hierro, silicio, oxígeno, magnesio y cobre. En la mayoría de las publicaciones se reporta la fayalita (FeSiO<sub>4</sub>) como la fase que se encuentra en mayor proporción, seguida de la magnetita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), la magnesioferrita (MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>), maghemita ( $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) y solo en una publicación se reporta el sulfuro de cobre (Cu<sub>2</sub>S) (Rozendaal *et al.*, 2013; Alter, 2005, Nadirov *et al.*, 2013; Kim *et al.*, 2013; Lei *et al.*, 2012; Gorai *et al.*, 2003; Mercado, 2013).

El grupo de investigación de la Dra. Rosa María Ramírez ha empleado las escorias metalúrgicas de la industria del cobre en procesos de oxidación avanzada, por ejemplo, en un proceso Fenton para inactivar huevos de *Ascaris*

*summ* (Solís *et al.*, 2014) y como fotocatalizador en para la degradación de compuestos orgánicos (Huanosta *et al.*, 2013).

En un trabajo reciente realizado por García (2015), la escoria metalúrgica de cobre (sin tratamiento) fue empleada para la degradación de ácido acético (1% vol.) con una producción simultánea de hidrógeno empleando luz UV. El mejor resultado se obtuvo al emplear una dosis de escoria de 1g/L en 8 horas de reacción, la producción aproximada de H<sub>2</sub> fue de 6.87 μmol y 12% de degradación del ácido acético, derivado de ese trabajo se propuso realizar tratamientos a estas escorias para aumentar sus propiedades fotocatalíticas.

### 3.9. Transformación de la escoria metalúrgica

Como se mencionó en los párrafos anteriores, la escoria metalúrgica contiene diferentes elementos y fases mineralógicas que pueden ser modificadas para mejorar el proceso de fotocatálisis. Los procesos que han sido aplicados a las escorias para mejorar su actividad fotocatalítica son de tipo químico, térmico y físico. En la Tabla 9 se muestran algunos tratamientos que han sido aplicados a las escorias metalúrgicas para mejorar su desempeño fotocatalítico, es decir, incrementar la adsorción y degradación de contaminantes.

Tabla 9. Tratamientos aplicados a escorias metalúrgicas.

Tratamiento	Proceso	Resultado del tratamiento aplicado en las propiedades de las escorias	Uso de la escoria tratada	Referencias
Químico	Tratamiento hidrotermal	Eliminación de SiO <sub>2</sub> y CaO de la matriz y formación de la fases cristalinas anatasa y hematita en la escoria	Degradación de 2,4-clorofenol	Liu <i>et al.</i> , 2011
	Activación alcalina	Formación de una fase cristalina con calcio y aluminio; además de mejoramiento de la cristalinidad del material	Producción de H <sub>2</sub>	Zhang y Chai, 2014
	Activación química y depósito de compositos en la superficie	Formación de nuevos materiales: geopolímeros o escorias cristalinas realizados por tratamiento químico, a los cuales les adicionan compositos en la superficie como óxidos de metales	Producción de H <sub>2</sub>	Zhang <i>et al.</i> , 2017-2019 Kang <i>et al.</i> , 2017
Térmico	Reducción	Transformación de la fase cristalina hematita a hierro metálico	Degradación de colorantes	Amorim <i>et al.</i> , 2012

	Calcinación	Transformación de la fase cristalina fayalita a hematita	Degradación de NO <sub>x</sub>	Sugrañez et al., 2013
Físico	Molienda mecánica	Cambio superficial del material, disminución del tamaño de partícula y aumento del área superficial específica	Producción de H <sub>2</sub>	García, 2015

Como se puede observar en la Tabla 9, los tratamientos térmicos y químicos de la escoria metalúrgica tienen como principal objetivo transformar las fases cristalinas y eliminar ciertos elementos en el material, mientras que los tratamientos físicos pueden modificar las propiedades superficiales de la escoria.

Entre los trabajos revisados destaca Sugrañez et al. (2013) que indica el empleo de un subproducto de la industria de la fundición de metales, con características muy similares a la escoria metalúrgica de cobre. Los autores colocaron el material en una mufla para que se calcinara en presencia de aire hasta 600 °C para transformar la fase fayalita a hematita, el material obtenido fue empleado en la degradación de NO<sub>x</sub> por fotocatalisis. Por su parte, García (2015) realizó una molienda mecánica de la escoria de cobre, produciendo una disminución en el tamaño de partícula del fotocatalizador lo que aumentó el proceso fotocatalítico en la producción de hidrógeno.

Otro tratamiento aunado a las transformaciones químicas son el depósito de metales o composites en la superficie de las escorias, sin embargo existe nula información del depósito metálico de nanopartículas sobre escorias (en materiales sin previo tratamiento químico o físico). Mientras que abundan trabajos de depósitos metálicos sobre TiO<sub>2</sub> y otros semiconductores como CdS. Se sabe que las nanopartículas metálicas son idóneas para ser empleadas en fotocatalisis, electroquímica e incluso en electrónica debido a que mejoran el flujo de electrones en el material. Cuando se aplica en fotocatalisis, los metales depositados en estados de oxidación cero actúan como “antenas” siendo un sumidero de electrones que evita la recombinación de electrones y huecos, así los electrones se encuentran disponibles en la superficie para una mayor generación de hidrógeno (Patsoura *et al.*, 2007).

En cuanto a compuestos o especies depositados en la superficie del material, como óxidos metálicos, se emplean para mantener a los electrones en estados de energía más altos y esto permita alcanzar el potencial redox de producción de hidrógeno, es decir, se adicionan nuevas bandas de conducción y se obtienen materiales tipo composito (Abe *et al.*, 2013).

En la Figura 10 se muestran dos representaciones del proceso de fotocatalisis para la producción de hidrógeno. El sistema convencional es el previamente descrito por los depósitos metálicos y también se lleva a cabo en



fotocatalizadores comunes. El segundo sistema ejemplifica un compuesto, donde los electrones suben de nivel energético al moverse en las bandas de los semiconductores.

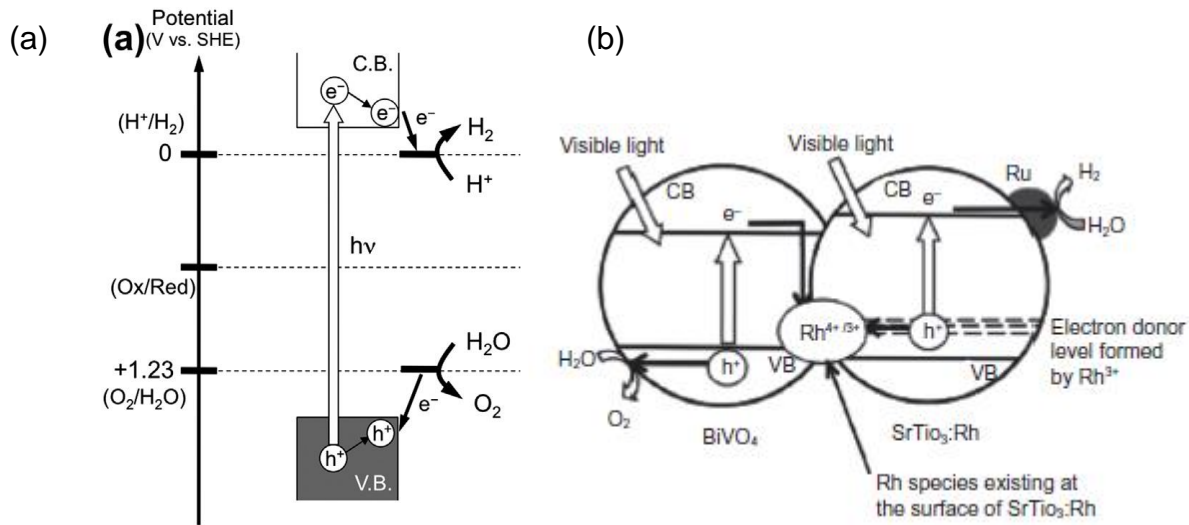
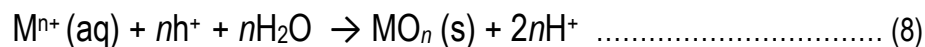
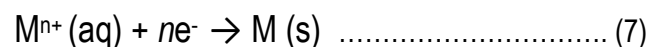


Figura 10. Esquema de bandas de sistemas de producción de hidrógeno, a) sistema convencional de un paso (Abe et al., 2013) y b) Sistema tipo compuesto (Wu, 2015)

Existen varios métodos para depositar nanopartículas o materiales sobre superficies de un semiconductor, tales son electrodeposición, desgaste mecánico, depósito-impregnación, procesos térmicos, fotodepósito, entre otros. El fotodepósito es una técnica de gran interés debido a que es de fácil manejo y económica. La cual se describe debido a su interés en este trabajo.

### Fotodepósito

La iluminación de una suspensión de partículas semiconductoras en una fase acuosa con una disolución de una sal metálica a menudo da como resultado el depósito de nanopartículas de metal (u óxido) en la superficie del semiconductor: este fenómeno es generalmente conocido como fotodepósito (Wenderich y Guido, 2016). Este método está basado en la reducción del metal con luz inducida, la reacción 7 muestra el proceso fotodepósito reductivo donde M es el metal. En contraparte, el fotodepósito oxidativo consiste en formar un depósito de nanopartículas de óxido metálico (reacción 8).



Para permitir el fotodepósito, el potencial redox de los metales (u óxidos) a depositar debe ser favorable a las posiciones de las bandas de energía del semiconductor; es decir, la banda de conducción (escala E vs NHE) debe ser más negativa que el potencial de reducción de metales, y la banda de valencia debe ser más positiva que el potencial de oxidación de la especie (Wenderich y Guido, 2016). La Figura 11 ilustra los esquemas de redox y de bandas implicados en el fotodepósito. También durante la reacción, la energía del fotón de la luz incidente necesita superar la energía de banda prohibida para realizar la separación del par electrón-hueco en el semiconductor. Además, la separación eficiente de cargas y la migración de estas debe de efectuarse adecuadamente. Por último, el semiconductor necesita tener suficientes sitios activos para que el fotodepósito se efectúe en la superficie.

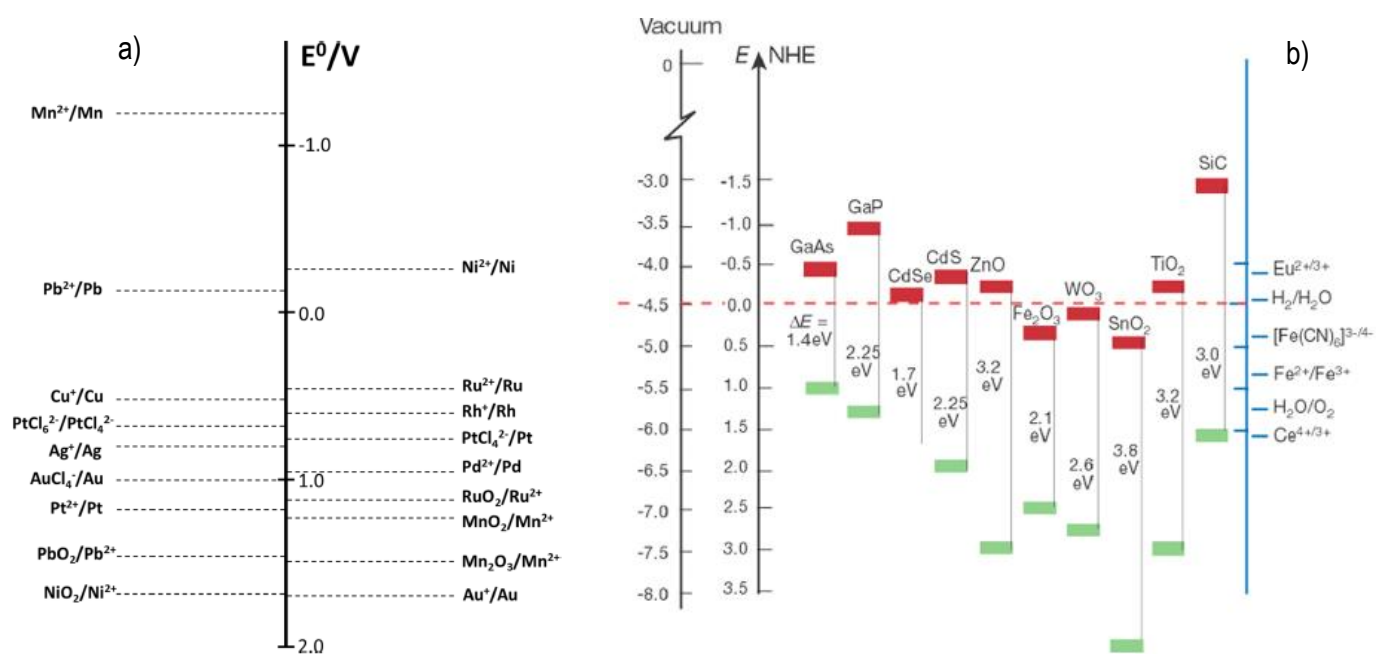


Figura 11. Esquemas implicados en el fotodepósito. a) Esquema de potenciales redox de diversas especies metálicas y óxidos metálicos en disolución y b) Esquema de bandas de semiconductores ampliamente empleados en la fotocatalisis (Grätzel *et al.*, 2001; Lide, 2006)

En la Figura 12, se muestran los procesos que se llevan a cabo en una reacción de fotodepósito; un catión metálico se reduce en la superficie del fotocatalizador ( $k_1$ ), mientras que los protones se reducen para formar hidrógeno ( $k_2$ ). Generalmente se utiliza un reactivo de sacrificio (D) para reaccionar con los huecos para evitar recombinación de especies  $e^-/h^+$  y de esta forma optimizar la reducción metálica. De hecho, el proceso de fotodepósito puede mantenerse operando durante la producción de hidrógeno (Wenderich y Mul, 2016).

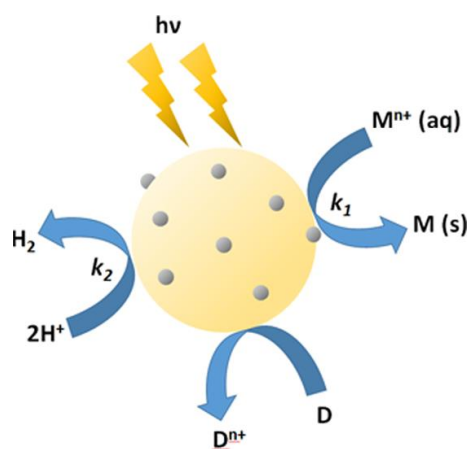


Figura 12. Esquema de reacciones que ocurren durante la fotodeposición in situ (Wenderich y Mul, 2016)

## 4. Metodología

Para alcanzar los objetivos de este trabajo de tesis, la metodología experimental se dividió en siete secciones:

1. Muestreo y caracterización de las fracciones (*cabezas* y *colas*) de la destilación del mezcal.
2. Realización de tratamientos físicos, térmicos y de modificación superficial de las escorias metalúrgicas de la industria del cobre y su caracterización.
3. Realización de pruebas exploratorias de degradación fotocatalítica con una producción simultánea de hidrógeno, empleando escoria metalúrgica con tratamientos y sin tratamiento.
4. Determinación de la eficiencia cuántica del sistema experimental.
5. Análisis cinético de la degradación de alcoholes y producción de hidrógeno con el mejor fotocatalizador.
6. Determinación de los ciclos de uso del mejor catalizador

En este trabajo además se realizaron dos actividades teóricas: la propuesta de un mecanismo de reacción para la degradación fotocatalítica con una producción simultánea de hidrógeno empleando escoria metalúrgica y un análisis de costos de la producción de hidrógeno.

### 4.1. Materiales y reactivos

#### 4.1.1. Escoria de cobre como fotocatalizador

La escoria metalúrgica de cobre empleada como fotocatalizador es procedente de una empresa minero-metalúrgica del estado de Sonora. El tamaño original de partícula de la escoria se redujo por medio de un molino de bolas y se tamizó el sólido obtenido. Se realizó una reducción del tamaño de partícula hasta un tamaño menor a 37  $\mu\text{m}$ .

Los reactivos empleados en las pruebas fotocatalíticas son grado reactivo, de forma general los alcoholes son marca Meyer, exceptuando al metanol de la marca J. T. Baker. El agua empleada es agua tipo II (agua destilada).

El vidrio conductor (ITO) se adquirió en Sigma-Aldrich con propiedades conductoras de 15-25  $\Omega$ /sq.

#### 4.1.2. Sistema fotocatalítico

Es un fotoreactor de borosilicato de 600 mL (Parr Instrument 5103), el cual está equipado con agitación mecánica y ensamblado en línea a un cromatógrafo de gases para la cuantificación de hidrógeno. El cromatógrafo de gases utilizado, marca Shimadzu GC-2014, está equipado con un detector de conductividad térmica (TCD), cuenta con dos columnas empacadas para la separación de los gases: HayeSep T 80/100 y MS-5Å. El sistema consta también de tres lámparas de alta presión Hg (Mercurio 254 nm) colocadas en una distribución simétrica con las cuales se ilumina de forma externa el reactor las cuales están colocadas a 13 cm del reactor y una lámpara de simulación solar de 300 W, marca Newport, colocada de igual forma al exterior del reactor a una distancia aproximada de 30 cm, ver Figura 13.

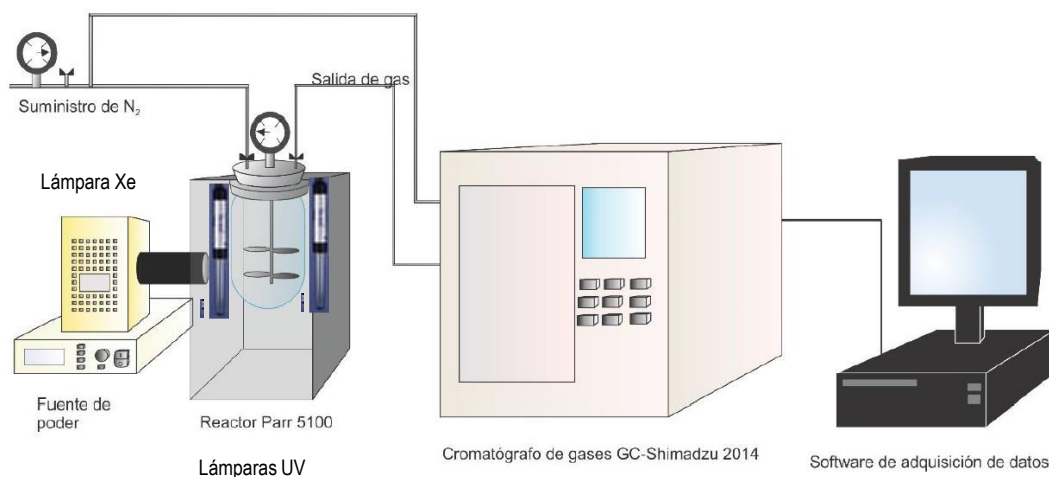


Figura 13. Diagrama del sistema fotocatalítico experimental del IINGEN-UNAM (Avella, 2018)

#### 4.2. Muestreo y caracterización de los subproductos de la destilación del mezcal

Se realizó un muestreo de las *cabezas* y *colas* de la destilación del mezcal en tres empresas mescaleras localizadas en la carretera internacional Km 49 al 50, en Santiago Matatlán municipio de Tlacolula en el estado de Oaxaca, México.

La toma de muestra de los subproductos del mezcal se realizó con base en una adaptación de las NMX-AA-003-1980 aguas residuales-muestreo, debido a que no existe alguna norma para muestreo de subproductos del mezcal. Se colectaron 100 mL de la muestra en frascos ámbar. La fracción de

las *cabezas* se colectaron después de la segunda destilación a la salida del condensador, mientras que las *colas* se tomaron del remanente del alambique.

Las muestras fueron cubiertas con papel aluminio después de la recolección para evitar su exposición a la luz y se guardaron a una temperatura de 4-10 °C.

El análisis de alcoholes se realizó en un cromatógrafo de gases masas (CG-MS ISQ) de la marca Thermo Fisher Scientific que cuenta con automuestreador de líquidos y un inyector de división de flujo (split/splitless). La columna capilar empleada fue una TraceGold TG-WAX MS A (Thermo Fisher Scientific, 60 m x 0.25mm x 0.25µm). El software empleado fue Xcalibur (Thermo Fisher Scientific). El análisis se realizó empleando una rampa de temperatura en el horno, que inició en 40 °C, la cual se mantuvo por 5 minutos, posteriormente la temperatura se incrementó a una tasa de 10 °C/min hasta alcanzar un valor final de 200°C que se conservó durante 5 minutos. El gas acarreador fue helio a un flujo de 1 mL/min, la temperatura del inyector fue de 210°C, la temperatura del detector fue de 220°C, el volumen de la muestra inyectado automáticamente fue de 1 µL, a una división de flujo (Split) de 1:20. Para la preparación de la muestra se empleó el método descrito por Medina Valtierra (2008).

#### 4.3. Tratamiento físico (molienda mecánica), térmicos y de modificación superficial de la escoria

Como se muestra en los antecedentes diversos tipos de tratamientos han sido aplicados a las escorias para mejorar sus propiedades fisicoquímicas y ópticas, para ser empleados como fotocatalizador en diversos procesos de oxidación avanzada, en este trabajo se proponen tres tratamientos:

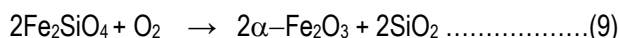
##### 4.3.1. Tratamiento físico (molienda mecánica)

El tratamiento físico de la escoria de cobre consistió en reducir el tamaño de partícula de este material por medio de un molino planetario de bolas (SFM-1 Desktop de la marca MTI) con jarras de alúmina. Se emplearon dos tipos de bolas para la molienda: las primeras fueron de zirconia ( $ZrO_2$ ) de tamaños de diámetro que oscilaron desde 19.5 mm hasta 10 mm, y las segundas bolas empleadas fueron de acero denominadas para este trabajo como **Fe** de 20 mm de diámetro. La relación másica de las bolas y el material fue 5:1, es decir, se colocaron 100 g de bolas por cada 20 g de escoria metalúrgica, a una velocidad de molienda de 500 rpm y se tomaron muestras a 0.5 h, 1 h, 2.5 h y 5 h.

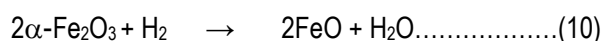
##### 4.3.2. Tratamientos térmicos

La transformación térmica de la fase principal de hierro (fayalita) de las escorias a wüstita (fase que permite la producción de hidrógeno a través de la degradación fotocatalítica de agentes de sacrificio) debido a que presenta valores adecuados de la banda de conducción, se llevó a cabo en dos partes;

la primera se realizó para modificar a la fase fayalita ( $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ ) en hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), considerando las condiciones de oxidación reportadas por Sugrañez *et al.* (2012), y además se realizó un análisis termogravimétrico (TGA), con base en el cual se determinó la temperatura de calcinación fue de  $800^\circ\text{C}$  (Reacción 9).



La segunda parte de la transformación térmica consistió en modificar la fase hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) en wüstita ( $\text{FeO}$ ) (reacción 10). Revisando las condiciones experimentales de diversos autores que han realizado esta transformación, se determinó que la mayoría emplea como gas reductor hidrógeno al 5% en nitrógeno (5%  $\text{H}_2/\text{N}_2$ ) y las temperaturas utilizadas varían de  $500$  a  $600^\circ\text{C}$  (Gyurov *et al.*, 2014; Zieliński *et al.*, 2010; Pineau *et al.*, 2006); en este trabajo se realizó un estudio de reducción a temperatura programada (TPR), con el cual se determinó que la reducción se debía realizar a  $600^\circ\text{C}$  empleando un flujo de  $50$  mL/min de hidrógeno.



#### 4.3.3. Tratamientos de modificación superficial por fotodepósito de metales

Esta parte del trabajo de tesis se realizó en la estancia académica en la Universidad de la Columbia Británica (UBC), Canadá. En la síntesis de los depósitos metálicos se emplearon al 1% en peso tres metales Ag, Ni y Pt, por cada gramo de escoria. En general para las fotoreacciones metálicas o de depósito de las escorias-metales evaluados se preparó una disolución del metal a fotodepositar en etanol al 10% y se le adicionó la cantidad de escoria en la cual se realizó el depósito (99% escoria). Posteriormente, la mezcla se agitó de forma magnética en la obscuridad y se le hizo burbujear una corriente de gas nitrógeno por al menos cuatro horas.

#### 4. 4. Caracterización de fotocatalizadores

La caracterización de los fotocatalizadores empleados se realizó por diversas técnicas fisicoquímicas, ópticas y electroquímicas, que se presentan en la Tabla 10 que indica el nombre de la técnica, el análisis realizado y el equipo empleado. Estas técnicas y sus principios se describen en el Anexo C.

Tabla 10. Técnicas empleadas en la caracterización de los materiales

Análisis	Técnica	Equipo o software
Composición química	Fluorescencia de Rayos-X (FRX)	Rigaku-Primus II (I.Geología)
Fases cristalinas	Difracción de rayos-X	Bruker D8 advance
Volumen de poro	Adsorción física de nitrógeno	Belsorp mini
Área específica superficial		
Diámetro de poro		
Textural y superficial	Microscopía: MEB-TEM	SEM-JEOL 7600/FE-TEM JEOL 2010
Tamaño de partícula	Microscopía (MEB)	Image J
Propiedades ópticas (Banda prohibida)	Espectroscopía UV-Vis	Varian Cary 500 (UNICAT)
Potencial de banda plana (Mott-Schottky)	Espectroscopía de Impedancia (Capacitancia de películas delgadas)	EG&G PAR modelo 283 potenciostato/galvanostato (UAM-I)
Potencial a circuito abierto	Cronopotenciometría fotoelectroquímica de circuito abierto	Potenciostato BAS-Epsilon (UAM -I)

La composición química de los fotocatalizadores empleados en este trabajo se determinó por la técnica de fluorescencia de Rayos-X (XRF, por sus siglas en inglés). Las muestras fueron molidas hasta pasar la malla 200. Para la fusión se utilizó 90% de TBL (terbutil litio) y 10% de muestra en polvo. Para el prensado de los polvos se usaron 5.6 g de muestra y 1g de cera-C micropolvo.

Las fases cristalinas fueron identificadas por difracción de Rayos-X (DRX). Las intensidades fueron obtenidas en  $2\theta$  con rangos entre  $10-70^\circ$ , con un paso de  $0.017^\circ$  y un tiempo de medición de 10 s por punto, empleando una fuente de rayos X de cobre  $\lambda=1.5406 \text{ \AA}$ .

La morfología de los fotocatalizadores fue determinada por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) a diferentes aumentos de 200 a 1000x y la composición superficial se obtuvo por espectroscopía de energía dispersiva (EDS, por sus siglas en inglés).

El área específica superficial, el volumen de poro y el promedio del diámetro de poro fueron determinados por el método de fisorción de nitrógeno. El área específica superficial fue calculada por la ecuación de Brunauer-Emmet-Teller (BET). Previo al análisis, la muestra se dejó desgasificar cerca de 2 horas a  $200^\circ\text{C}$ . Para el análisis de poros se empleo el modelo Barret, Joyner y Halenda (BJH), estimando el tamaño de poro a través de las isothermas de adsorción



Los espectros de reflectancia difusa UV-Vis fueron obtenidos con un espectrofotómetro Varian Cary 500 UV-Vis-NIR acoplado con una esfera de integración DRA-CA-30I. Las medidas de reflectancia difusa fueron realizadas en el rango de 200-2500 nm. El valor de la banda prohibida (band gap en inglés) fue obtenido por medio del método gráfico de Tauc, empleando la ecuación de Kubelka-Munk.

### ***Pruebas electroquímicas y fotoelectroquímicas.***

Con esta parte de la caracterización fue posible obtener información relacionada directamente al proceso fotocatalítico, e. g. el potencial de banda plana que está directamente ligado a la banda de conducción de un semiconductor. Los fotocatalizadores de escoria de cobre fueron soportados en un vidrio conductor de óxido de estaño e indio, conocido como ITO por sus siglas en inglés, de 1.25 cm de largo por 0.5 cm de ancho. La película de los fotocatalizadores fueron elaboradas utilizando una modificación del procedimiento de Ramírez-Ortega *et al.* (2014). La técnica modificada consistió en pesar 0.2 g del fotocatalizador con 0.1 g de polietilenglicol (PEG 20,000), posteriormente, estos se molieron y dispersaron en un mortero de ágata por cerca de 10 minutos., después se agregaron 600 $\mu$ L de una disolución de ácido acético [0.1% v/v] y se mezclaron los compuestos hasta obtener una pasta viscosa. Se depositó de 1-2 gotas de la mezcla en un área de 0.25 cm<sup>2</sup> del vidrio conductor y se dejó secar 24 h a condiciones ambientales, después se colocó en una mufla a 200°C para eliminar el PEG.

El sistema empleado fue una celda de tres electrodos. El electrodo de fotocatalizador/ITO fue empleado como el electrodo de trabajo y una barra de grafito (99.9995% puro) como contraelectrodo y como electrodo de referencia Ag/AgCl/3 M KCl. Una disolución de KClO<sub>4</sub> [0.03 M] fue empleada como electrolito soporte, con un previo burbujeo de nitrógeno por 30 minutos para eliminar el oxígeno disuelto. La irradiación del electrodo de trabajo se realizó con una carcasa Newport Q (Modelo 60025) equipada con una lámpara de xenón de 100 W (Xe) y/o una lámpara de Mercurio de 100 W (Hg). La capacitancia del espacio de carga de las películas de fotocatalizador en el ITO fueron medidas potenciodinámicamente en la obscuridad ( $v=20$  mV/s) en cinco diferentes frecuencias ( $1000\text{Hz} \geq f \geq 100$  Hz), con una perturbación CA de  $\pm 10$  mV (pico por pico) en una ventana de potencial sin corrientes farádicas medidas.

#### 4.5. Pruebas exploratorias de degradación fotocatalítica con una producción simultánea de hidrógeno

##### 4.5.1. Escoria sin tratamiento y con tratamientos físicos y térmicos

Los experimentos exploratorios fotocatalíticos de la escoria COB sin tratamiento, y a las que se les aplicaron un tratamiento físico de molienda y uno térmico, se llevaron a cabo en un sistema de reacción fotocatalítico del IINGEN

Se emplearon tres alcoholes y las concentraciones se establecieron de acuerdo a los resultados del programa de muestreo y caracterización del mezcal<sup>4</sup>. La dosis de fotocatalizador empleada fue de 1 g/L y se estableció con base en un estudio previo de producción de hidrógeno y degradación de ácido acético realizado por García en 2015.

La técnica experimental de las pruebas consistió en la preparación de la disolución alcohólica, que se colocó y agitó a 300 rpm en el fotoreactor en la oscuridad por 30 minutos, con un flujo de nitrógeno para remover el oxígeno disuelto en el sistema verificado por el equipo de cromatografía de gases. La degradación de los alcoholes fue medida por la técnica de Carbono Orgánico Disuelto (COD) con un equipo marca Shimadzu 5000a. El COD removido fue calculado restando COD inicial menos COD final. De manera paralela en las pruebas se midió también la producción de hidrógeno.

##### 4.5.2. Tratamiento de modificación superficial por fotodepósito

Se emplearon películas delgadas de los fotocatalizadores sobre placas de cristal convencional (frotis de 1" x 2") , elaboradas por el método descrito por Ramírez-Ortega *et al.* (2014). mezclando 0.2 g del material semiconductor y 0.1 g de polietilenglicol, se molieron hasta disminuir considerablemente el tamaño de los cristales de polietilenglicol y después se adicionó cerca de 1 mL de una disolución de ácido acético (1%), se formó una pasta y se colocó en el cristal, se dejó secar por 24 h al aire y después se colocó en una mufla a 200°C.

El sistema experimental utilizado consiste de un reactor de borosilicato con una capacidad de 1 L (CANSCI), la radiación del reactor se lleva a cabo con una lámpara de mercurio de media presión (USHIO UM 102) que emite en el espectro UV-Visible. La lámpara se encuentra sumergida en el centro del reactor en un tubo de borosilicato por el cual recircula agua destilada para disminuir el calor

---

<sup>4</sup> Metanol [4000 mg/L], Propanol [1200 mg/L] y alcohol isoamílico [1600 mg/L]

producido; este sistema opera en modo continuo, es decir, que se mantiene un flujo de nitrógeno constante (20 cm<sup>3</sup>/min), y está conectado en línea con un cromatógrafo de gases (Agilent 7890A).

Los experimentos se realizaron bajo las condiciones empleadas en el Laboratorio Ingeniería Ambiental (LIA) del IINGEN, es decir, se empleó una agitación de 300 rpm y 30 minutos de burbujeo de nitrógeno para eliminar al oxígeno del sistema; como agentes de sacrificio alcoholes en concentraciones similares a las encontradas en las cabezas y colas del mezcal.

La degradación de los alcoholes fue medida por la técnica de Carbono Orgánico Disuelto (COD) con un equipo Shimadzu 5000 A. El COD removido fue calculado restando el COD inicial menos COD final.

#### 4.6. Eficiencia cuántica del sistema experimental

La eficiencia cuántica de un sistema fotocatalítico es una medida de la cantidad de reactivo consumido o producto formado entre la cantidad de fotones absorbidos por el sistema experimental (Lehóczki *et al.*, 2013).

La Eficiencia Cuántica Aparente (ECA) es la forma más común de medir la conversión de reactivos o formación de productos en un sistema fotocatalítico (Ecuación 11).

$$ECA [100\%] = \frac{\text{número de moléculas } H_2 \text{ or } rH_2 \times 2}{\text{número de fotones incidentes}} \times 100 \dots\dots(11)$$

Por medio de los actinómetros<sup>5</sup> es posible determinar flujos fotónicos, es decir, la cantidad de fotones irradiados de una lámpara en un reactor (con una geometría específica) por unidad de tiempo. Generalmente se emplean actinómetros químicos, aunque pueden emplearse equipos llamados fotodiodos o radiómetros (Montanti, 2006).

Se debe considerar que esta magnitud depende de la distancia y el área irradiada, como principales aspectos a considerar.

La iluminación del reactor es exterior. Se emplearon dos tipos de iluminación en el sistema experimental:

---

<sup>5</sup> La actinometría es una rama de la física que estudia la intensidad y acción química de las radiaciones.

-Iluminación UV realizada con tres lámparas de mercurio de baja presión, colocadas a una distancia aproximada de 13 cm en la periferia del reactor. Lámparas UV Pen-Ray® 90-0012-01 (Modelo 11SC-1). Estas lámparas emiten en al menos dos longitudes de onda<sup>6</sup>; la de mayor intensidad tiene una irradiancia de 2000 mW/cm<sup>2</sup> a 254 nm y la de menor intensidad=65 mW/cm<sup>2</sup>.

-Iluminación solar simulada, realizada con una lámpara de xenón de 300 W libre de ozono de la marca USHIO modelo 102-M. Esta lámpara está montada en una carcasa y el haz de luz pasa por una ventana de silica fundida, la fuente de poder da la suficiente energía para ser prendida. Tanto la carcasa como la fuente de poder son de la marca Newport Modelo 66924-500HX-R1. La distancia de la lámpara al reactor es de 20 cm.

Para analizar el flujo fotónico de la lámpara de luz UV se empleó como actinómetro al ferrioxalato de potasio (Figura 14) preparando una disolución de concentración conocida, la cual se irradia con luz UV, en donde el hierro Fe<sup>3+</sup> se reduce a Fe<sup>2+</sup> (reacción 12).

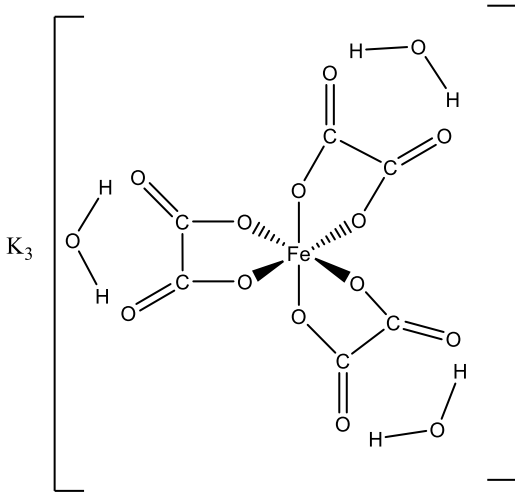
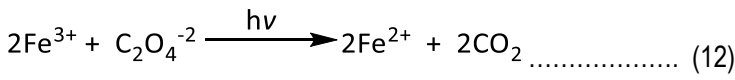


Figura 14. Estructura química del complejo de ferrioxalato de potasio

La velocidad de producción de los iones de hierro puede ser determinada espectroscópicamente debido a la formación de un complejo con la 1, 10-fenantrolina, este complejo puede ser detectado a 510 nm.



<sup>6</sup> Información consultada en <https://uvp.com/mercury.html> el 26 de Mayo de 2018

Al realizar las mediciones del flujo fotónico es indispensable conocer datos y parámetros del sistema experimental y obtener algunos por medio de la actinometría. En general el flujo fotónico ( $q$ ) puede ser obtenido con la Ecuación 13 (Su *et al.*, 2014):

$$q = \frac{\Delta A}{t} \times \left( \frac{V_a \times V_c}{V_b} \right) \times \frac{N_A}{\Phi_{Fe^{2+}} \times \epsilon_{510nm} \times l} \dots \dots \dots \text{Ecuación 13}$$

Donde:

$\frac{\Delta A}{t}$  = es la pendiente de la absorbancia por unidad de tiempo

$V_a$  = es el volumen total iluminado (400 mL)

$V_b$  = es el volumen de alícuota (1 mL)

$V_c$  = es el volumen remanente en el líquido

$N_A$  = es el número de Avogadro

$\Phi_{Fe^{2+}}$  = es el rendimiento cuántico de la producción de iones ferrosos del ferrioxalato a 254 nm (1.25)

$\epsilon_{510nm}$  = es el coeficiente de extinción molar del complejo Fe(II)-1,10-fenantrolina a 510 nm (13760 mol<sup>-1</sup>\*L<sup>-1</sup>\*s<sup>-1</sup>)

$l$  = es la longitud de la celda de cuarzo (1 cm)

Considerando que el primer término  $\frac{\Delta A}{t}$  o pendiente se obtiene de la gráfica de la absorbancia del complejo en función de cada unidad de tiempo medido. Las unidades del flujo fotónico en este caso son fotones/s.

Para la lámpara que simula el espectro solar (Xe), el flujo fotónico fue obtenido con un espectrofotómetro Stellar Net modelo BLUE wave UVNb y la irradiancia fue transformada a flujo fotónico, considerando la irradiancia espectral en cada longitud de onda (W/m<sup>2</sup>.nm). Se debe calcular el número de fotones por cada longitud de onda de forma separada, dividiendo la irradiancia en la longitud de onda dada por la energía correspondiente al fotón. La suma de todos los valores da la irradiancia espectral (fotones/m<sup>2</sup>.s)

#### 4.7. Cinéticas de degradación de alcoholes y producción de hidrógeno con el mejor fotocatalizador

Las cinéticas de producción de hidrógeno se evaluaron en modo continuo, con un flujo de nitrógeno constante de entre 20-40 cm<sup>3</sup>/min, por cerca de 1.5 días o 37 horas de reacción. La degradación de los alcoholes fue evaluada al inicio y final de las cinéticas por medio de la determinación del carbono orgánico disuelto (COD), con un Shimadzu 5000<sup>a</sup>. El COD removido fue calculado por la resta del COD inicial menos COD final.

Las cinéticas de producción de hidrógeno se realizaron con la escoria metalúrgica de cobre sin tratamiento, debido a que en las pruebas exploratorias fue el mejor fotocatalizador. En estas pruebas se utilizaron disoluciones de metanol, propanol, alcohol isoamílico, una mezcla de alcoholes y una muestra real de las fracciones de la destilación de mezcal. La mezcla pretende evaluar la evolución de hidrógeno y la degradación de los alcoholes, como se encuentran en la mezcla de cabezas y colas. En todos los experimentos se corrieron blancos de reacción.

#### 4.8. Ciclabilidad del mejor fotocatalizador

Se realizaron tres pruebas consecutivas empleando el mejor catalizador y los catalizadores obtenidos por fotodepósito (películas delgadas), con la finalidad de evaluar la estabilidad de los materiales y el rendimiento en la degradación y producción de hidrógeno.

Al finalizar cada experimento la escoria se recuperó por filtración, se dejó secar a 100 °C antes de emplearse en el siguiente ciclo. Para el caso de las películas delgadas de fotocatalizador se dejaron secar en condiciones ambientales por 24 h.

Se determinó la lixiviación de hierro después de cada ciclo de uso, lo cual también indica la estabilidad del fotocatalizador.

## 5. Resultados y discusión

En esta sección se presentan y discuten los resultados obtenidos de este trabajo de tesis. En la primera parte se presenta el muestreo y caracterización de los subproductos de la destilación del mezcal. Posteriormente, se muestra la caracterización de la escoria de cobre sin tratamiento (COB) así como la caracterización de los tratamientos de molienda mecánica y térmicos, seguido de las pruebas de producción de hidrógeno y degradación. Posteriormente, se discuten los estudios cinéticos realizados con la escoria COB y la eficiencia cuántica de algunas pruebas exploratorias. La caracterización y análisis de las pruebas fotocatalíticas de los depósitos metálicos sobre COB se presentan de forma independiente debido a que se realizaron en un sistema experimental distinto al del IINGEN. Finalmente, se discute una propuesta del mecanismo de reacción fotocatalítico además del costo aproximado de la producción de hidrógeno.

### 5.1. Muestreo y caracterización de subproductos de la destilación del mezcal

De la visita realizada a tres empresas mezcaleras de Santiago Matatlán, Oaxaca se obtuvieron muestras de los residuos (cabezas y colas) de la destilación. En el muestreo se observó que se emplean, como destiladores, equipos conocidos con el nombre de *alambiques*, elaborados en cobre o barro. El proceso de destilación en las tres empresas se lleva a cabo en dos etapas. En la redestilación, o segunda destilación, se realiza el corte de *cabezas* de forma empírica; se destaca que al menos dos empresas efectúan esta maniobra. Esta fracción de la destilación se emplea como combustible para encender la leña de los *alambiques* o, en ocasiones, se reincorpora en una destilación posterior. Las *colas* del proceso, de acuerdo con los empresarios, son residuos que se encuentran en el fondo del *alambique*; esta fracción final de la destilación se desecha al drenaje común.

Los productores no revelaron vender las fracciones de la redestilación como mezcal de segunda; sin embargo, indicaron que otros productores suelen vender estos subproductos cuando la fabricación de mezcal es más esporádica y con bajos volúmenes de producción; sobre todo, en localidades apartadas de las cabeceras municipales del estado de Oaxaca. Además, declararon que las *cabezas* tienen un mayor valor económico que el mezcal y se comercializan informalmente.

También se obtuvo información de las cantidades obtenidas de ambas fracciones, *cabezas* y *colas*. De acuerdo con los trabajadores por cada 150 L de mezcal producido se generan entre 0.5 y 2 L de *cabezas* y de 10 a 40 L de *colas* (Tabla 11). De acuerdo con los volúmenes generados de cabezas y colas de la destilación y los datos de producción mensual de mezcal (1500 L), se realizaron diversos cálculos con respecto a la generación de estos subproductos en un mes y en un año (Tabla 12).

Tabla 11. Comparación de datos de los tres procesos de producción de mezcal

Cuestionamiento	Empresas mezcateras		
	A	B	C
Equipo empleado para realizar la destilación	Alambique de cobre	Alambique de cobre y barro	Alambique de cobre
Control y medición de las temperaturas en la destilación	No	No	No
Tiempo aproximado de destilación y redestilación	2-3 días	2-3 días	2-3 días
Corte de cabezas y colas	Empírico	Empírico	Empírico
Redestilación del mezcal	Si	Si	Si
Dónde realizan el corte de cabezas	2da destilación	2da destilación	No se realiza
Realizan corte de colas en la destilación	No, de acuerdo con los productores el fondo del alambique son colas		
Producción mensual de mezcal	1,500 L	1,500 L	1,500 L
Contenido de alcohol en el mezcal	40-50%	45-50%	38-40 % alcohol
Volumen de cabezas por cada 150 L de mezcal destilado	2 L	0.5 L	No realizan corte de cabezas en el destilado
Volumen de colas por cada 150 L de mezcal destilado	10-20 L	20 L	40 L
Uso de las cabezas del mezcal	Combustible para leña	Combustible para leña	No se realiza la separacion
Uso de colas de la redestilación del mezcal	Desechadas al drenaje	Desechadas al drenaje	Reincorporación a la 2da. destilación de otro lote de mezcal

Tabla 12. Cálculo teórico de cabezas y colas generadas en tres empresas mezcateras

Generación	Empresas mezcateras		
	A	B	C
Cabezas	20 L/mes 240 L/año	5 L/mes 60 L/mes	NA
Colas	200 L/mes 2,400 L/año	200 L/mes 2,400 L/año	400 L/mes 4,800 L/año

NA: No aplica

Como se puede observar en la Tabla 12, la generación anual de *cabezas* y *colas* es de aproximadamente 2,650 L para una producción de mezcal anual de 18,000 L, considerando esto la generación de residuos provenientes de la destilación corresponde a casi un 15% de la producción de mezcal.



### 5.5.1. Caracterización de cabezas y colas de la destilación del mezcal

Las muestras provenientes de las fracciones de la destilación se analizaron por medio de la técnica de cromatografía de gases publicada por Medina Valtierra (2008), con la finalidad de conocer su composición química., además, se analizó su carga orgánica por medio del contenido de Carbono Orgánico Disuelto (COD). Los resultados se presentan en la Tabla 13.

Tabla 13. Tipos y contenidos de alcoholes y COD de cabezas y colas (n=3)

Alcohol	Cabezas empresa A			Cabezas empresa B	Cabezas empresa C	Cuerpo empresa A	Colas empresa B
Propílico	906.19±25.11	1,451.88±13.58	1,642.12±20.55	1,296.21±23.04	326.73±8.65	58.78±0.433	1,799.33±163.92
Isobutílico	708.26±19.97	459.38±4.55	475.32±5.33	507.08±8.51	1,036.21±26.04	50.26±0.671	1,118.39±95.93
Isoamílico	1,751.44±51.08	1,119.11±10.27	1,245.72±10.2	1,457.40±19.03	1,859.98±46.17	58.73±1.009	2,645.97±188.01
Hexílico	0.68±0.02	1.44±0.05	1.7±0.07	1.13±0.01	1.84±0.03	0.79±0.113	26.84±1.86
COD	126,000	110,300	110,000	118,300	120,100	122,500	20,260

Unidades de concentración en mg/L

En estos análisis no se pudo cuantificar metanol, debido a problemas de pureza del disolvente. Sin embargo, el metanol de acuerdo con Jiménez (2009) y Vera (2007) es uno de los principales componentes de las cabezas y colas del proceso de destilación del mezcal, el cual se encuentra en una concentración de cerca de 4000 mg/L.

Como se muestra en la Tabla 13, el alcohol isoamílico (3-metil-1-butanol) está presente en mayor proporción, seguido del alcohol propílico. Por otra parte, las cabezas de la empresa C tienen una alta concentración de alcohol isobutílico debido a la reincorporación de colas en su proceso.

La carga orgánica en las cabezas y colas es alta con cerca de 20,000 hasta 126,000 ppm de COD. Estos datos indican que las fracciones de la destilación representan un daño a la salud si se consumen, y al ambiente por sus altas proporciones de desechos, afectando las localidades en las que se produce el mezcal de forma artesanal, como se explica en los antecedentes de este trabajo (ver la sección propiedades de los alcoholes).

## 5.2. Caracterización de las escorias metalúrgicas de la industria del cobre (COB)

A continuación, se muestra la caracterización de la escoria de cobre denominada COB. Este material es considerado el fotocatalizador base, y a partir de este material, se realizaron transformaciones físicas, superficiales y químicas. Los resultados de cada material se mostrarán de manera independiente.

El análisis por fluorescencia de Rayos-X (FRX) de COB muestra los elementos mayoritarios, como óxidos de: hierro, silicio y otros elementos menores como el zinc, aluminio, cobre y molibdeno. Estos elementos han sido relacionados previamente con procesos efectivos de fotocatalisis (Colón, 2016). Esta composición elemental concuerda con lo reportado por Gorai en 2003 y Biswas, y Sthapaty en 2010 (Tabla 14).

Tabla 14. Contenido de elementos químicos presentes en la escoria de cobre

Elementos mayoritarios	% masa	Elementos minoritarios	ppm
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	62.0	Zn	16900
SiO <sub>2</sub>	24.4	Cu	15600
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.12	Mo	5580
K <sub>2</sub> O	1.15	S	5390
CaO	0.464	Pb	1280
TiO <sub>2</sub>	0.315	Ba	1060
MgO	0.285	As	687
Na <sub>2</sub> O	0.285	Cr	326
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.076	Co	291
MnO	0.047	Zr	138
		Ba	106
		Rb	75
		Sr	52

La determinación de la composición elemental de la escoria de cobre fue indispensable para realizar una adecuada interpretación de los análisis por difracción de Rayos-X (DRX). Las fases cristalinas principales identificadas corresponden a fayalita (Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>) [PDF 96-900-0556] y magnetita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) [PDF 96-900-2318], como muestra la Figura 15. La fayalita es la fase principal con 78% de abundancia y la Magnetita con 22%. El análisis semicuantitativo de estas fases se realizó por medio del software Match. Las fases cristalinas encontradas en este trabajo concuerdan con las reportadas por otros autores, en otros estudios se han identificado incluso fases como la magnesioferrita (MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) y

maghemita ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) (Rozendaal *et al.*, 2013; Alter, 2005, Nadirov *et al.*, 2013; Kim *et al.*, 2013; Lei *et al.*, 2012; Gorai *et al.*, 2002).

La fayalita, con un arreglo cristalino de tipo espinela, no ha sido estudiada con anterioridad en el proceso fotocatalítico para la degradación de compuestos orgánicos con producción simultánea de hidrógeno. Por otra parte, la magnetita ya ha sido utilizada en diversos procesos fotocatalíticos, empleándola para la degradación de compuestos orgánicos de manera conjunta con la titania (Feng y Nansheng, 2000; He *et al.*, 2015).

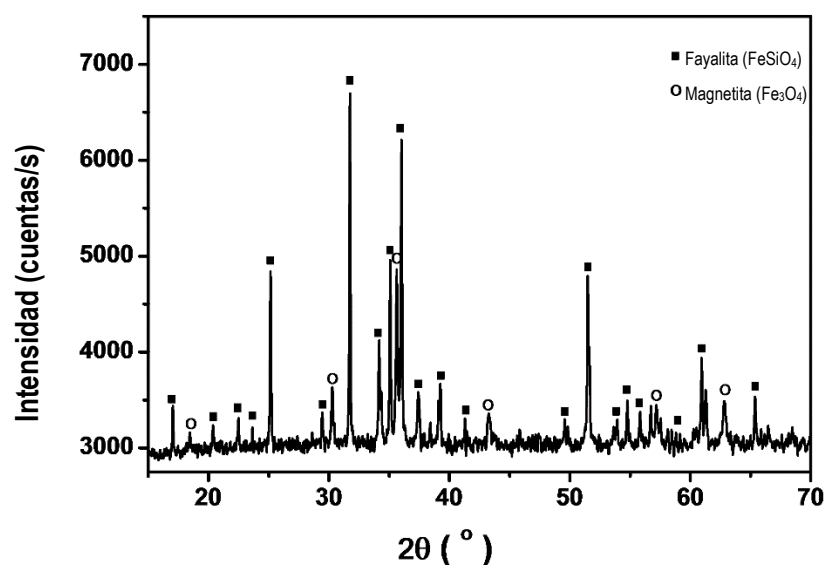


Figura 15. Difractograma de COB

En la Figura 16 a) se presenta la isoterma de adsorción-desorción física de nitrógeno de la COB. El fotocatalizador presenta una isoterma tipo II sin histéresis, de acuerdo con la clasificación IUPAC. En esta isoterma se observa la formación de multicapas adsorbidas a presiones relativas altas (Leofanti, 1998).

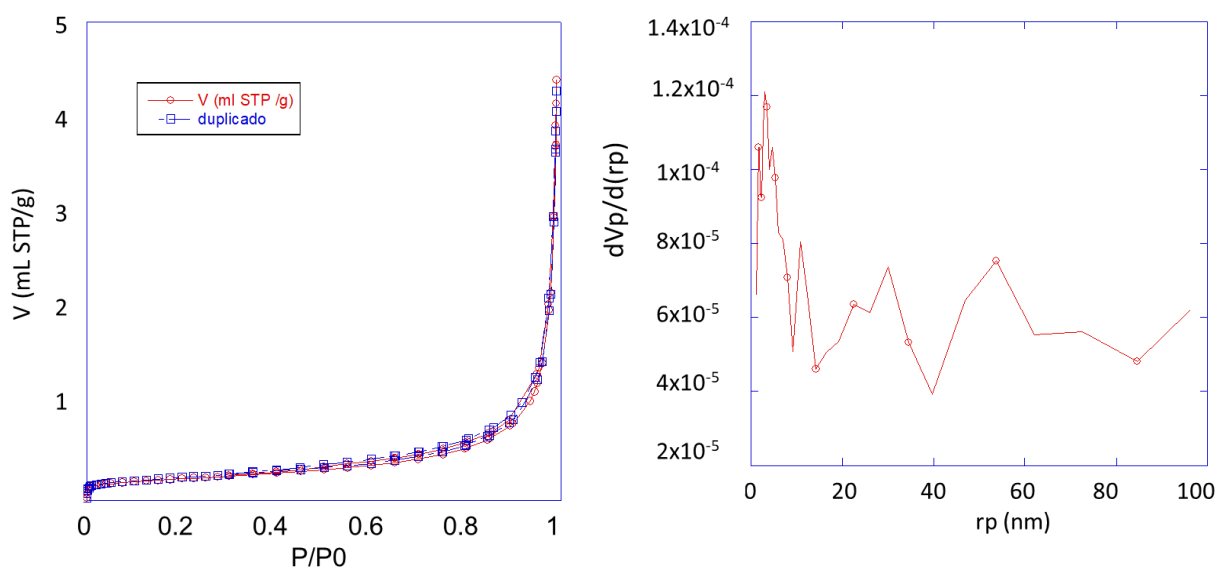


Figura 16. a) Isotherma de adsorción-desorción física de  $N_2$  en la escoria COB. b) Distribución de poros aplicando el modelo BJH

Además, en la Figura 16, se observa una meseta entre  $0.1 < P/P_0 < 0.8$  lo que sugiere la presencia de mesoporos; el drástico cambio de pendiente en presiones relativas cercanas a 1 corresponde a macroporos. Se evaluaron éstas dos últimas contribuciones aplicando el modelo de Barret, Joyner y Halenda (BJH), la distribución obtenida se presenta en la Figura 16 b). El comportamiento de la distribución muestra que existen poros de diversos tamaños y sin tendencia alguna por lo que el tamaño promedio de poro calculado es relativamente grande (30 nm); sin embargo, al analizar las micrográficas obtenidas por microscopía electrónica de barrido (MEB) no se observa porosidad en el material. La Tabla 15 muestra los resultados estimados de las propiedades texturales de la escoria. El área superficial calculada con la ecuación de BET es  $0.8 \text{ m}^2/\text{g}$ .

Tabla 15. Características texturales de la escoria COB (n=2)

Parámetro	COB
Área superficial ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	$0.805 \pm 0.046$
Volumen de poro ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	$0.006 \pm 0.000$
Diámetro de poro (nm)	$30.713 \pm 1.248$
Coefficiente de correlación	$0.999 \pm 0.000$

Las micrográficas electrónicas de COB, Figura 17, muestran porosidad nula y de acuerdo con el análisis de espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDS, por sus siglas en inglés), la superficie del material contiene cobre además de hierro y silicio (Figura 17 c) y Figura 17 d). En otro análisis, no

mostrado en esta sección, también fue identificado aluminio; esto es relevante ya que se considera que el cobre y aluminio pueden actuar como agentes antena en la superficie del material.

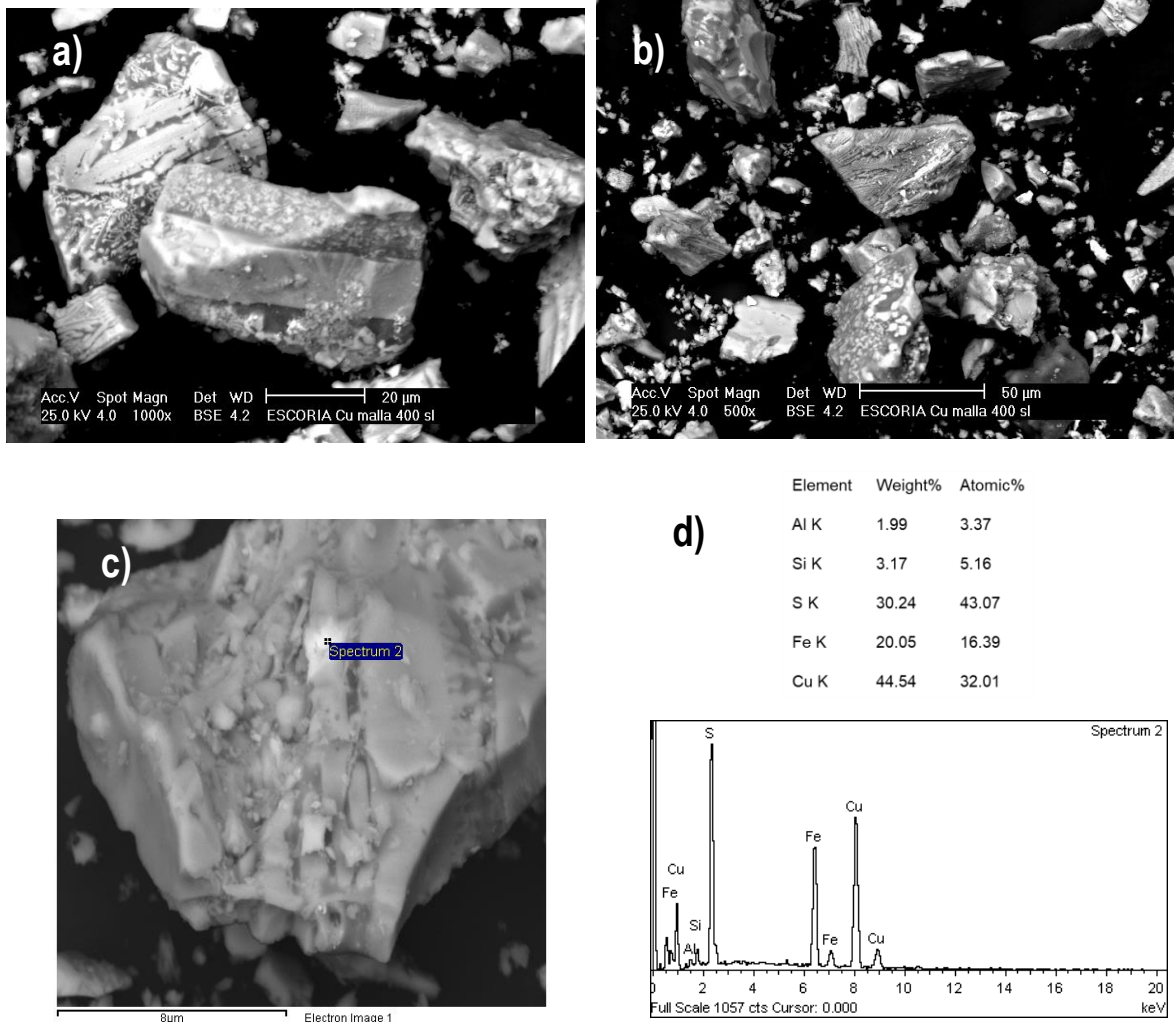


Figura 17. a), b) y c) Micrografías electrónicas de barrido y c) y d) análisis EDS de COB

Por medio de los resultados de reflectancia difusa UV-Vis de COB y su análisis con la ecuación de Kubelka-Munk, como una función de la longitud de onda, se construyó la gráfica de Tauc. En la Figura 18 b) se muestra una línea roja tangente a la curva empleada para determinar la banda prohibida. Se observa que el valor de la banda prohibida es de 2.75 eV.

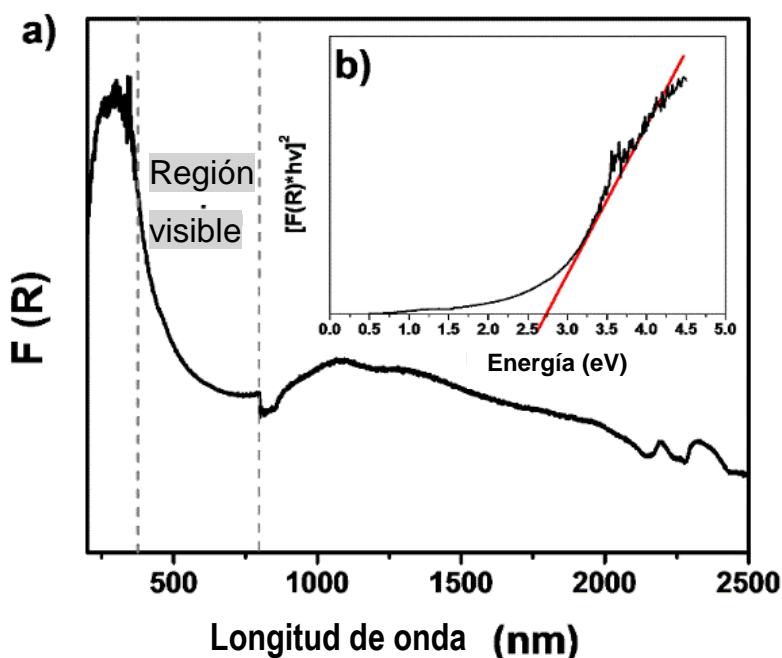


Figura 18. a) Espectro de reflectancia difusa de COB y b) Gráfica de Tauc de la muestra COB

La escoria COB se podría activar por un haz de luz de longitud de onda aproximadamente de 450 nm lo cual indica su aprovechamiento de la luz visible. Los tratamientos propuestos a la escoria de cobre y su caracterización fisicoquímica son presentados en la siguiente sección.

### 5.3. Tratamientos térmicos y de molienda mecánica efectuados en COB

El tratamiento térmico aplicado consistió en la oxidación de COB (COB oxi) en una mufla (aire estático) comenzando a temperatura ambiente y aumentando la temperatura a una rampa de  $30^{\circ}\text{C}/\text{min}$  hasta llegar a  $800^{\circ}\text{C}$  y se mantuvo esta temperatura por 4 horas. Esto fue realizado en consideración de un análisis termogravimétrico (TGA) previo donde se observó la descomposición térmica de COB (Figura 19), con una ganancia en peso de 4.956% en la ventana térmica de 223 hasta  $800^{\circ}\text{C}$ . En este intervalo se observó un proceso endotérmico de 4 etapas, identificadas mediante la primera derivada. La primera etapa ocurrió de  $223^{\circ}\text{C}$  a  $515^{\circ}\text{C}$ , asociada con la descomposición de la fayalita a hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ); en un proceso similar al mostrado en la Ecuación 14 (Gorai *et al.*, 2003, Sugrañez *et al.*,

2013 y Gyurov *et al.*, 2014). La segunda etapa se observó en el intervalo de 515 °C a 631 °C y se relaciona con la conversión de magnetita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) a maghemita (γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). A continuación, la tercera etapa de 631 °C a 738.5 °C sugiere la transformación de maghemita (γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) a hematita (α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) (Massalski *et al.*, 2007). Finalmente, a partir de 738.5 °C ocurre, probablemente, la oxidación de algunos sulfuros de cobre y hierro presentes (Gorai *et al.*, 2003).

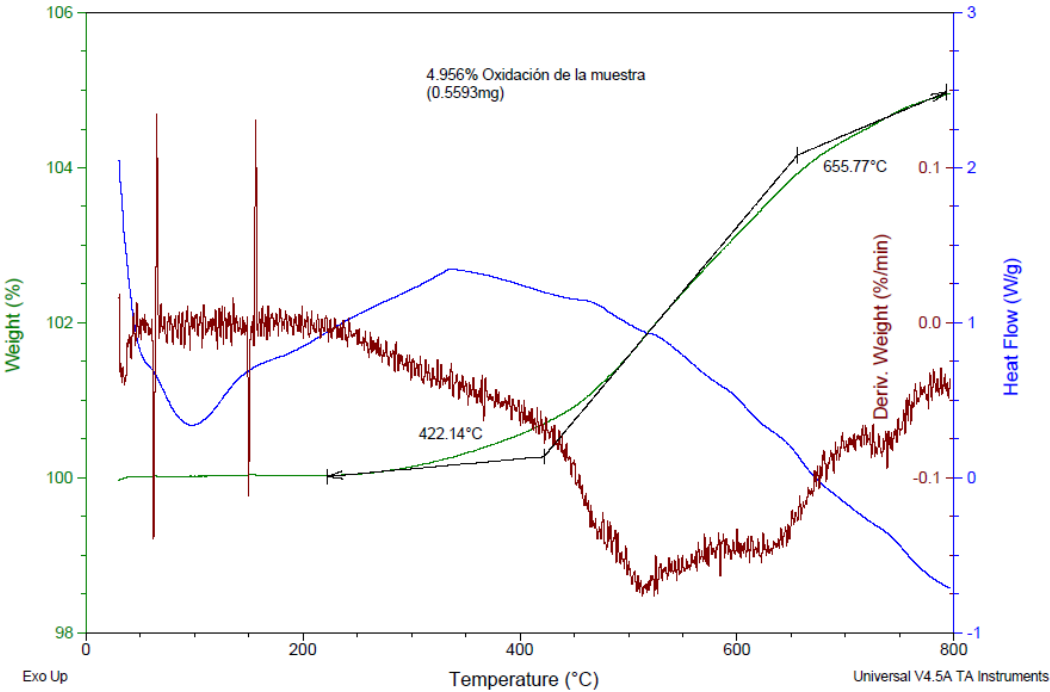
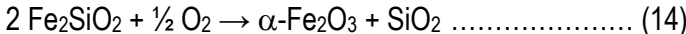


Figura 19. Curva termogravimétrica de la escoria de cobre COB

Una vez obtenida la fase hematita en COB, a partir del tratamiento térmico, se redujo el fotocatalizador para obtener wustita (FeO) por ser una fase con alto potencial fotocatalítico; para ello se realizó la reducción del material (COB oxi-red). En la Figura 20 se muestra el perfil de reducción de la hematita en la escoria metalúrgica previamente oxidada, en la parte baja de la figura se encuentra la deconvolución realizada a la curva; la deconvolución muestra siete picos, los primeros cuatro están relacionados con la transformación de la hematita a hierro zerovalente (Jozwiak *et al.*, 2007), mientras que el resto de las señales se asocian con la formación de ferritos cálcicos (Cores *et al.*, 2009).

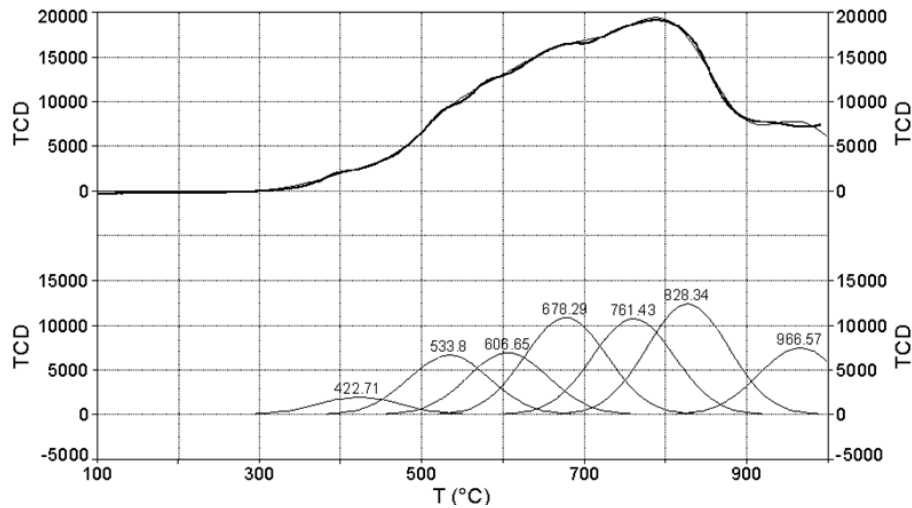


Figura 20. Perfil de reducción de la escoria metalúrgica de cobre con un ajuste de  $r^2=0.99$

En la Tabla 16 se muestran las reacciones de la conversión de la fase mineralógica hematita a magnetita, con un pico máximo a 422.7 °C; la transformación de esta fase en una clase de hierro zerovalente muy inestable se identifica con un pico máximo en 533.8 °C. Por otro lado, la magnetita es convertida en wüstita a 606.6 °C y ésta en hierro zerovalente a 678.2 °C (Jozwiak *et al.*, 2007). En cuanto a los tres picos que aparecen por encima de 700°C éstos podrían estar relacionados con ferritos cálcicos por formación de especies sinterizadas de Ca, Mg y Al con el hierro zerovalente, de acuerdo con lo reportado por Cores *et al.* (2009).

En la Figura 21 se muestran los perfiles de las pruebas de reducción a temperatura programada (TPR) de la escoria de cobre oxidada (COB oxi) y un estándar de hematita; en el caso de la escoria se corrieron tres muestras a diferentes flujos con variación de masa y rampas de temperatura (T) para determinar la T óptima de formación de wüstita en el perfil de reducción y el flujo a emplear del gas para la reducción de escoria.



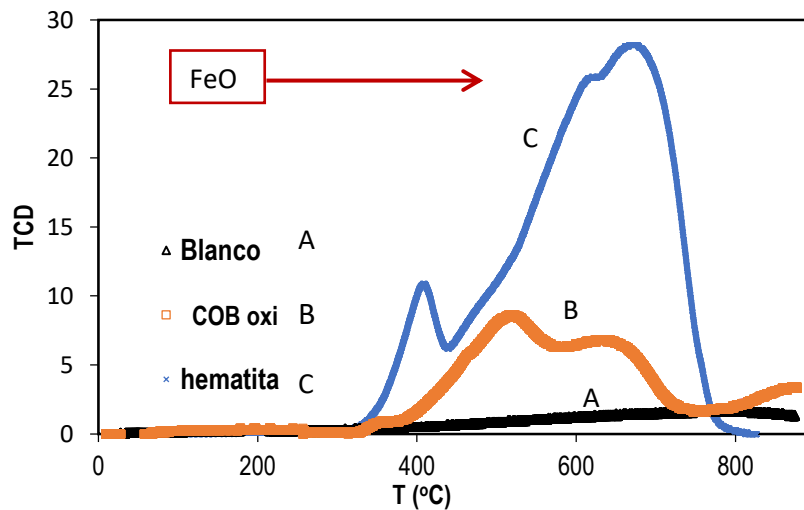


Figura 21. Perfiles de reducción a temperatura programada de la escoria COB oxi y de un estándar de hematita.

La línea azul (C), que corresponde al perfil de reducción de hematita (25 mg, flujo de gas 5%  $H_2/N_2$  de  $50\text{ cm}^3/\text{min}$  con una rampa de  $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ ), presenta un comportamiento similar a la muestra COB oxi reducida con 5%  $H_2/Ar$ ; el pico de reducción donde probablemente se puede ubicar a la fase cristalina wüstita está señalado con la flecha entre los  $600\text{-}650\text{ }^\circ\text{C}$ ; esto concuerda con lo reportado previamente por Zieliński *et al.* (2010), Pineau *et al.* (2006) y Amorim *et al.* (2012).

El análisis de TPR para la muestra de COB oxi (B), se corrió a un flujo de  $30\text{ cm}^3/\text{min}$ , con una rampa de calentamiento de  $2\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  y 25 mg de muestra; al realizar la deconvolución de esta curva (Figura 22) se observan seis picos: los primeros cuatro están relacionados con la transformación de la hematita a hierro zerovalente y las demás señales corresponden a la formación de ferritos cálcicos o especies sinterizadas de Ca, Mg y Al con el hierro zerovalente, de acuerdo con Cores *et al.* (2009) y Zieliński (2010).

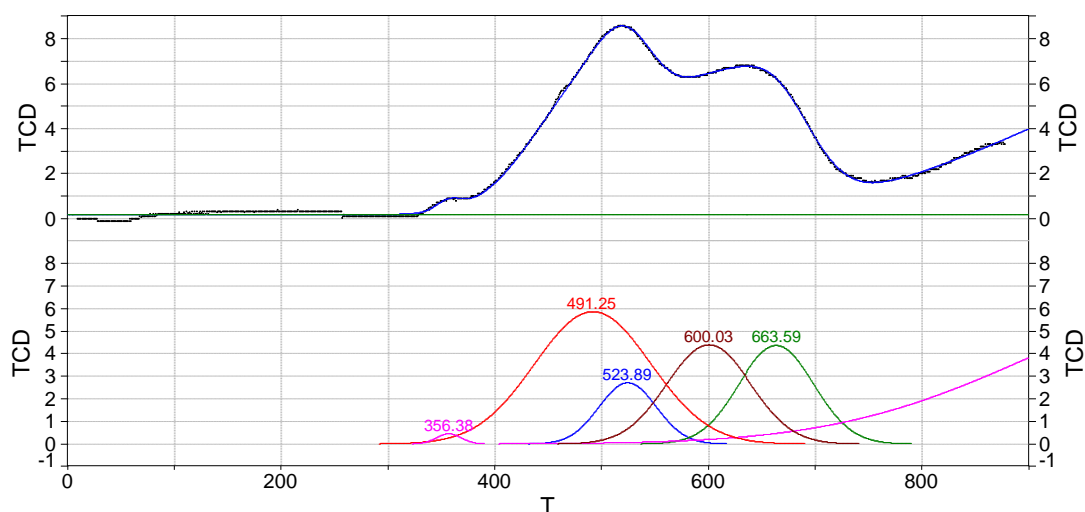


Figura 22. Deconvolución y perfil de reducción de la escoria metalúrgica previamente oxidada

En la Tabla 16, se muestran las reacciones de la transformación de las fases cristalinas comenzando por la de hematita a magnetita, después la conversión de magnetita a alfa hierro zerovalente, aunque esta fase es muy inestable, y posteriormente se presenta la transformación de magnetita a wüstita y finalmente se observa la evolución de esta última fase a hierro zerovalente (Jozwiak *et al.*, 2007; Zieliński *et al.*, 2010).

Tabla 16. Fases mineralógicas formadas en la reducción de la escoria de cobre oxidada.

Temperatura (°C)	Fases	Temperatura de transición de referencia <sup>1</sup> (°C)
356.3	Hematita a magnetita $3\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow 2\text{Fe}_3\text{O}_4$	150 a 400
491-524	Magnetita a $\alpha$ -Fe $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow 3\alpha\text{-Fe}$	400 a 560
600.03	Magnetita a wüstita $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO}$	600
663.5	Wüstita a Fe $\text{FeO} \rightarrow \text{Fe}^0$	680
> 700	Formación de ferritos cálcicos $\text{SiO}_2\cdot\text{CaO}(\text{Fe}, \text{Al})_2\text{O}_3$	<sup>2</sup> Por encima de los 750°C

<sup>1</sup> Jozwiak *et al.* (2007); <sup>2</sup> Cores *et al.* (2009)

El tratamiento por molienda mecánica se realizó con dos tipos de materiales bolas, uno de ellos acero, denominado en este trabajo como Fe, con un tamaño de 20 mm diámetro, por otro lado, zirconia

(ZrO<sub>2</sub>), de diversos tamaños de diámetro desde 19.5 mm hasta 10 mm. Se tomaron muestras a los 0.5 h, 1 h, 2.5 h y 5 h de molienda.

### 5.3.1. Identificación de fases cristalinas: Difracción de Rayos X (DRX)

Como ya se había mostrado COB contiene dos fases cristalinas: fayalita que se encuentra en mayor proporción y magnetita (Tabla 17). En cuanto a los fotocatalizadores con tratamiento térmico, se muestra en la Tabla 17 que la fase principal después de la oxidación en la escoria COB oxi es la hematita; sin embargo, la magnetita también es preservada además de un tipo de magnetita que contiene impurezas de silicio en su estructura. En el difractograma de rayos X no se encontró alguna señal de cristales de cuarzo en la muestra aunque éste podría encontrarse amorfo en el material, lo cual concuerda con lo reportado por Sugrañez *et al.* (2012).

Tabla 17. Resultados de DRX de la escoria de cobre con tratamientos térmicos

Muestra	Fase identificada	Ficha PDF	Análisis semicuantitativo
COB	Fayalita(Fe <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> )	[96-900-0556]	77.9%
	Magnetita (Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> )	[96-900-2318]	22.1%
COB oxi	Hematita ( $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	[96-900-0556]	58.9%
	Magnetita (Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> )	[96-900-2318]	19.5%
	Magnetita (Fe 2.91 O <sub>4</sub> Si <sub>0.09</sub> )	[96-900-6922]	21.6%
COB oxi-red	Fayalita (Fe <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> )	[98-006-8762]	60%
	Hierro metálico (Fe)	[98-007-6747]	24%
	Magnetita (Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> )	[98-015-8741]	16%

Por otra parte, en la escoria denominada COB oxi-red se identificó la formación de la fase fayalita debido a las condiciones reductoras ya que los silicatos amorfos se unen al hierro, la hematita pierde átomos de oxígeno de su estructura y se transforma en hierro metálico. Con el tratamiento térmico no fue posible obtener la fase wüstita (FeO), debido a que es una fase muy inestable para ser obtenida en laboratorio, aunque existen reportes de esta fase en la naturaleza, son muy escasos los de su síntesis (Caspary, 2012). Adicionalmente, la fase magnetita fue preservada en el material después del tratamiento.

En cuanto a los fotocatalizadores de la molienda mecánica no se observan cambios en las fases cristalinas por DRX, pero hay ensanchamiento en los picos lo cual indica pérdida de cristalinidad. Esto

concuera con lo establecido por Chen (2012) y Hoffman (2013) que demostraron que al disminuir el tamaño de partícula no hay cambios de fases cristalinas en el material.

### 5.3.2. Determinación del valor de banda prohibida: Espectroscopía de reflectancia difusa (UV-Vis)

La reflectancia difusa de sólidos amorfos semiconductores es una técnica ideal para el análisis de las propiedades ópticas del material ya que revela información acerca de su absorción de energía (Wendlandt, 1968). Los resultados de reflectancia difusa de COB y de los materiales con tratamientos térmicos se muestran en la Figura 23.

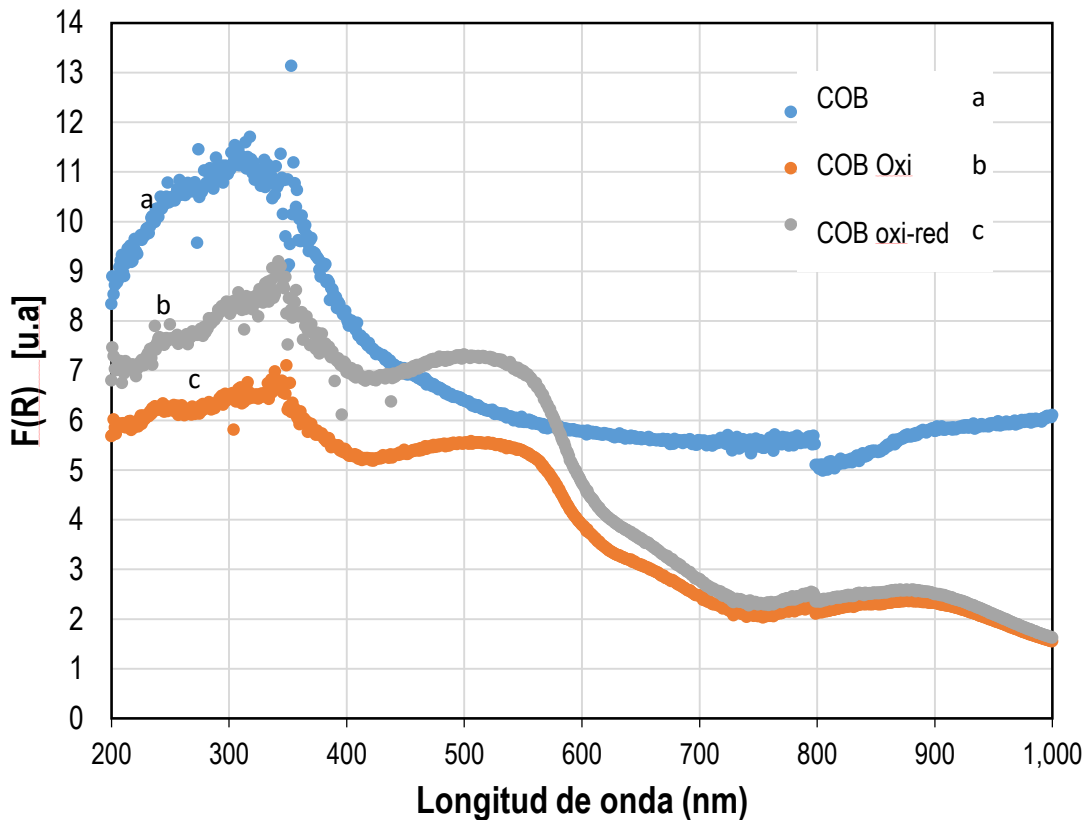


Figura 23. Espectros de reflectancia difusa de los materiales obtenidos en los tratamientos térmicos

En el experimento de la muestra COB oxi se observan claramente tres picos de absorción; el primero en la región UV, el cual se ve reducido en intensidad con respecto a COB debido, probablemente, a la ausencia de fayalita de acuerdo con el análisis de DRX. El segundo pico se encuentra en la región visible aproximadamente en 550 nm referido a la hematita y el tercer pico se encuentra en la región IR en 900 nm.

En la muestra COB oxi-red se observa que la respuesta a la radiación UV-Vis aumenta en el material y esto puede deberse a la fayalita que se forma nuevamente en la muestra y aumenta su cristalinidad. Al analizar estos resultados por medio de la función de Kubelka-Munk, y obtener las gráficas de Tauc, se obtuvo la energía de banda prohibida (BG) por una extrapolación de la línea recta correspondiente, (Tabla 18).

La muestra COB tiene una energía de 2.75 eV, que es similar a lo reportado por Stalkhouse *et al.* (2010) para una muestra de fayalita. Por otra parte, la muestra COB oxi presenta dos BG; una correspondiente a lo reportado en la literatura para la hematita de 2.2 eV (Matsumoto, 1996) y el otra puede corresponder a la magnetita (Blaney, 2007). Finalmente, COB oxi-red se caracteriza por una BG de 2.5 eV correspondiente a la fayalita.

Tabla 18. Bandas prohibidas de escoria de cobre después de tratamientos térmicos

Muestra	Banda prohibida (eV)	$\lambda$ (nm)
COB madre	2.75	496
COB oxidada	2.0	564
	2.4	496
COB oxi-red	1.8	690
	2.5	496

En la Figura 24 se muestran los espectros de reflectancia difusa de la escoria metalúrgica COB después de una molienda con bolas de acero (Fe). Se puede observar que los espectros de reflectancia difusa tras la molienda se desplazan a radiaciones de mayor energía en la región UV, lo cual es consistente con lo reportado por Hoffman (2013).

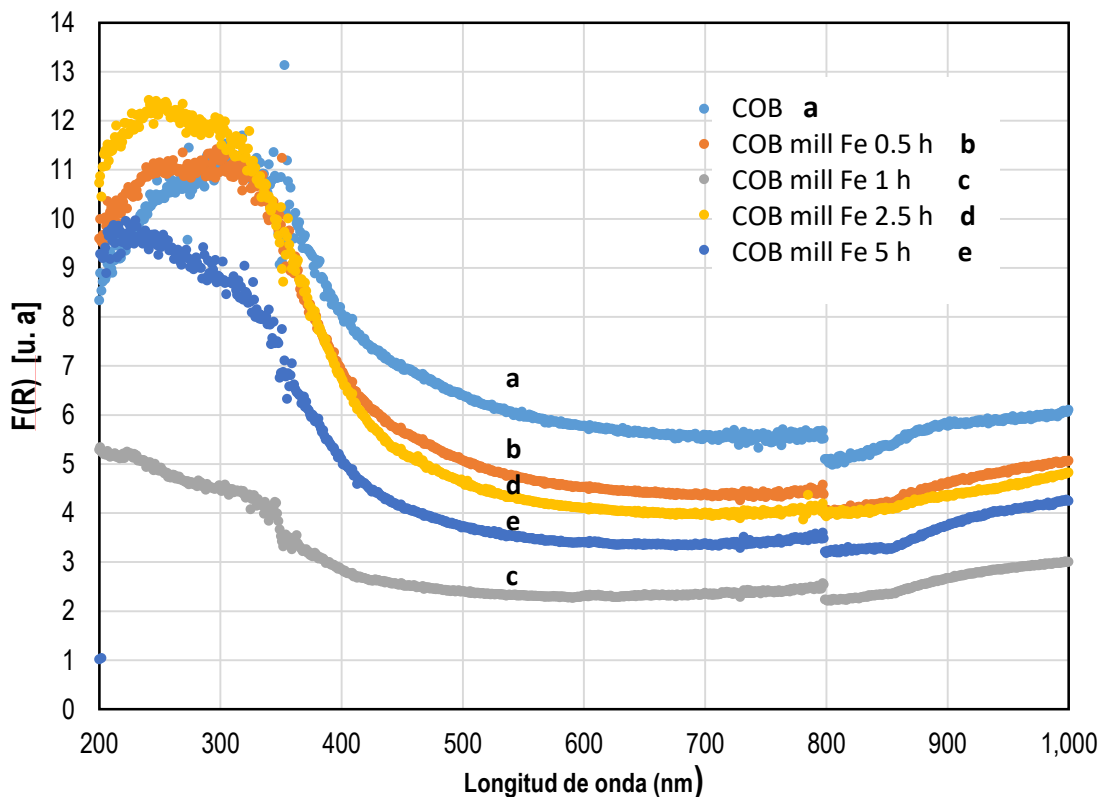


Figura 24. Espectros de reflectancia difusa de partículas de COB molidas con bolas de acero (Fe)

Las energías de banda prohibida de la escoria metalúrgica después de la molienda con Fe, se desplazan ligeramente a energías mayores (UV). En la molienda a 1 h se observan que el BG se corre a la región azul del UV y se obtienen las dos BG identificadas (Tabla 19).

Tabla 19. Energías de banda prohibida tras la molienda con Fe

Tiempo (h)	Banda prohibida (eV)	$\lambda$ (nm)
0.5	2.6	478
1	2.5	497
	2.7	460
2.5	2.5	497
5	2.55	487

En la Figura 25 se muestran los espectros de reflectancia difusa de las partículas de la escoria COB molidas con bolas de zirconia ( $ZrO_2$ ), el pico de mayor intensidad se mueve a longitudes de onda menores, esto significa que el material requiere mayor energía para activarse. A las 5 horas de

tratamiento el mismo material cambia su espectro siendo menos activo a la luz UV pero activo a la radiación IR.

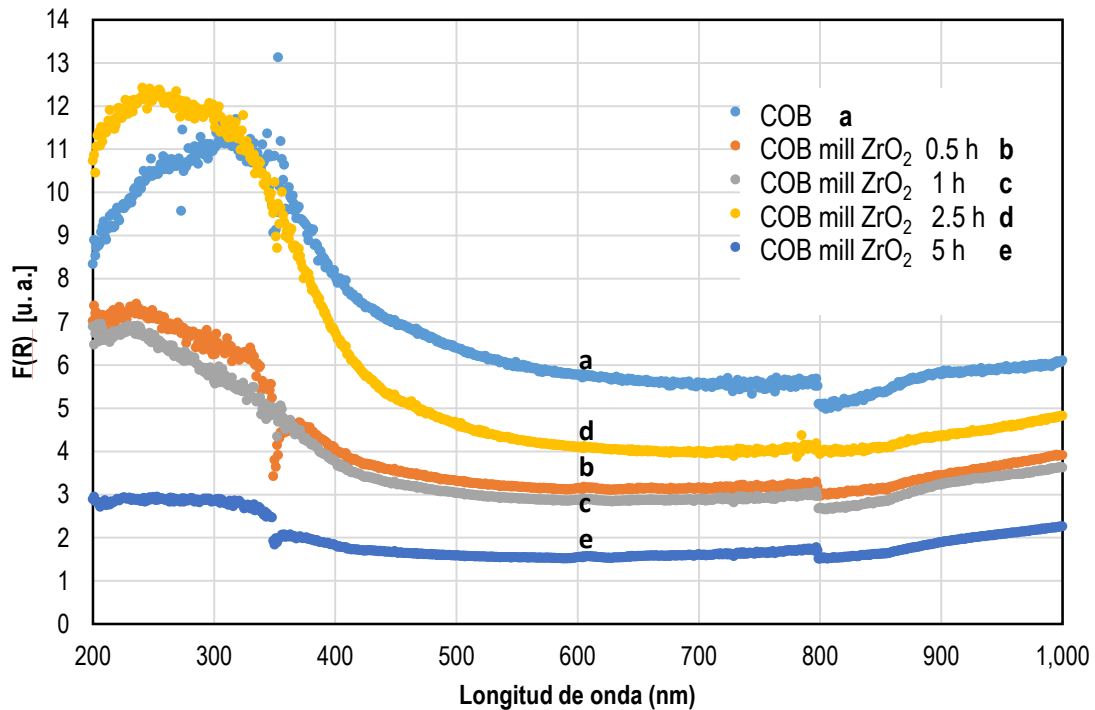


Figura 25. Espectros de reflectancia difusa de partículas de la COB molidas con bolas de  $ZrO_2$

Los valores de las energías de BP de la escoria después de una molienda con bolas de  $ZrO_2$  muestran que, al menos existen dos fases que contribuyen con sus propiedades ópticas; sin embargo, no corresponden a las de la fayalita y de la magnetita. De la misma manera, que con las partículas molidas con bolas de Fe, en el caso de las tratadas con bolas de  $ZrO_2$ , se observa un corrimiento en los espectros de reflectancia difusa a energía mayor dentro de la región UV del espectro electromagnético (Tabla 20).

Tabla 20. Bandas prohibidas de partículas de COB molidas con bolas de  $ZrO_2$ 

Muestra ( $ZrO_2$ )	Banda prohibida (eV)	$\lambda$ (nm)
30 min	3.0	414
1 h	3.0	414
	3.2	388
2.5 h	3.3	376
	3.7	336
5h	3.0	414

### 5.3.3. Propiedades texturales y superficiales: Microscopia Electrónica de barrido (MEB)

Esta técnica de caracterización permitió observar la morfología de cada material preparado; en la escoria COB, existen partículas de distintos tamaños<sup>7</sup>, algunas presentan desgaste mecánico por la molienda mientras que otras tienen una superficie lisa y sin poros aparentes. Por medio del análisis EDS, se detectaron elementos como zinc, aluminio y cobre en la superficie del material. El Cu específicamente se observa como partículas brillantes en la superficie del material debido a su alto número de electrones.

En la muestra COB oxi se observan rugosidades y zonas con mayor volumen con respecto a COB (Figura 27). En cuanto al análisis por EDS, la Figura 26 presenta contraste en la escala de grises y se observan zonas donde hay presencia de titanio (Ti). De igual manera, se realizó un análisis por MEB de una muestra estándar de hematita pura, la cual presentó una morfología similar a COB.

COB oxi-red muestra una morfología diferente a la escoria oxidada, se observan puntos brillantes en la superficie que podrían ser las especies de hierro metálico, ya que en el análisis de DRX la fase de hierro zerovalente está presente en 24% de la muestra.

<sup>7</sup> Ver Figura 17a



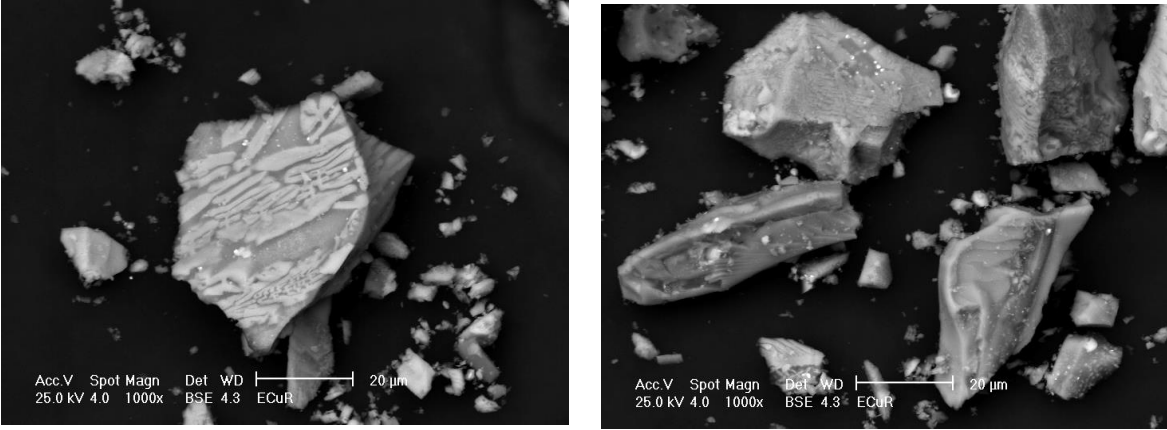


Figura 26. Micrografías de COB oxi-red

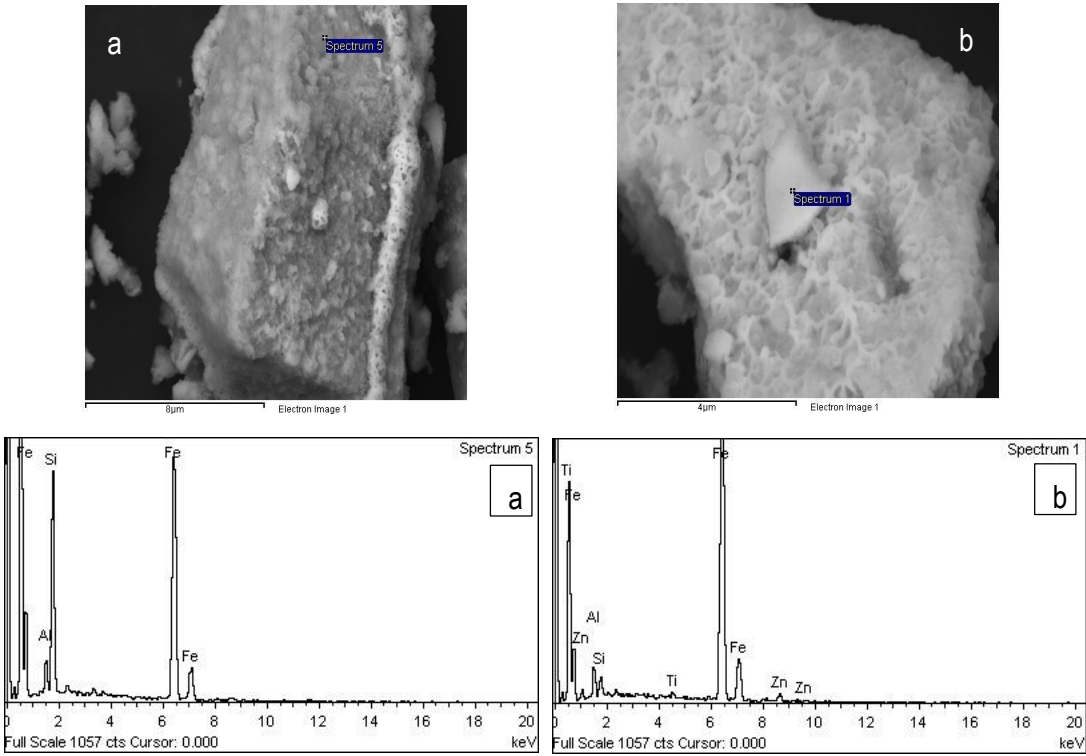


Figura 27. Micrografías de COB oxi y análisis EDS de la muestra.

En cuanto a las muestras generadas por molienda, se observan partículas de distintos tamaños que presentan desgaste mecánico (Figura 28). Se ha observado que de acuerdo con la dureza y tamaño de las bolas hay cambios en su tamaño de partícula, ver siguiente sección.

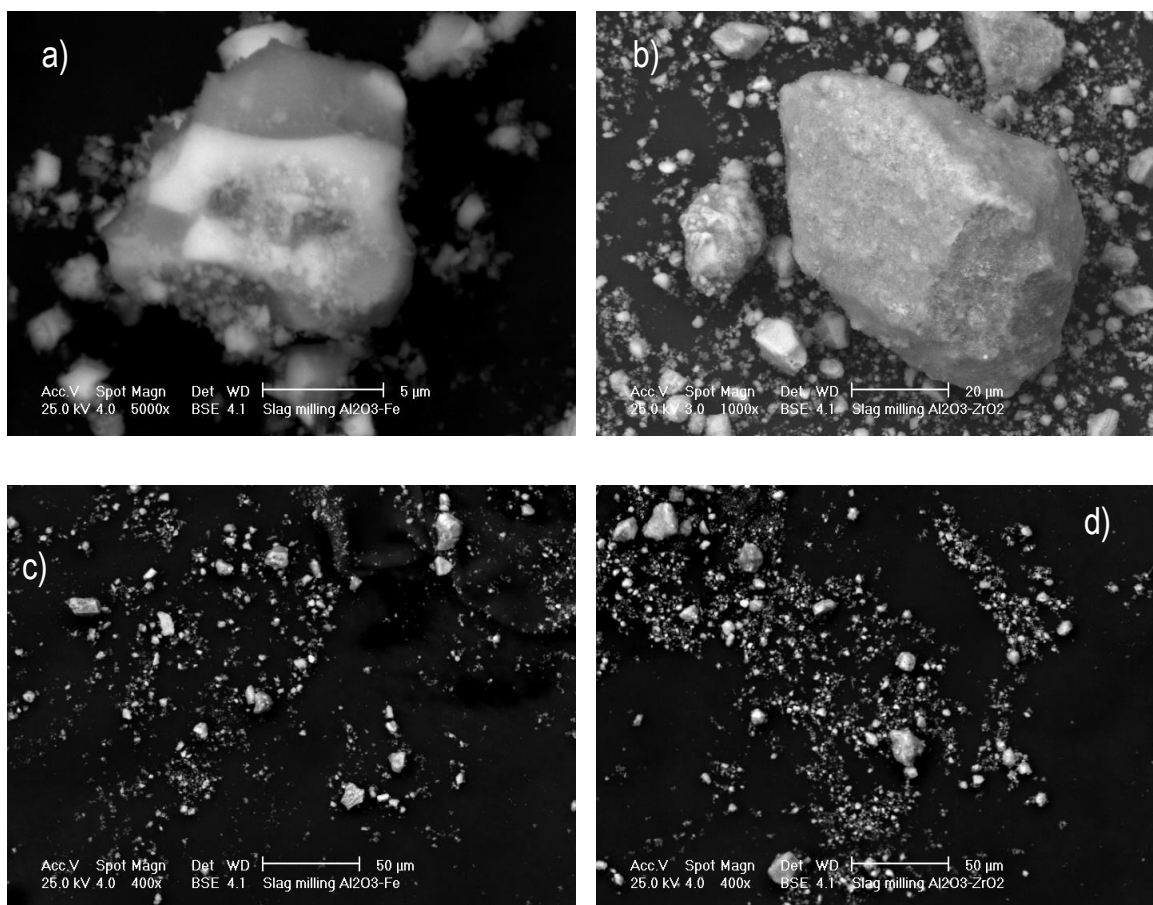


Figura 28. Microscopias de las partículas de la COB molidas con Fe a) y c), con ZrO<sub>2</sub> b) y d) del fotocatalizador

### 5.3.3.1. Tamaño de partícula: MEB

Para corroborar la disminución del tamaño de partícula de las muestras después de la molienda con Fe y ZrO<sub>2</sub>, se empleó el software **Image J**, el cual hace un contraste (blanco y negro) de las partículas en cada micrografía; para ello se tomaron cuatro imágenes al azar en la muestra colocada en el MEB (400X) y luego fue obtenida la correspondiente distribución promedio del tamaño de las partículas con un error de circularidad de un 10-30%.

Para este trabajo se analizaron las muestras COB, molidas con Fe a 5 h y a con ZrO<sub>2</sub> a 5 h. En las Figura 29, 30, 31 se muestran los resultados de la distribución del tamaño de partícula de cada una de estas muestras.

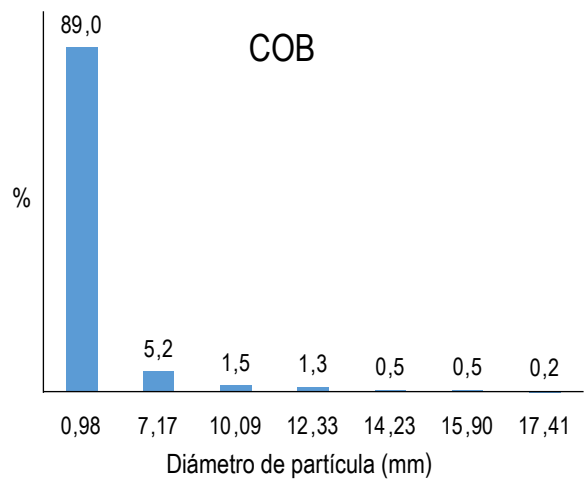


Figura 29. Gráfica de distribución del tamaño de partícula de COB

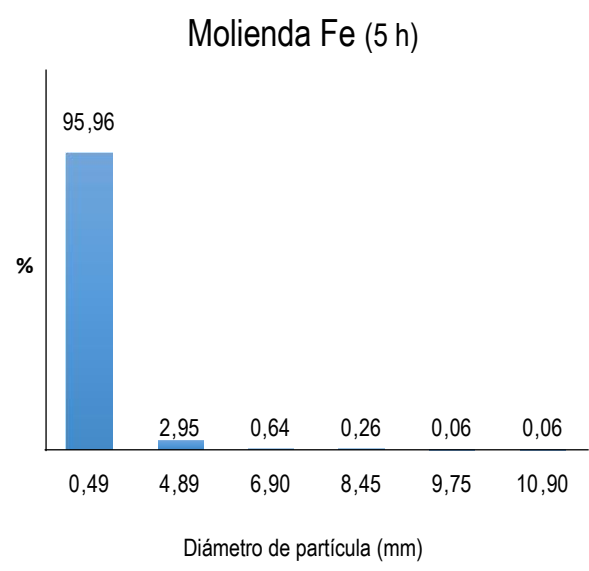


Figura 30. Gráfica de distribución del tamaño de partícula después de una molienda con bolas de Fe

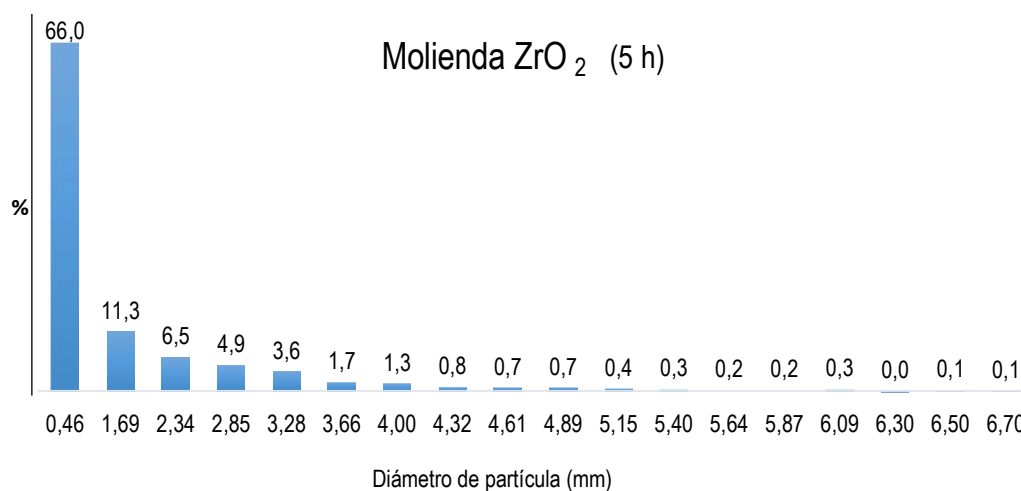


Figura 31. Gráfica de distribución del tamaño de partícula después de una molienda con bolas de ZrO<sub>2</sub>

Para el material COB, el tamaño de partícula identificado en mayor proporción corresponde a 0.98 mm, mientras que las partículas de mayor tamaño son de 41 mm; esto mantiene un buen acuerdo con lo esperado ya que la muestra pasó por un tratamiento previo donde se tamizó con una malla 400 ( $\Phi \approx 37$  mm).

Con respecto a la muestra de COB molida con bolas de Fe y ZrO<sub>2</sub>, Figura 30 y 31 respectivamente, el menor tamaño para ambas es de 0.46-0.49 mm, lo cual corresponde a cerca de un 60-80% de las partículas analizadas. Esto significa que después de 5 horas de molienda se redujo el diámetro de partícula en un 50% aproximadamente.

De igual manera, se observa que al emplear bolas con diversos tamaños de diámetro en la molienda hay una influencia en el tamaño final de las partículas, como se muestra en la Figura 30. Los resultados del tamaño de partícula después de la molienda corresponden a lo reportado en la literatura (Duda, 1977).

#### 5.3.4. Propiedades ligadas al proceso fotocatalítico: Pruebas electroquímicas y fotoelectroquímicas

La fotoelectroquímica está íntimamente ligada con la fotocatalisis heterogénea en disolución; lo anterior debido a que en un proceso fotocatalítico, aunque no hay control del potencial en el sistema, se produce un fenómeno de separación de cargas foto-inducido (Monllor, 2010).

Existen diversos tipos de experimentos electroquímicos que pueden o no involucrar luz para la determinación de distintas propiedades de la película del material semiconductor. Los experimentos que se emplearon en este trabajo se muestran a continuación.

#### *Potencial a circuito abierto*

La Figura 32 muestra los resultados del potencial a circuito abierto (OCP, por sus siglas en inglés *Open Circuit Potential*) de las muestras de escoria empleando la lámpara de Hg. Se observa que el potencial disminuye cuando la escoria es molida por cinco horas con bolas de acero; sin embargo las muestras de 0.5 h, 1 h y 2.5 h presentaron una menor respuesta a la luz UV, indicando una alta recombinación del par electrón-hueco ( $e^-h^+$ ). Por otra parte, la escoria COB y la escoria COB oxi fueron muy activas a esta luz y presentaron una baja recombinación de los pares  $e^-h^+$ .

La Figura 33 muestra el OCP de los fotocatalizadores con la lámpara de Xe. Al emplear este tipo de lámpara, la muestra COB oxi-red no se activó con esta luz debido a su contenido en hierro metálico, mientras que la escoria COB oxi es el material que presentó el mayor cambio de potencial debido al alto contenido de hematita, que es una fase activa en luz visible. Las muestras de la molienda no fueron activas a este tipo de luz, como ya se había mostrado en las pruebas de reflectancia difusa.

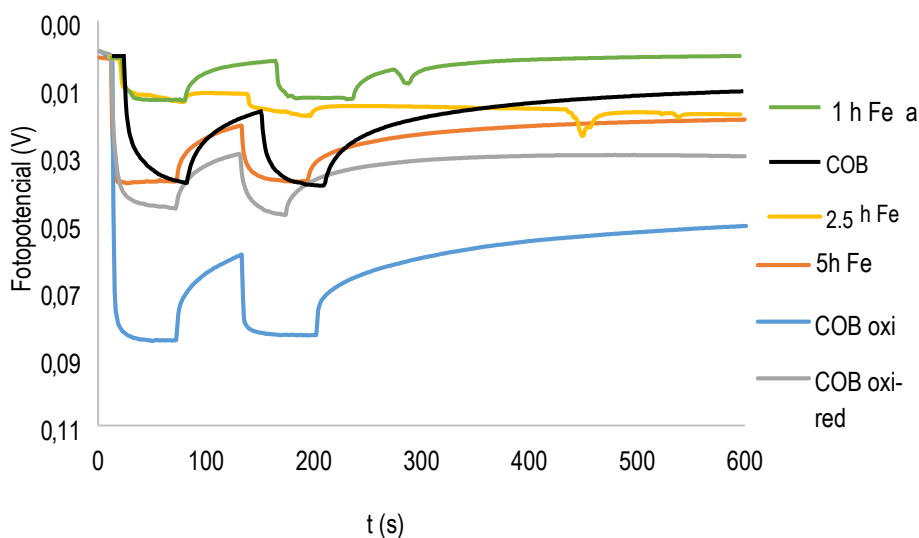


Figura 32. Potencial a circuito abierto (OCP) de las muestras de escoria con lámpara de Hg.

Muestras de la molienda con Fe y los tratamientos térmicos.

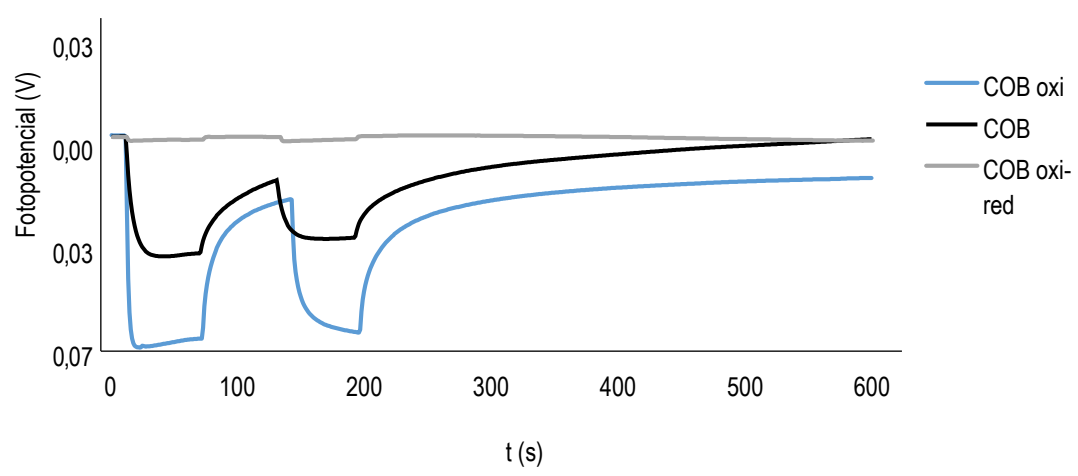


Figura 33. OCP con la lámpara de Xe

Espectroscopia de impedancia: Potencial de banda plana

A frecuencias altas, la capacitancia de la región de carga espacial se puede determinar a partir de la de la impedancia imaginaria, que indica la resistencia del material al paso de una señal de voltaje CA, según la ecuación 15.

$$\frac{1}{C_{SC}^2} = \frac{-1}{A 2\pi f Z_{im}} \dots\dots\dots(15)$$

Siendo,

$C_{SC}$ : La capacitancia en la superficie de carga ( $cm^4F^{-2}$ );  $A$ : área del fotocatalizador expuesta  $0.25 cm^2$   
 ;  $f$ : frecuencia (Hz)  $Z_{im}$ : Impedancia imaginaria ( $\Omega$ )

De forma general, las propiedades semiconductoras del material se obtienen por medio del gráfico potenciodinámico Mott-Schottky, en el que se representa el recíproco del cuadrado de la capacitancia contra la diferencia de potencial entre el semiconductor en el bulbo y el electrolito en bloque. El signo de la pendiente de la curva indica el tipo de semiconductor (n o p) y al trazar una tangente a la curva, que toque la ordenada al origen, se puede determinar el potencial de banda plana del semiconductor. El valor de la banda plana está íntimamente relacionado con la banda de conducción del fotocatalizador.

La determinación de la impedancia se realizó para las muestras COB, COB oxi, COB oxi-red y Fe 5h, evaluando diferentes frecuencias desde los 100 Hz hasta 1000 Hz, usualmente empleadas en estos experimentos (Fang *et al.*, 2015). En la Figura 34, se muestra el gráfico Mott- Shottky para la escoria COB.

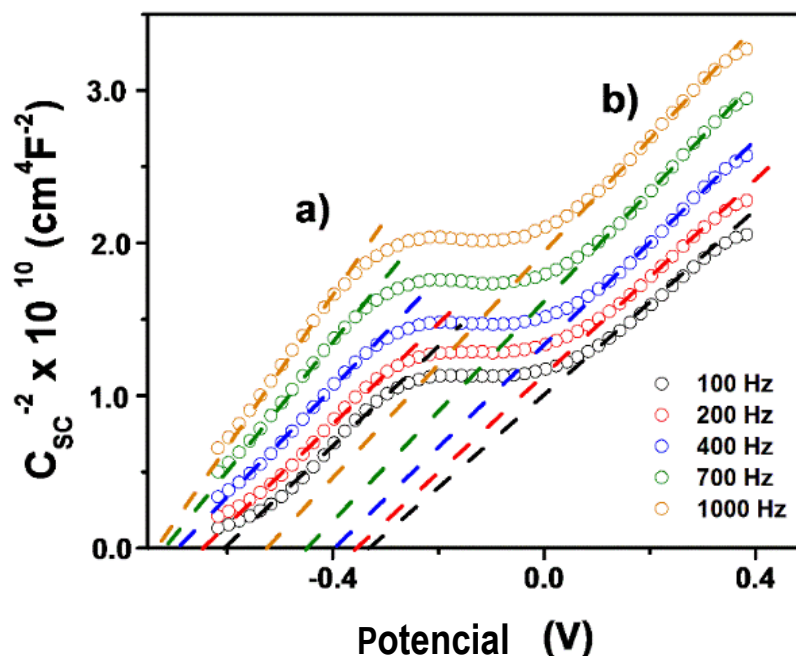


Figura 34. Gráfica de Mott-Schottky de COB a pH= 6.5, el potencial es referido al electrodo Ag/AgCl [3 M] KCl

Como se mencionó anteriormente, se pueden obtener los valores de banda plana<sup>8</sup> al extrapolar la curva a la ordenada al origen (Tabla 21). Al restar el valor de la banda plana de la banda prohibida se pueden calcular los valores de la banda de valencia (BV) (Beranek, 2011). Todos estos resultados se representaron en el correspondiente esquema de bandas (Figura 35).

En la Tabla 21 se muestran los resultados de la banda de conducción de la escoria COB con respecto al potencial de un electrodo de plata (Ag/AgCl), en la que se observa que este material se comporta como un semiconductor de tipo n, con dos valores de BC debido a su estado superficial.

<sup>8</sup> conocida como flat band (FB)

Tabla 21. Potencial de banda plana de la muestra COB a diversas frecuencias

Frecuencias (Hz)	$V_{fb}$ (mV vs Ag/AgCl [3M KCl])		$N_D \times 10^{21}$ (cm <sup>-3</sup> )	
	a)	b)	a)	b)
1000	-756	-554	4.89	6.30
700	-731	-429	5.51	6.06
400	-691	-377	6.22	6.50
200	-632	-365	6.31	7.16
100	-585	-330	6.19	7.51
Promedio	-679	-411	5.82	6.70

El quiebre de la curva de Mott-Shottky indica la presencia de un estado superficial, cuando el nivel de Fermi alcanza el nivel de energía del salto de electrones (banda prohibida), se descarga y se produce una meseta dependiendo del valor de la capacitancia en la capa de Helmholtz en la parte de unión al electrolito. Cuando se carga el estado superficial de los electrones que siguen fluyendo por la película delgada, las líneas Mott-Shottky continúan pero el potencial de banda plana se modifica según la cantidad de energía a liberar en el nivel de Fermi (Bisquert, 2014).

La Figura 35 presenta un esquema de bandas de los fotocatalizadores sintetizados a partir de la COB. En esta gráfica se observa que la BC, localizada en la parte superior del gráfico, se encuentra ligeramente por encima del potencial redox de producción de H<sub>2</sub>.

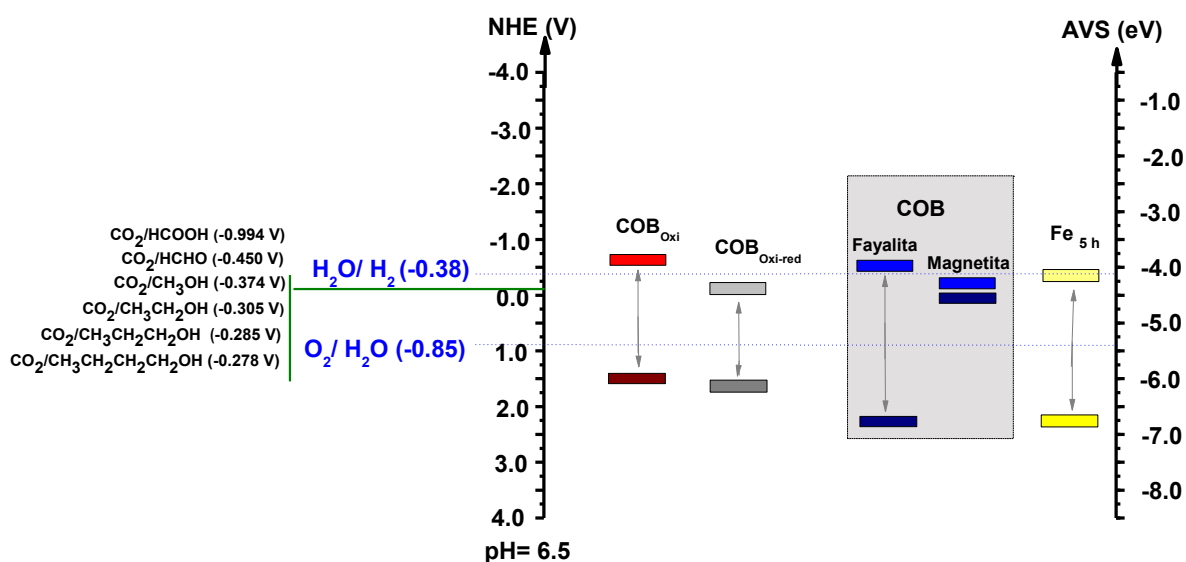


Figura 35. Esquema de bandas de diversas muestras de escoria con respecto a la escala al vacío (AVS). Muestras COB, COB oxi, COB oxi-red; muestras de la molienda con Fe a 5 h



Para las muestras producidas por tratamientos térmicos se observa que el valor de BC para el fotocatalizador COB oxi está por encima del potencial redox de producción de hidrógeno, mientras la escoria COB oxi-red su BC no alcanza al potencial de  $H_2$ , al igual que la escoria COB después de una molienda con bolas de Fe.

Diversos óxidos de hierro ( $FeO$ ,  $Fe_3O_4$  y  $Fe_2O_3$ ) muestran una banda de conducción positiva al igual que en los materiales explorados (Xu y Schoonen, 2000). El potencial de banda plana de un material semiconductor se puede modificar con el pH y el agente de sacrificio y/o electrolito empleado para su cuantificación.

La síntesis, caracterización y pruebas fotocatalíticas de los materiales sintetizados con fotodepósitos metálicos se muestra en una sección independiente debido a que esta parte se realizó en condiciones experimentales diferentes a las del laboratorio del IINGEN-UNAM.

#### 5.4. Pruebas exploratorias (fotocatalíticas)

Una vez realizada la caracterización de COB y de los materiales con tratamientos de molienda y térmicos se hicieron pruebas exploratorias de degradación con producción simultánea de hidrógeno empleando diversos agentes de sacrificio, considerando los compuestos orgánicos que se encuentran en mayor concentración en las *cabezas* y *colas* de la destilación de mezcal.

La Figura 36 muestra los resultados de la producción de  $H_2$  al emplear metanol en una concentración de 4000 mg/L usando los fotocatalizadores provenientes del tratamiento térmico (COB oxi y COB oxi-red), molienda con bola de acero (Fe 5h) y la escoria sin tratamiento (COB). La máxima concentración de  $H_2$  es cercana a  $1.3 \mu\text{mol}$  al usar la escoria reducida (COB oxi-red); sin embargo, a las tres horas de reacción se muestra que la producción disminuye hasta  $0.81 \mu\text{mol } H_2$  acercándose a la producción final de COB. Este efecto puede deberse a una mayor cristalinidad en el material debido a las altas temperaturas empleadas en su tratamiento. Mientras que las escorias COB oxi y COB Fe 5h, tienen un efecto negativo por la disminución de  $H_2$ .

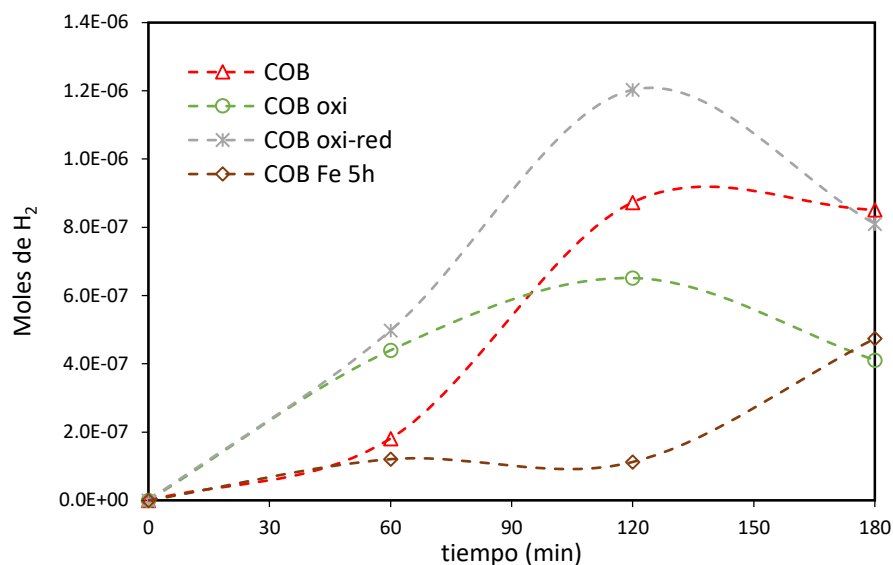


Figura 36. Gráfica de producción de hidrógeno empleando diversas muestras de escoria bajo lámparas UV y metanol [4000 mg/L]

La escoria COB oxi tiene un efecto negativo debido a su transformación en hematita (fase cristalina activa en la luz visible) que no es activa bajo irradiación UV. Por su parte la escoria COB Fe 5h sufrió cambios en la superficie y esto se observó en los espectros de reflectancia difusa.

Al emplear diversos tipos de agentes de sacrificio con escoria COB bajo la irradiación de lámparas UV, ver Figura 37. El metanol es el agente de sacrificio que genera la mayor producción de hidrógeno con respecto a los otros compuestos orgánicos, la polaridad y efecto estereoquímico de las moléculas se ve influenciado en la producción de H<sub>2</sub> (Lopez *et al.*, 2016).

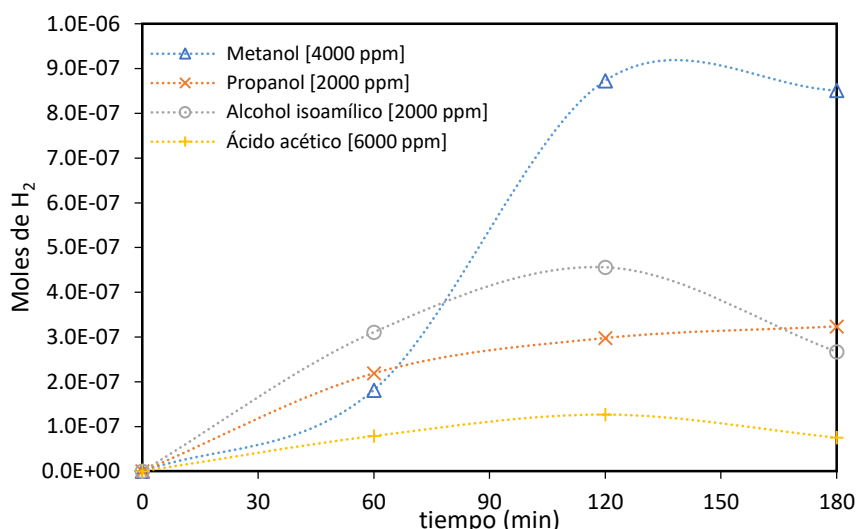


Figura 37. Producción de hidrógeno con escoria COB con diversos agentes de sacrificio

En estas pruebas no se analizó el contenido de carbono orgánico total, por lo cual no se identificó si se tuvo una degradación de los compuestos orgánicos en el sistema.

Por otra parte, se aumentó la concentración de los agentes de sacrificio<sup>9</sup> para observar si había efecto en la producción de hidrógeno, sin embargo, no se presentó un efecto mayor en la producción de hidrógeno (Figura 38 a) y b). Esto se debe a que a concentraciones mayores hay un mayor impedimento estérico por las moléculas en los sitios fotoactivos del material.

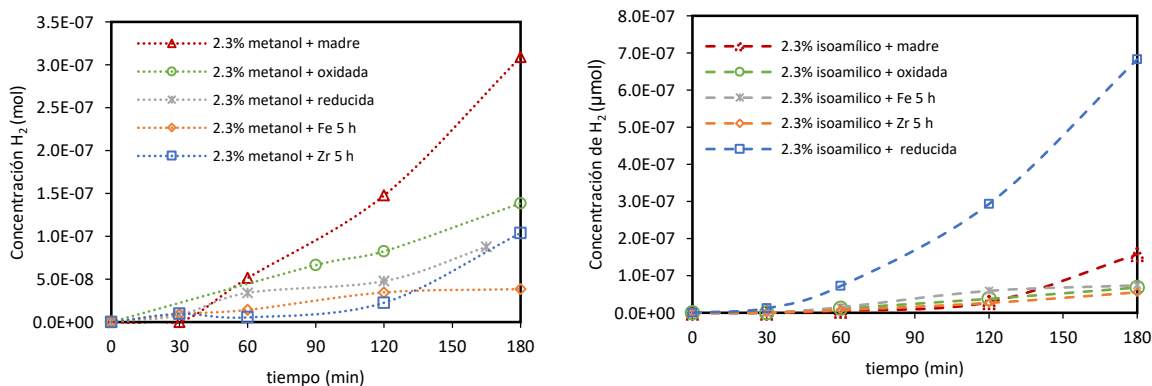


Figura 38. Gráfica de producción de hidrógeno con a) disolución de 23000 ppm de metanol y b) disolución de 23000 ppm de alcohol isoamílico

<sup>9</sup> Concentración inicial del metanol 0.4%, propanol 0.2% y alcohol isoamílico 0.2% hasta aumentar a 2.3% para todos los tres alcoholes empleados

En las pruebas exploratorias se empleó la misma concentración de alcoholes en concentraciones molares para hacer comparables tanto los resultados de producción de hidrógeno como de degradación de los agentes de sacrificio.

En la Figura 39, se muestran los resultados de la producción de hidrógeno al emplear metanol, propanol y alcohol isoamílico a [0.125 M] con el fotocatalizador COB, en estos experimentos se emplearon dos tipos de radiación: UV y solar simulada. Se realizaron blancos de reacción donde se colocó la escoria de cobre COB sin luz; la máxima producción de  $H_2$  para estos experimentos fue de  $0.2 \mu\text{mol}$  a seis horas de reacción.

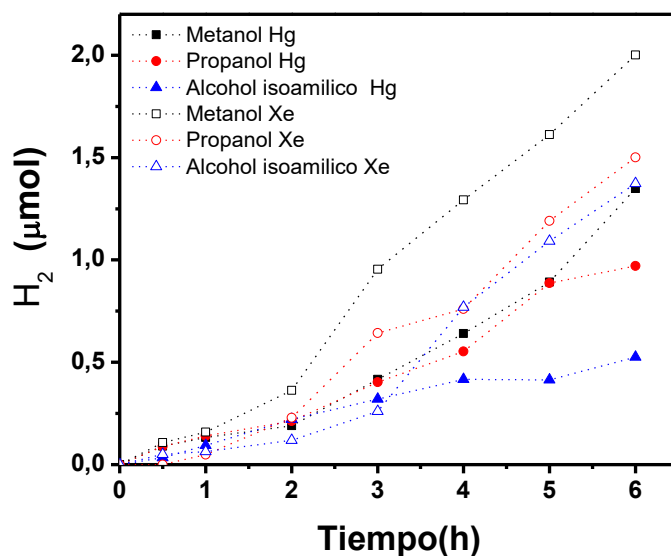


Figura 39. Gráfica de producción de hidrógeno al emplear alcoholes [0.125 M] bajo irradiación UV (Hg) y solar .  
Condiciones experimentales: 1g/L fotocatalizador, 300 rpm, sin control de pH

En la Tabla 22 se muestra la producción de hidrógeno y la degradación bajo la irradiación UV y de simulación solar. En términos de degradación y producción de hidrógeno se observa que la eficiencia sigue el orden metanol > propanol > alcohol isoamílico. La radiación solar simulada es más eficiente para la producción de hidrógeno, mientras que la degradación de estos compuestos es similar aplicando ambos tipos de irradiación.

Tabla 22. Comparación de la producción de hidrógeno y degradación de alcoholes aplicando lámparas UV y simulación solar de Xe

Lámpara	UV (Hg)		Simulación solar (Xe)	
	Producción promedio H <sub>2</sub> ( $\mu\text{mol g}^{-1}\text{h}^{-1}$ )	Degradación (%)	Producción promedio H <sub>2</sub> ( $\mu\text{mol g}^{-1}\text{h}^{-1}$ )	Degradación (%)
Metanol	0.054	17.32	0.113	13.94
Propanol	0.014	3.29	0.114	3.49
Isoamílico	0.008	3.42	0.088	1.98

La degradación fue evaluada después de seis horas de reacción. De acuerdo con los resultados obtenidos de las pruebas exploratorias se determinó que la escoria de cobre sin tratamiento (COB)<sup>10</sup> es el mejor fotocatalizador para emplear en fotocátalisis, por lo cual se propone su uso en los estudios cinéticos.

### 5.5. Eficiencia cuántica

La eficiencia cuántica o rendimiento cuántico se define como la cantidad de reactivo consumido o producto formado por la cantidad de fotones absorbidos por el sistema experimental (Lehóczki *et al.*, 2013).

Por medio de los actinómetros<sup>11</sup> es posible determinar flujos fotónicos, es decir, la cantidad de fotones absorbidos de una lámpara en un reactor (con una geometría específica) por unidad de tiempo. Generalmente se emplean actinómetros químicos, aunque pueden emplearse equipos llamados fotodiodos o dosímetros (Montanti, 2006).

Un actinómetro químico es un compuesto que es sensible a una cierta fuente de irradiación (UV o Visible) capaz de transformarse en otro compuesto por medio de una reacción química, de la cual es conocido su rendimiento cuántico. Al determinar la velocidad de reacción es posible conocer la velocidad de absorción de fotones.

<sup>10</sup> El material COB mostró la máxima velocidad de 0.35  $\mu\text{mol/h}$  H<sub>2</sub> al emplear metanol [4000 ppm]

<sup>11</sup> La actinometría es una parte de la física que estudia la intensidad y acción química de las radiaciones.

En este trabajo se empleó como actinómetro al ferrioxalato de potasio (Figura 40), preparando una disolución de concentración conocida [0.005 M], la cual se irradia con luz UV en donde el hierro Fe<sup>3+</sup> se reduce a Fe<sup>2+</sup>.

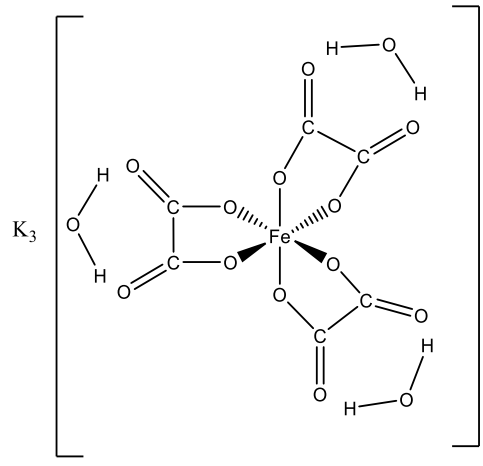


Figura 40. Estructura química del complejo de ferrioxalato de potasio

La velocidad de producción de los iones de hierro puede ser determinada espectroscópicamente debido a que se forma un complejo entre el ferrioxalato de potasio con la 1,10-fenantrolina, que se puede detectar a 510 nm.

Al realizar las mediciones del flujo fotónico es indispensable conocer datos y parámetros del sistema experimental y obtener algunos por medio de la actinometría. En general el flujo fotónico (*q*) puede ser obtenido con la Ecuación 16 (Su *et al.*, 2014), ver metodología:

$$q = \frac{\Delta A}{t} \times \left( \frac{V_a \times V_c}{V_b} \right) \times \frac{N_A}{\Phi_{Fe^{2+}} \times \epsilon_{510nm} \times l} \dots\dots\dots(16)$$

La Figura 41 muestra la curva de formación del complejo de Fe(II)-1,10-fenantrolina a 510 nm con respecto al tiempo, es decir la reducción del Fe(III) a Fe(II) en el ferrioxalato de potasio, bajo la irradiación con las lámparas UV.

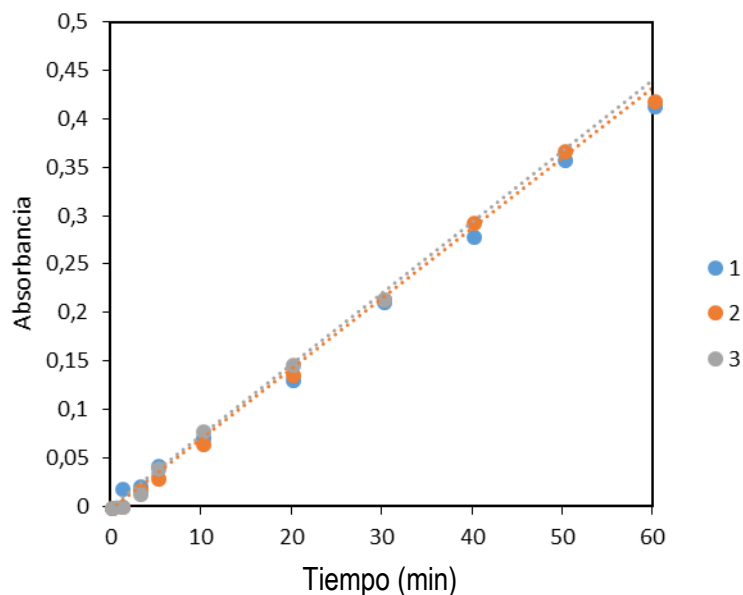


Figura 41. Curva de formación del complejo Fe(II)-1,10-fenantrolina con respecto del tiempo

La linealización de las curvas de formación del complejo de hierro con la 1,10-fenantrolina en función del tiempo, permite obtener la pendiente de las curvas para aplicarla a la Ecuación 16.

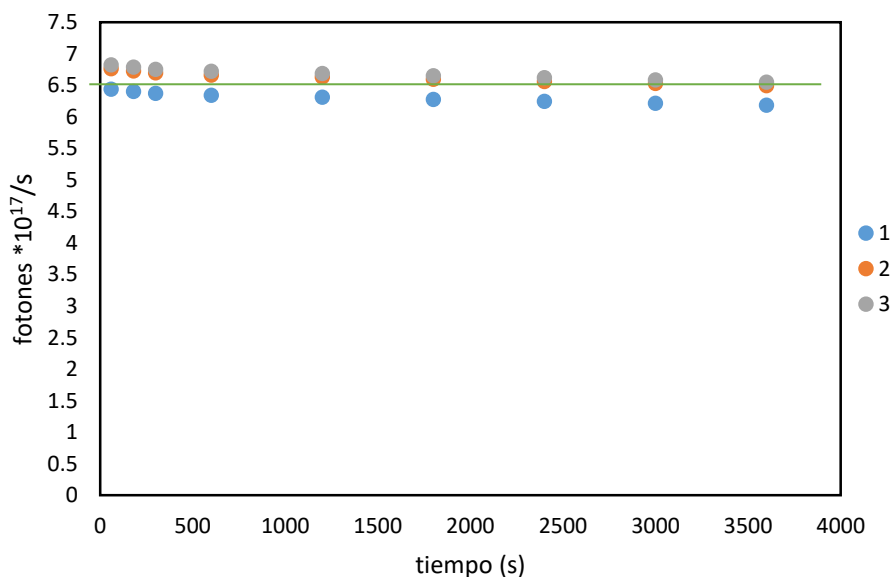


Figura 42. Flujo fotónico del sistema experimental con 3 lámparas UV

La cantidad de fotones con respecto al tiempo puede apreciarse en la Figura 42, en la cual se observa que el flujo fotónico promedio fue de  $6.5 \times 10^{17}$  fotones/s para un sistema de 3 lámparas UV de 8 W.

En la Tabla 23 se comparan los resultados de otros trabajos que reportan los flujos fotónicos. En la mayoría de los sistemas experimentales se emplea una sola lámpara UV o de xenón; cuando se emplean lámparas con gran potencia aumenta el flujo fotónico lo cual no es indicativo de un aumento en su eficiencia cuántica, ya que este parámetro depende de las características del fotocatalizador, del agente de sacrificio, del sistema experimental, entre otros factores.

Tabla 23. Flujos fotónicos de diversos sistemas fotocatalíticos

Tipo de lámpara y marca	$\lambda$ (nm)	Material del reactor	Distancia del reactor	Flujo fotónico (fotones/s)	Referencia
UV Optimax	365	---	---	$4 \times 10^{17}$	Su <i>et al.</i> , 2014
UV Jelosil 250 W	330-450	Cuarzo	20 cm	$7.1 \times 10^{17}$	Chiarello <i>et al.</i> , 2009
UVA Oriel ---	300-400	Boro silicato	10 cm	$4.51 \times 10^{17}$	Kandiel <i>et al.</i> , 2011
Xe 450W Osram	320	Boro silicato	---	$29.73 \times 10^{17}$	Ismail <i>et al.</i> , 2013
Xe Phillips XOP 1 kW	290-400	Borosilicato	---	$17.88 \times 10^{17}$	Cavalgante <i>et al.</i> 2015
3 lámparas UV 8W Penray	254	Borosilicato	13 cm	$6.5 \times 10^{17}$	Este trabajo

---: sin información, UV: Ultravioleta, Xe: xenón

De acuerdo con los resultados obtenidos en este trabajo, el flujo fotónico al emplear tres lámparas UV, que se encuentran a 13 cm de distancia, es similar al de otros sistemas que emplearon una sola lámpara de mayor energía a las de este estudio.

Por otra parte, es posible conocer la eficiencia cuántica aparente (ECA) de un sistema experimental por medio de la Ecuación 17 (Chiarello *et al.*, 2009; Su *et al.*, 2014).

$$ECA = \frac{2(rH_2)}{(I_\lambda)A} \times 100\% \dots\dots\dots (17)$$

Donde:

$rH_2$  = Velocidad de producción de hidrógeno

$I_\lambda$ = Flujo fotónico a una longitud de onda específica o un rango de longitudes de onda

A: Área iluminada

El múltiplo 2 se refiere a la transferencia de dos electrones para obtener una molécula de H<sub>2</sub>. La eficiencia cuántica de la producción de hidrógeno en el sistema puede calcularse con la ecuación previamente descrita, para la radiación ultravioleta con un área de 0.0316 m<sup>2</sup>. La ECA es baja



considerando que existen sistemas que reportan hasta un valor del 50% (Chiarello *et al.*, 2010); esto se debe a la baja producción de hidrógeno con alcoholes a una concentración [0.125 M] (Tabla 24).

Tabla 24. ECA de producción de hidrógeno con tres lámparas UV de 8 watts

Alcohol	ECA (%)
Metanol	0.01
Propanol	0.008
Isoamílico	0.004

En cuanto al análisis del ECA de la lámpara de simulación solar (Xe), fue necesario el empleo de un radiómetro para obtener la irradiancia ( $W/m^2 \cdot nm$ ) en cada longitud de onda en un rango de 200 a 600 nm. El espectro de irradiación de lámpara modelo 6258 xenón de 300 W (Newport™) se muestra en la Figura 43.

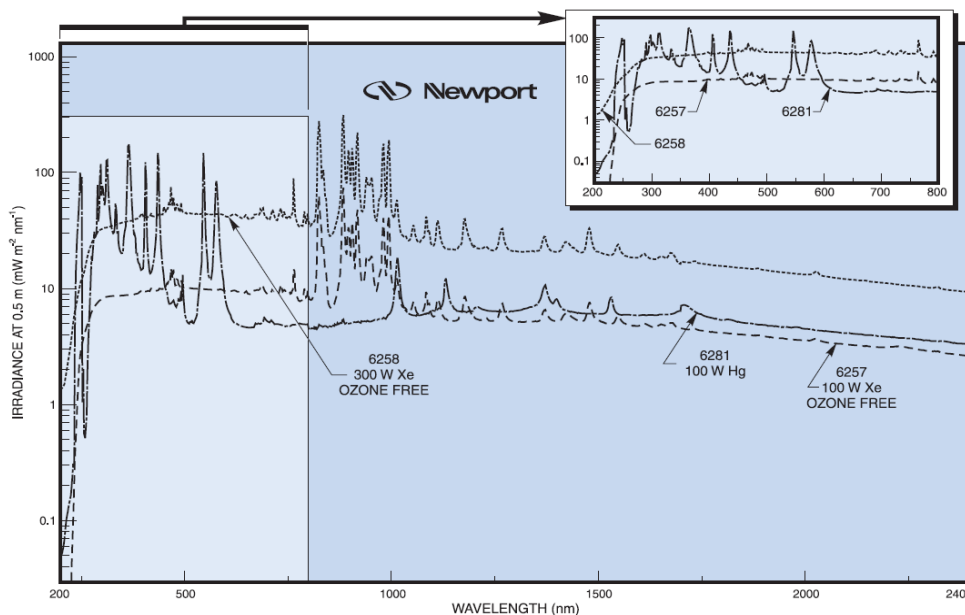


Figura 43. Espectro de irradiación de lámparas marca Newport™

Para obtener el flujo fotónico de la lámpara de Xe de este estudio fue necesario realizar una conversión de la irradiancia espectral, convirtiéndola a número de fotones por la energía asociada a cada longitud de onda. Finalmente, la energía fotónica espectral se calculó como la suma de la energía en las longitudes de onda (fotones/m<sup>2</sup>.s). Esta energía fotónica se debe transformar a energía cuántica medida en Einsteins. Para el caso de la lámpara se obtuvo un flujo cuántico de 110  $\mu E/m^2 \cdot s$  en un

área de iluminación de 0.0015708 m<sup>2</sup>. Con estos datos y la producción de hidrógeno de los alcoholes a una concentración de [0.125 M] se realizó el cálculo de la ECA (Tabla 25).

Tabla 25. ECA de producción de hidrógeno con lámpara Xe

Alcohol	ECA (%)
Metanol	0.22
Propanol	0.08
Isoamílico	0.01

La ECA de la producción de hidrógeno empleando la lámpara de simulación solar es baja; sin embargo, con respecto al ECA al emplear las lámparas UV es diez veces mayor por lo que se obtuvo una mayor producción de hidrógeno.

## 5.6. Estudios cinéticos

Las cinéticas de producción de hidrógeno con escoria metalúrgica de cobre sin tratamiento se realizaron utilizando disoluciones de metanol, propanol, alcohol isoamílico, una mezcla de los tres alcoholes y una muestra real. La prueba con la mezcla pretende evaluar la producción de hidrógeno y la degradación de los alcoholes, como se encuentran en las *cabezas* y *colas*. En todos los experimentos se corrieron blancos de reacción. Las cinéticas de producción de hidrógeno se evaluaron en modo continuo, con un flujo de nitrógeno constante de entre 20-40 cm<sup>3</sup>/min con una duración de 1.5 días o 37 horas de reacción. La degradación de los alcoholes fue evaluada al inicio y final de las cinéticas por medio del carbono orgánico disuelto (COD).

La Figura 44 muestra la producción de hidrógeno con metanol [4000 mg/L]; la máxima producción de este combustible fue de 7 μmol/h a 20 horas de tiempo de reacción. La cinética de producción de hidrógeno con escoria sin luz y metanol muestra una contribución del combustible por medio de reacciones alternas con los componentes de la escoria metalúrgica.

En la cinética de producción de hidrógeno con propanol se observa que a 14.5 horas se presentó la máxima evolución del gas con cerca de 8 μmol/h, y de igual forma que en la cinética de metanol, la

comparación entre la evolución de hidrógeno con la escoria en la oscuridad y en la luz muestra un efecto catalítico con la iluminación.

En la Figura 44 se observa que el propanol fue el alcohol con la mayor producción de hidrógeno; además de que es la cinética en donde se observa el menor tiempo de reacción, esto se puede explicar con su concentración y polaridad. Este comportamiento es similar al previamente reportado por Patsoura *et al.* (2007).

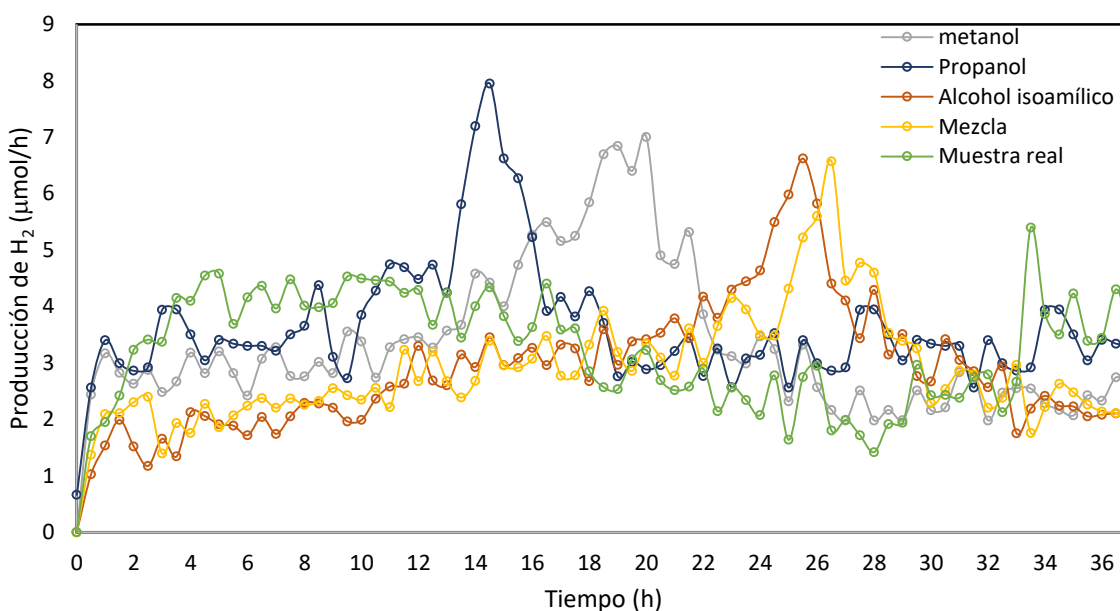


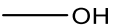
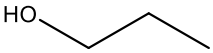
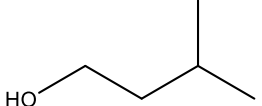
Figura 44. Cinéticas de producción de hidrógeno utilizando diferentes muestras de alcoholes bajo irradiación con lámpara de Xe. Condiciones experimentales: dosis de COB 1g/L, agitación de 300 rpm, sin control de pH

En el caso del alcohol isoamílico la máxima producción es cercana a 7  $\mu\text{mol/h}$  H<sub>2</sub> después de aproximadamente 25 horas de reacción; mientras que la mezcla de reacción presentó un comportamiento similar al alcohol isoamílico y esto puede deberse a una competencia por los sitios activos del material en la mezcla de reacción. La muestra tiene una baja producción de hidrógeno debido a los compuestos químicos que contiene y mostró una baja degradación, 10% referido a COD.

Por otro lado, se corrió como blanco la cinética de producción de hidrógeno con cada alcohol y luz, en el caso del metanol no se observó una contribución importante de este alcohol, ya que se obtuvieron producciones desde 0.5 hasta 1.25  $\mu\text{mol}$  H<sub>2</sub> a lo largo de la cinética. Claramente hay un efecto fotocatalítico en las reacciones.

La Tabla 26, muestra la constante dieléctrica de los alcoholes empleados en este trabajo, considerando que esta magnitud está relacionada directamente con la polaridad de los compuestos, se observa que la tendencia de esta constante decrece conforme aumenta el número de carbonos lo cual afecta la producción de hidrógeno.

Tabla 26. Propiedades químicas y eléctricas de los alcoholes empleados

Alcohol	Estructura química	Concentración (ppm)	Concentración [mMol]	Constante dieléctrica ( $\epsilon$ )	Máxima producción $H_2$ ( $\mu\text{mol/h}$ )
Metanol		4000	124.88	33	7.0
Propanol		1240	20.63	20	7.95
Isoamílico		1680	19.07	15	6.62

En cuanto a la degradación de los alcoholes, los resultados de la remoción en términos de Carbono Orgánico Disuelto (COD) después de 1.5 días de reacción fueron muy bajos; inferiores al 5 -7%.

### 5.7. Ciclabilidad del mejor fotocatalizador

Como ya se había mencionado, en las cinéticas de producción de hidrógeno el fotocatalizador que mostró mejor desempeño fue la escoria COB, debido a sus características físicoquímicas, ópticas, electroquímicas y foto-electroquímicas. En las pruebas de ciclabilidad de la escoria COB se empleó metanol [4000 mg/L], evaluando al menos tres ciclos (Figura 45).

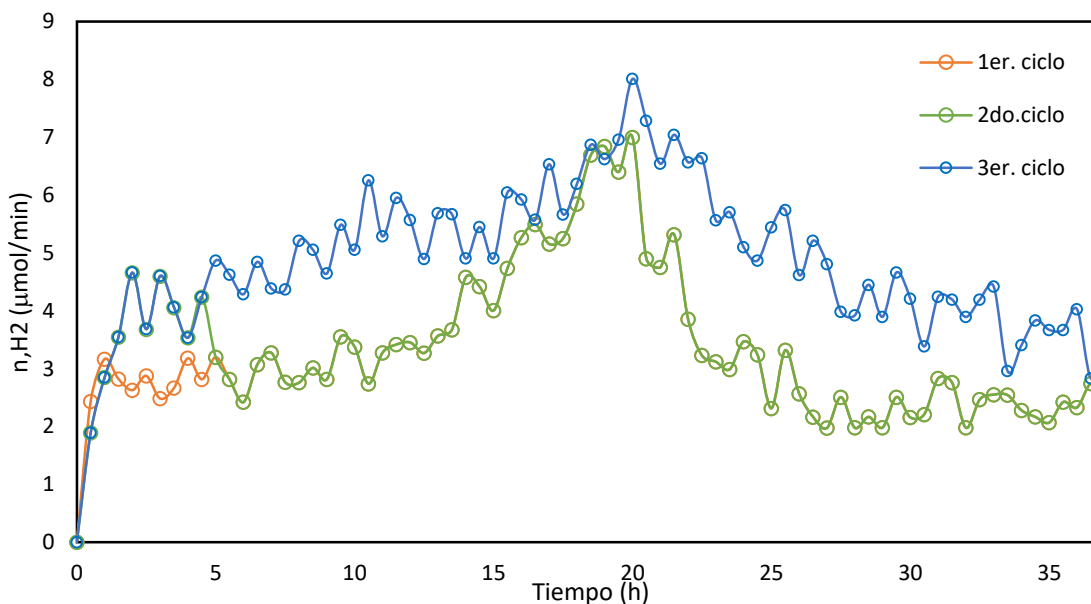


Figura 45. Ciclabilidad de COB para el proceso de producción de hidrógeno utilizando metanol [4000 mg/L]

Los primeros dos ciclos de uso muestran que no hay un efecto sobre la producción de hidrógeno, mientras en el tercer ciclo incrementa la generación del gas  $H_2$ . Este comportamiento puede estar ligado a diversos procesos en el sistema fotocatalítico, relacionados al material semiconductor.

Un estudio de Sorathiya y colaboradores en 2016, indica que la pérdida de fases cristalinas o elementos en la matriz del fotocatalizador tras los ciclos, puede aumentar el proceso fotocatalítico (degradación, en su caso) y en ese mismo trabajo expone que una disminución del área superficial específica y cambios en el punto isoeléctrico disminuyen la eficiencia del material. Mientras que por su parte Miranda en 2014 encontró que al reactivar el material por algún proceso puede eliminar los compuestos adsorbidos y permite regenerar los sitios activos del material; como consecuencia de este, se mejora la fotocatalisis en el sistema con el aumento de ciclos.

En este trabajo se evaluó la pérdida de hierro de la escoria, analizando el hierro lixiviado en las pruebas, el cual está por debajo de 1.5 mg/L, lo cual es bajo si se considera que más de un 50% de la composición del fotocatalizador es hierro, de acuerdo con los análisis de FRX. Sin embargo, para tener claro que ocurre en los ciclos de uso y su aumento en la producción de hidrógeno se deben realizar análisis más detallados del semiconductor como pruebas XPS (antes y después de los ciclos) e incluso un análisis del punto isoeléctrico del material.

## 5.8. Tratamiento por modificación superficial con fotodepositos metálicos

En esta parte del trabajo de tesis se presentan y discuten los resultados de la síntesis, caracterización y pruebas experimentales de degradación de metanol con una producción simultánea de hidrógeno con los fotodepositos metálicos de Pt, Ag, Ni y una mezcla Níquel con Plata (Ni+Ag).

La síntesis realizada por medio de la técnica de fotodeposito tiene como ventajas:

-El empleo del mismo sistema fotocatalítico para la síntesis, -Seguimiento del depósito por medio de la evolución de hidrógeno, -Empleo de disoluciones acuosas con el ion metálico a fotodepositar.

Y como desventajas: una agitación magnética produce la adhesión del catalizador al sistema de agitación, además, la recuperación del catalizador en el sistema fotocatalítico es complicada.

En cuanto al fotodeposito se muestran de forma visible cambios en la coloración del material (Figura 46), debido a las nanopartículas depositadas sobre COB.

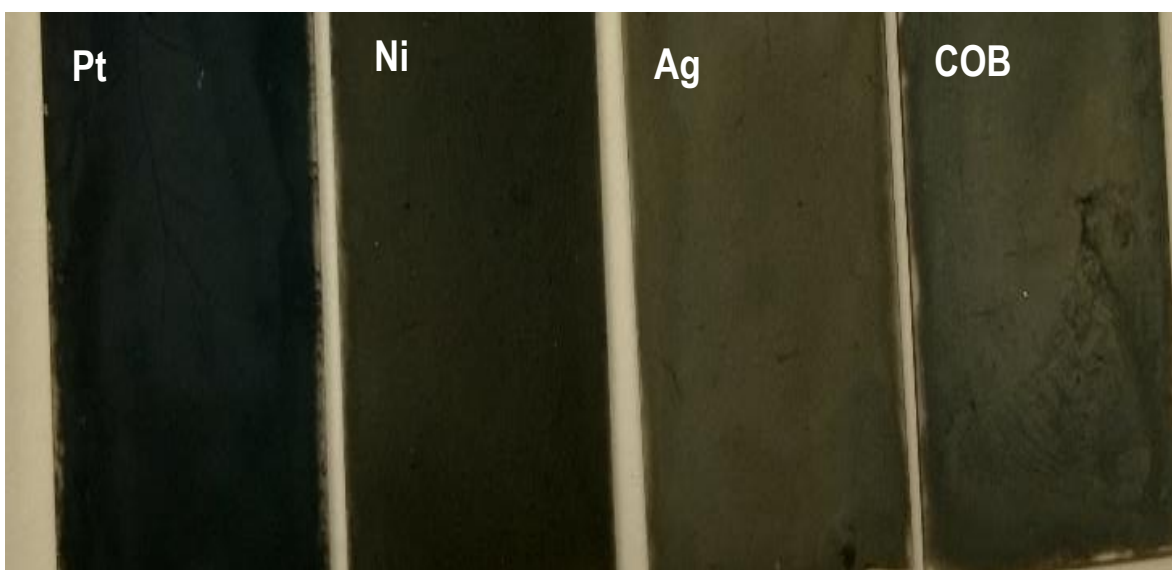


Figura 46. Fotodepositos metálicos/COB y COB, muestras ya colocadas como películas delgadas sobre un vidrio convencional

La Figura 47 muestra los resultados del análisis de DRX de los fotodepositos metálicos sobre COB. La cantidad teórica de metal depositado es del 1% y no se observan cambios en las fases cristalinas del material.

Fue necesario realizar una película de los fotocatalizadores debido a que la agitación en el reactor era magnética.

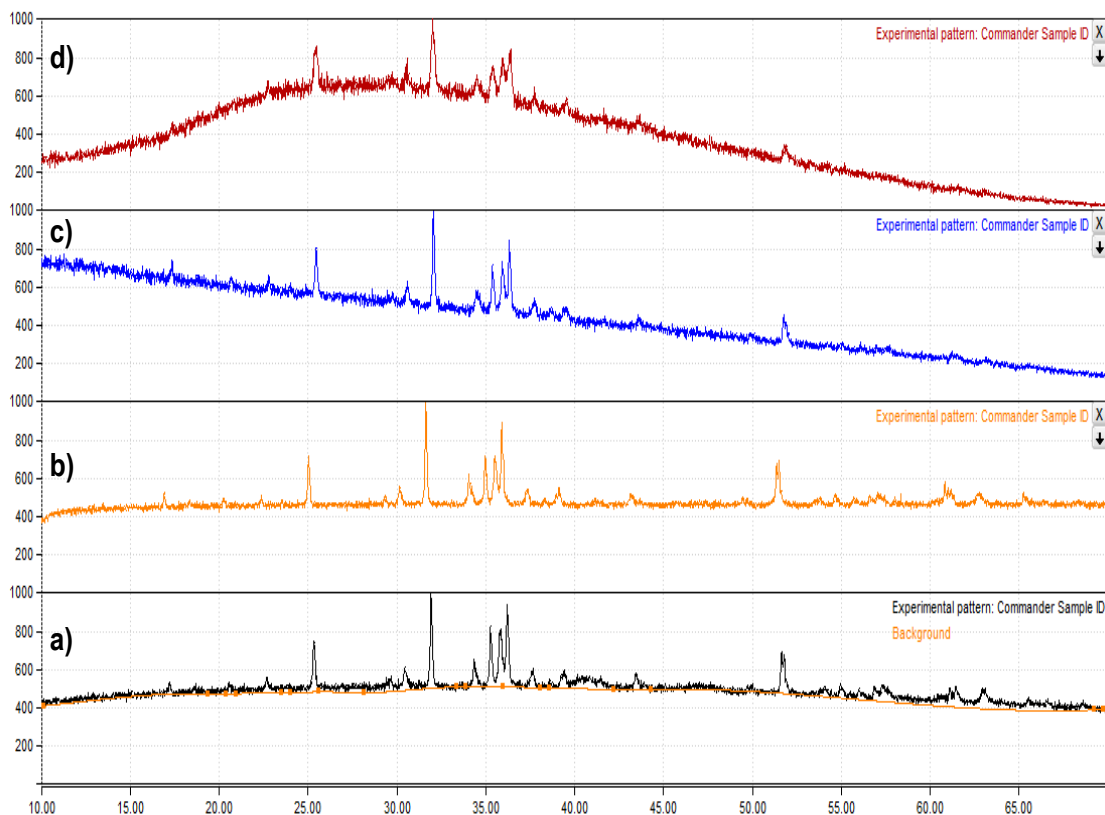


Figura 47. Difractogramas de: a) COB, b) Pt/COB, c) Ag/COB y d) Ni/COB

En cuanto a los análisis de reflectancia difusa UV-vis, las curvas muestran cortes debido al cambio de la lámpara UV de 200-337 nm, la lámpara de radiación Vis de 338-799 nm y la lámpara IR de 800-2500nm. La Figura 48 muestra como ejemplos el efecto de las nanopartículas de Pt, Ni y Ag sobre COB. De forma general, los fotocatalizadores sintetizados exhiben una mayor absorción de energía.

La banda prohibida de estos fotocatalizadores muestra un desplazamiento hacia la región visible del espectro. Por lo tanto, la adición de metales sobre la superficie de COB indica que estos catalizadores pueden ser empleados bajo la acción de la luz solar o propiamente en este estudio con lámparas que simulen la radiación solar.

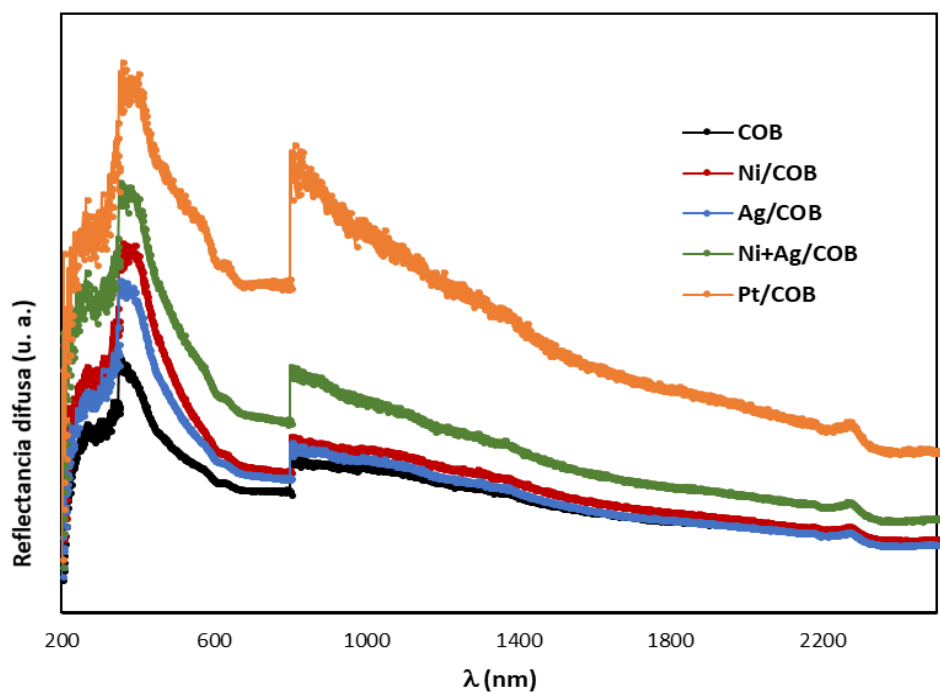


Figura 48. Espectros de reflectancia difusa de la escoria COB y muestras de este residuo con depósitos metálicos

Al analizar los depósitos realizados sobre COB por Microscopía Electrónica de Transmisión (MET), presentados en las Figuras 49 y 50, para las muestras de Pt/COB y Ni+Ag/COB se observan nanopartículas metálicas. En la Figura 49 se ilustra una micrografía de la muestra Pt/escoria, para la que en la parte baja de la imagen, las nanopartículas de Pt están aisladas con respecto a la parte superior en la que se observan aglomerados de este metal.

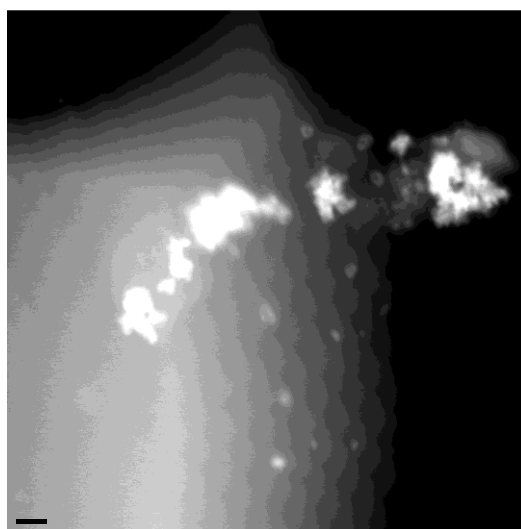


Figura 49. Micrografías de la muestra de Pt/COB (Escala 20 nm)



Al realizar un análisis por EDS de las partículas de la Figura 49 se confirma la presencia de Pt (Tabla 26). Con estos análisis no fue posible visualizar la carga metálica.

Tabla 26. Análisis EDS de Pt/escoria de cobre

Elemento	% Peso	% Atómico
O	18.04	49.70
Si	11.92	18.71
Pt	42.03	9.50
Fe	28.01	22.10

Aunque en la escoria que contiene Ag + Ni, al 1% respectivamente, no se determinaron de forma clara las nanopartículas depositadas, al hacer un análisis EDS y por contraste Z, se observó que están presentes estos metales sobre la escoria de cobre (Figura 50).

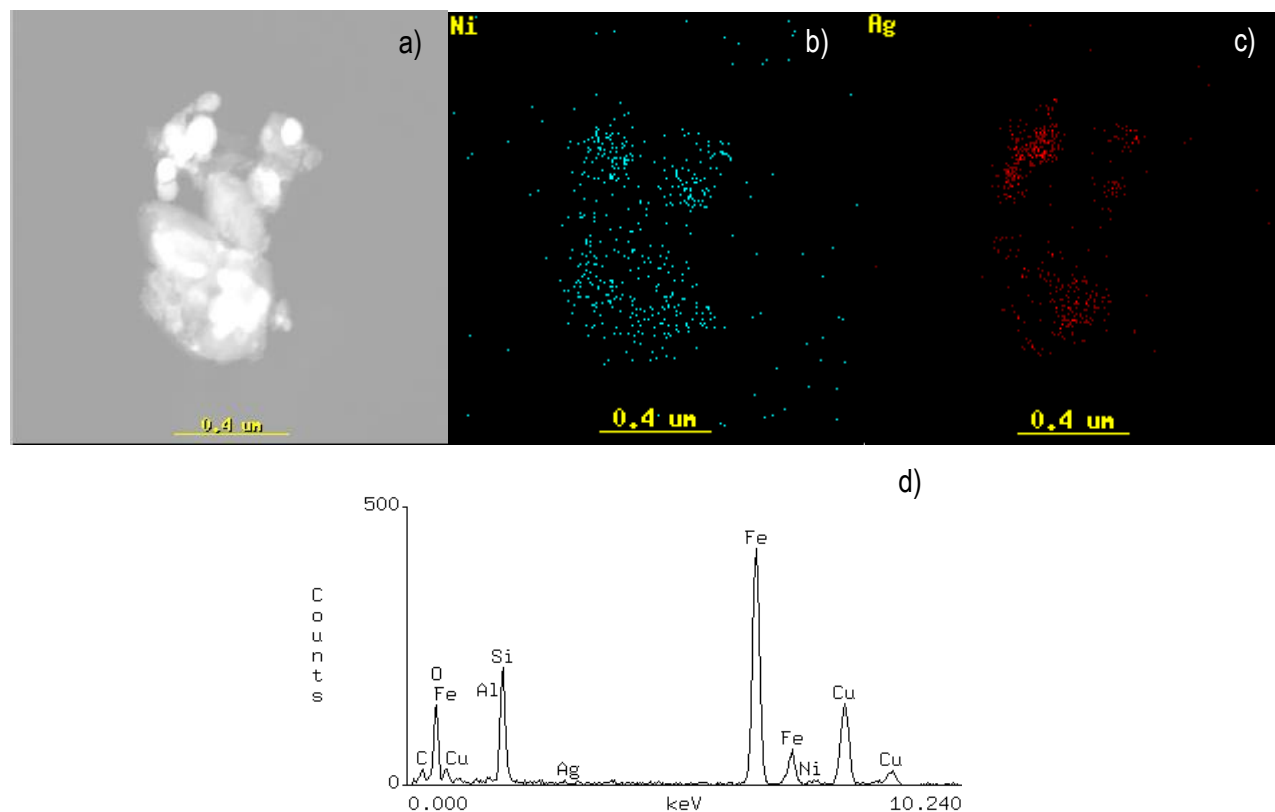


Figura 50. a) Micrografías de una muestra de Ag+Ni/COB, b) y c) Contraste zeta de escoria con el depósito de partículas con Ni y Ag, respectivamente y d) EDS.

En cuanto a los resultados de la producción de hidrógeno empleando metanol, las pruebas de los depósitos metálicos se realizaron con 200 mg del fotocatalizador para elaborar la película sobre el cristal convencional de un área de 1" x 2" (Figura 51) empleando 900 mL de la disolución alcohólica.

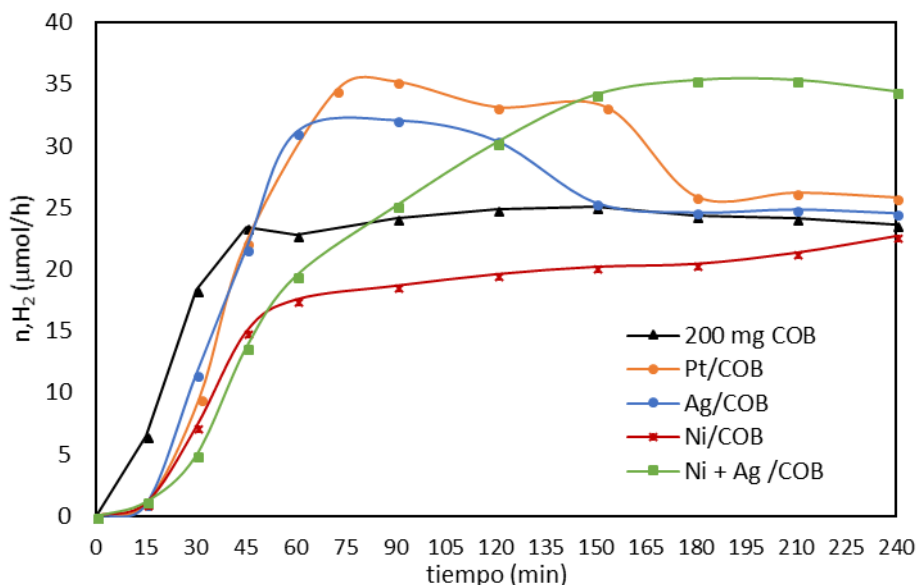


Figura 51. Producción de hidrógeno empleando metanol [4000 mg/L]

La evolución de hidrógeno se siguió por al menos cuatro horas de reacción. La Tabla 27 muestra la máxima producción de hidrógeno de los fotocatalizadores empleados. La producción de H<sub>2</sub> se mantuvo estable, el efecto del tiempo es despreciable ya que existen variaciones desde 0 a 6 μmol del gas.

Tabla 27. Comparación de la producción de H<sub>2</sub> con respecto al tiempo de reacción para la COB con y sin fotodepositos metálicos

Fotocatalizador	Producción H <sub>2</sub> (μmol/h)	
	1 h	4 h
COB	22.8	23.6
Pt/COB	29.5	25.8
Ag/COB	31.1	24.5
Ni/COB	17.5	22.7
Ni + Ag/COB	17.0	30.11

El comportamiento de los fotocatalizadores, tanto de Pt como de Ag, muestran la máxima producción de  $H_2$  a dos horas; para el material con Ni se disminuye notablemente la producción y en el caso del Ni + Ag se comporta similar al depósito de Ni por los primeros 60 minutos.

La influencia del Pt y Ag es originada por la formación de nanopartículas, que por sus propiedades se consideran plasmónicas, ayudando a ser excelentes “antenas”ceptoras de electrones; que tienen una adecuada movilidad de los portadores de carga y una alta absorción, de igual forma afinan la longitud de onda de resonancia en su tamaño y forma (Han *et al.*, 2015).

En cuanto al material con fotodepósito de níquel, se considera que se pudieron haber generado nanopartículas de óxido, las cuales propician la formación de otras reacciones redox, además de las de oxidación en el sistema, desfavoreciendo la producción de hidrógeno. Esto se afirma después de analizar el esquema de bandas de COB (Figura 36) y considerando que el potencial redox de formación de níquel metálico está por encima de la banda de conducción de COB y el de formación de óxido de níquel está entre la banda prohibida del fotocatalizador (Figura 11 a).

De igual manera, se evaluó la influencia de polietilenglicol en la producción de hidrógeno, empleando como agente de sacrificio metanol. Se observó que después de 120 minutos y hasta las 4 horas de reacción la producción de  $7 \mu\text{mol}$  de  $H_2/h$  fue constante por lo cual se muestra una contribución a la escoria de cobre (Figura 52).

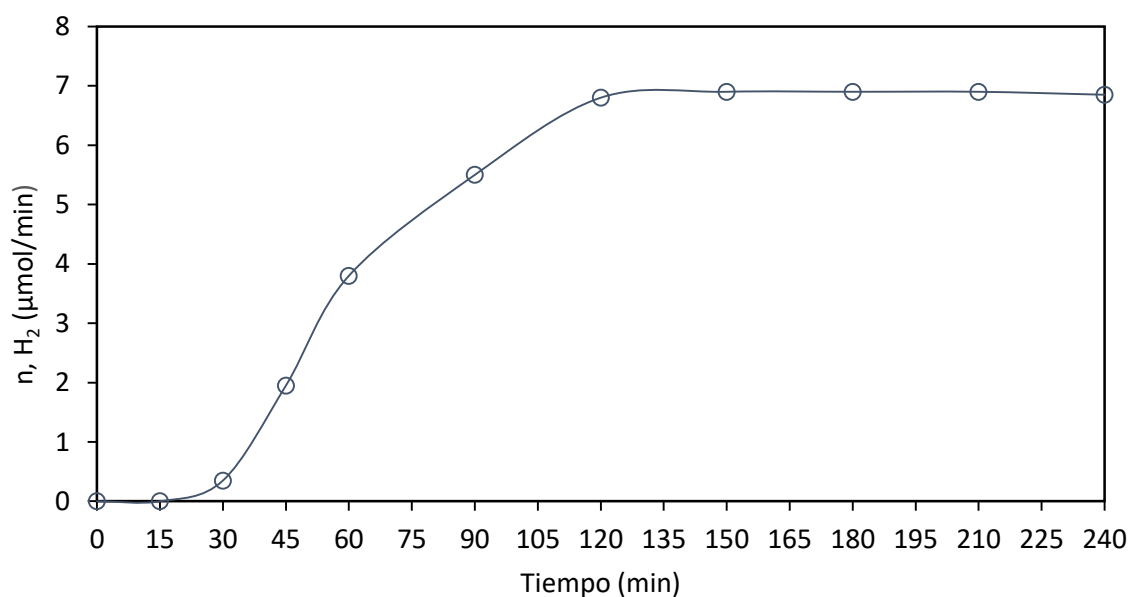


Figura 52. Producción de  $H_2$  con una película de 100 mg de polietilenglicol

En todas las pruebas fotocatalíticas, se realizaron análisis del Carbono Orgánico Disuelto (COD) para verificar la degradación del metanol. En general se encontró que la cantidad de carbono orgánico degradado osciló entre 4 y 7%.

Se realizaron pruebas con propanol [2000 mg/L] y alcohol isoamílico [2000 mg/L] con las películas de los fotocatalizadores COB y depósitos metálicos; sin embargo, no se observó producción de hidrógeno por un efecto de polaridad o estérico de los alcoholes sobre la superficie de la película del fotocatalizador (Al-Razi *et al.*, 2016)

#### Ciclabilidad de los materiales producidos con fotodepositos de metales

Se realizaron al menos tres pruebas de ciclabilidad de la escoria y de sus depósitos metálicos para determinar su desempeño como fotocatalizadores. Las Figuras 53 a)-f), muestran los resultados de los ciclos de uso de los fotocatalizadores derivados de la escoria metalúrgica de cobre. Se observa, en general, que la capacidad de producción de H<sub>2</sub> del fotocatalizador se ve disminuida. Esto puede deberse a una lixiviación de los elementos dopantes en el material semiconductor. O incluso que las especies químicas se acumulen en el material. Estas especies pueden provocar efectos de apantallamiento, que disminuye la cantidad de fotones que podrían interaccionar con la superficie. Además, también impiden que los alcoholes que se encuentren en la periferia de los fotocatalizadores se adsorban adecuadamente (Burns, 1999; Sun *et al.*, 2003; Rizzo *et al.*, 2007; Miranda 2014).

De forma convencional se evalúan desde 5 hasta 10 ciclos de uso de los fotocatalizadores (Su *et al.*, 2015). Existen diversos tipos de tratamientos aplicados a los fotocatalizadores para reactivarlos o regenerarlos, entre los cuales está la activación química con ácidos o bases fuertes, tratamientos térmicos realizados a temperaturas mayores de 100 °C en diversas atmósferas oxidantes o reductoras e incluso con ultrasonido (Miranda 2014); sin embargo, por la limitante del tiempo en este trabajo estas pruebas de reactivación no fueron evaluadas.

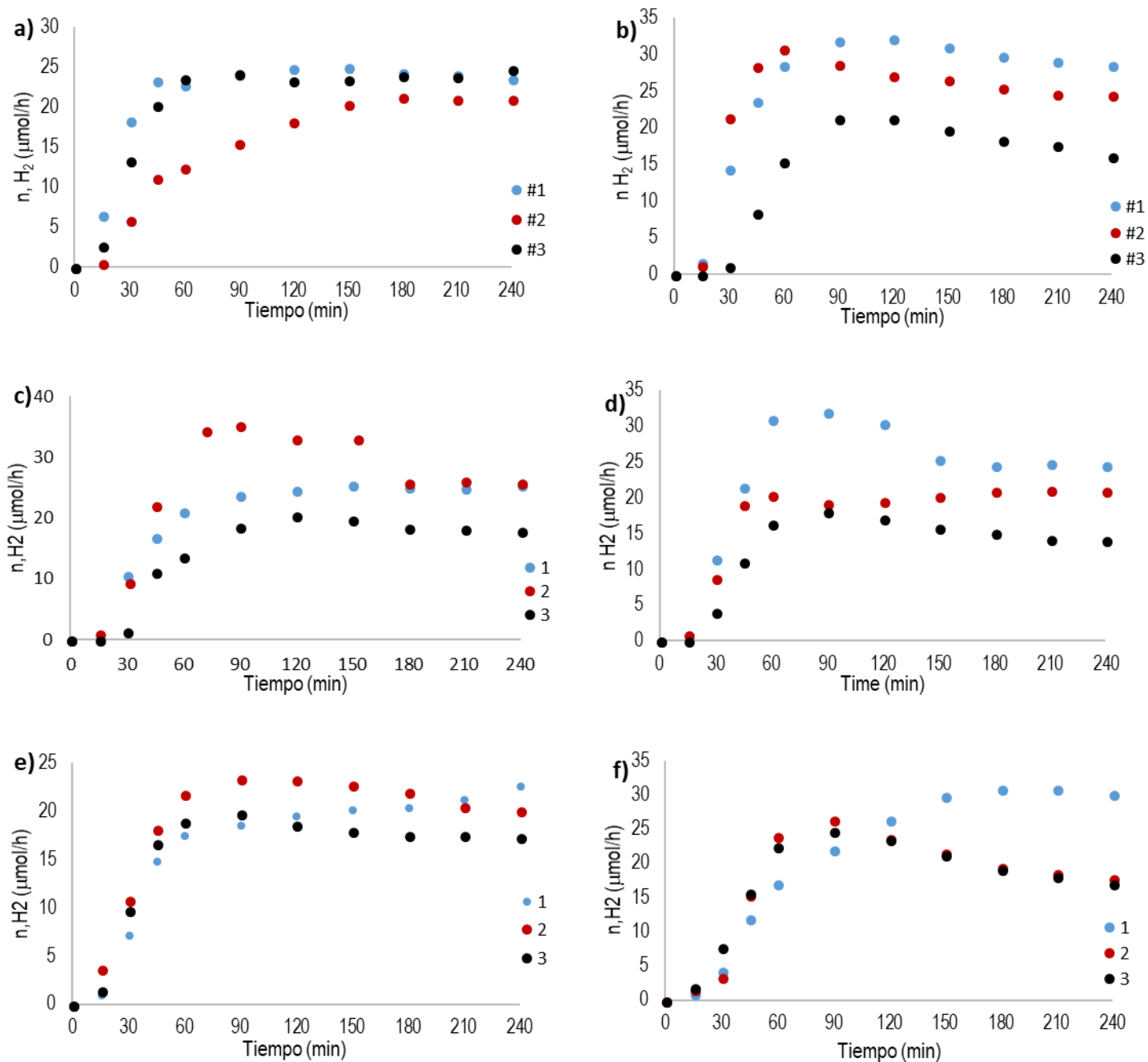


Figura 53. Ciclabilidad de los fotocatalizadores derivados de la escoria de cobre, empleando metanol [4000 mg/L]: a) 200 mg COB, b) 500 mg, c) 1%Pt/COB, d) 1%Ag/COB, e) 1%Ni/COB y f) 1%Ni+1%Ag/COB

## Eficiencia cuántica

El espectro de irradiancia de la lámpara de alta presión de mercurio (Hg, USHIO™), se muestra en la Figura 54. La lámpara está colocada en el centro del reactor de 1L de capacidad. Los picos principales de emisión de la lámpara están en 364 nm y 545 nm, además de tener picos secundarios en 312, 404, 434 y 579 nm.

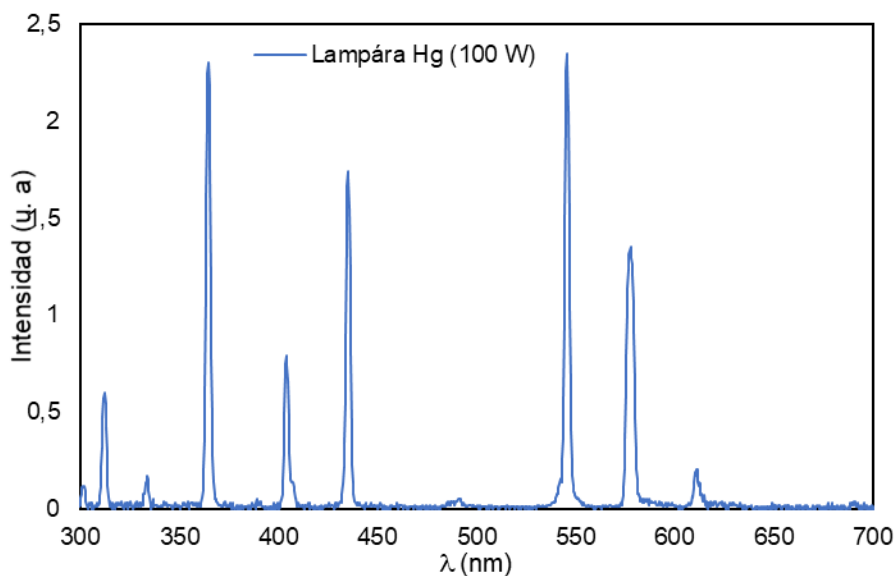


Figura 54. Espectro de la lámpara de Hg.

La irradiación se midió con un radiómetro “optical power meter modelo 1917-R” (Newport™) y una celda “918 D-ST-UV” (Newport™), empleando un atenuador; la potencia de la lámpara de mercurio a diferentes radiaciones luminosas en la posición donde se colocó la película de material. Desde 300 nm es posible el paso del espectro UV a través de un vidrio de borosilicato y hasta los 700 nm fue medida la emisión de la lámpara debido a la recirculación de agua en el sistema, considerado el agua un filtro de luz infrarroja (IR) (Chen *et al.*, 2010).

La Tabla 28 muestra los valores de la emisión de la lámpara desde los 300 nm hasta los 450 nm, debido a que en estas longitudes de onda es posible la absorción de energía ya que la banda prohibida de la escoria de cobre fue de 450 nm o 2.75 eV. La distancia de la lámpara al fotocatalizador depositado en la película es de 4 cm.

Tabla 28. Potencia y flujo fotónico de la lámpara de Hg (n=3).

$\lambda$ (nm)	Potencia (W/m <sup>2</sup> )	Flujo fotónico (1x10 <sup>20</sup> fotones/s)
300	79,39 ± 1,09	1,20
350	82,28 ± 1,24	1,45
400	72,33 ± 1,01	1,46
450	62,33 ± 0,98	1,41

El valor de la ECA de los sistemas fotocatalíticos se puede obtener con la siguiente ecuación:

$$ECA = \frac{2 * r_{H_2}}{\text{flujo fotónico} * \text{área}} \times 100\%$$

En la Tabla 29 se muestran los resultados de la ECA de los fotocatalizadores, de 300 a 450 nm considerando un flujo cuántico en esas longitudes de onda, para la producción de hidrógeno empleando metanol. El resultado corresponde a 91.62  $\mu\text{E}/\text{m}^2 \cdot \text{s}$  en un área de iluminación de 12.9 cm<sup>2</sup>.

Tabla 29. ECA de producción de H<sub>2</sub> fotodepositos metálicos

Fotocatalizador	EQA (%)
COB	11.93
Pt/COB	15.57
Ni/COB	9.48
Ag/COB	11.94
Ag+Ni/COB	14.05

Estos resultados son aceptables, considerado que el área de iluminación es pequeña con respecto al área total iluminada en un reactor con lámpara inmersa al centro. Estos resultados son comparables a semiconductores, como 1%Pt-BaTi<sub>4</sub>O<sub>9</sub> que reporta una ECA del 11.7% (Strataki *et al.*, 2007) e incluso al fotocatalizador 0.5%Pt-polyppyrrrol-TiO<sub>2</sub> con un ECA de 10.6% (Kandiel *et al.*, 2009). En general los autores que emplean residuos para fotocatalisis no realizan análisis de eficiencias cuánticas de los sistemas experimentales.

En el campo de la fotocatalisis heterogénea está surgiendo el interés en el empleo de materiales de que sean amigables con el ambiente y de bajo costo; entre estos materiales se encuentra el empleo de diversos residuos o subproductos.

En la Tabla 30 se muestran el empleo de fotocatalizadores derivados de residuos o subproductos para la producción de hidrógeno o degradación de compuestos orgánicos.

Tabla 30. Fotocatalizadores derivados de residuos o subproductos empleados en fotocatalisis heterogénea

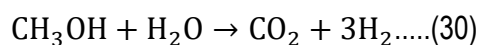
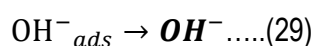
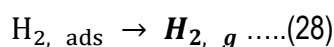
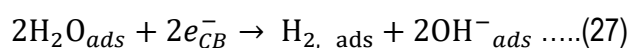
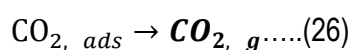
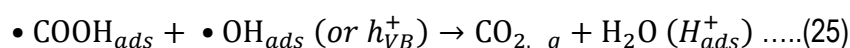
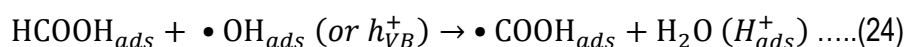
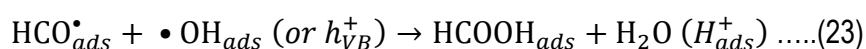
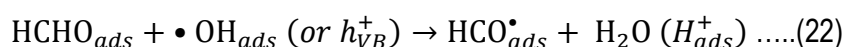
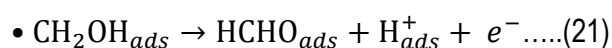
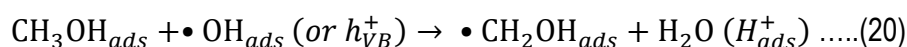
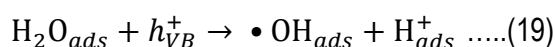
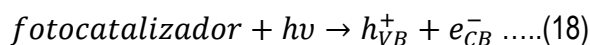
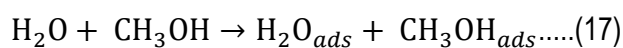
Residuo o subproducto	Material obtenido	Síntesis	Aplicación fotocatalítica	Referencia
Cenizas volantes	Ceniza volante mesoporosa con CdS/Al-MCM-41	Fusión alcalina y ensamble del nanocomposito	Producción de hidrógeno por WS: 3.3 mL/g en 6 horas	Zhang <i>et al.</i> , 2013
Residuos de silicón de la industria fotovoltaica	1%Pt/SiC	Fusión alcalina para obtener Si, seguida de una fusión ácida para obtener SiC y el depósito de Pt se realizó por reducción térmica	Producción de hidrógeno: 191.8 $\mu\text{mol/g}\cdot\text{h}$	Zhang <i>et al.</i> , 2017
Escoria fundida de horno de arco eléctrico (EFHE)	Ti/EFHE	Proceso de fusión ácida	Degradación de rodamina: 100% con una mineralización del 10%	Li <i>et al.</i> , 2016
Escoria de alto horno (EAH)	CaWO <sub>4</sub> /EAH activada	Activación alcalina de EAH con un compositor de cemento y el depósito de Ca y WO	Producción de hidrógeno: 50827 $\mu\text{L/g}$	Zhang <i>et al.</i> , 2017
Escoria de acero	CeO <sub>2</sub> -Escoria de acero porosa	Fusión alcalina de escoria de acero con sílice y el Ce fue depositado por tratamiento hidrotermal	Producción de hidrógeno: 68.64 mmol/g en 5 horas	Kang <i>et al.</i> , 2017
Cenizas volantes	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /Ceniza volante	Depósito metálico de vanadato sobre ceniza volante	Oxidación de tolueno	Srivastava, <i>et al.</i> , 2014

Entre los materiales empleados destaca el uso de la escoria, debido a sus altas producciones de hidrógeno. En este trabajo de tesis se obtienen bajas producciones con respecto a los autores de la Tabla 30, siendo la máxima producción de hidrógeno 23.7  $\mu\text{mol}$  en 4 horas de reacción del fotocatalizador Pt/COB. En general los trabajos que emplean subproductos no reportan eficiencias cuánticas o ciclos de uso de los materiales, lo cual hacen que los resultados de esta tesis no sean comparables a otros fotocatalizadores provenientes de subproductos o residuos.



## 5.9. Propuesta del mecanismo de reacción con metanol

De acuerdo con los mecanismos previamente reportados por diversos autores (Kawai y Sakata, 1980; Chiarello *et al.*, 2010; Chen *et al.*, 2010; López *et al.*, 2015), en las reacciones 17 a 30 se propone un posible mecanismo de degradación de metanol y producción de hidrógeno.



De acuerdo con este mecanismo propuesto, el agente de sacrificio, metanol, debe ser adsorbido en la superficie del fotocatalizador (Ec. 17), y al ser iluminado con una fuente de emisión mayor o igual a la banda prohibida del material se genera el par electrón-hueco (Ec. 18). Los pares electrón-hueco deben

migrar a la superficie del fotocatalizador para interactuar con las especies de agua y agente de sacrificio previamente adsorbidos.

El agua adsorbida en la superficie, al interactuar con un hueco, genera radicales hidroxilo ( $\cdot\text{OH}$ ) y iones hidronio ( $\text{H}^+$ ), los cuales están adsorbidos (Ec. 19). Por su parte, un mol de metanol (previamente adsorbido) reacciona con un mol de radicales hidroxilo o un mol de huecos generados en la banda de valencia, iniciando así la degradación del alcohol (Ec. 20). Como productos de la primera reacción de degradación se forma formaldehído (Ec. 21), seguido de ácido fórmico (Ec. 22). Es importante mencionar que como intermediarios de reacción se forman diversos radicales derivados de la especie que interacciona en la degradación (Ecs. 20, 22 y 24). Como productos finales de la degradación total se obtienen principalmente dióxido de carbono e hidrógeno (Ecs. 25-28). La reacción global de foto-reformado de metanol indica la formación de tres moléculas de hidrógeno y la degradación completa del alcohol a dióxido de carbono (Ec. 30). De acuerdo con Lopez *et al.* (2015), al emplear metanol como agente de sacrificio en la producción de hidrógeno se ha identificado una baja concentración de metano en el sistema, indicando la reducción del alcohol.

El análisis de la generación de radicales hidroxilo en condiciones estándar de temperatura y presión, a  $\text{pH}=6$  con una dosis de escoria de 1 g/L, y analizándolos por el método descrito por Jen *et al.* (1998). Solís (2014) determinó una producción de 33.7  $\mu\text{moles/L}$  de radicales ( $\cdot\text{OH}$ ). Esto demuestra que al estar presentes en baja concentración, la degradación de los alcoholes es llana y considerando que el metanol es una molécula más simple que el propanol y alcohol isoamílico, se ve favorecida la degradación de la molécula más simple.

Se intentó determinar los subproductos de la reacción del metanol al finalizar las 6 horas, para ello los residuos se analizaron por cromatografía de gases, sin embargo, no se identificaron ni ácido fórmico y formaldehído. En cuanto al pH ( $\text{pH}_{\text{inicial}}=5.1$ ), éste se ve modificado ligeramente ( $\text{pH}_{\text{final}}=5.5$ ), lo cual indica la posible formación de aniones hidroxilo como lo muestra la reacción 27 y 29.

La Figura 55 muestra el potencial Z de la escoria COB (Mercado, 2013). El fotocatalizador tiene una carga superficial negativa a  $\text{pH}=5.1$ ; esto explica, en parte, la baja producción de hidrógeno en el sistema debido a que los iones hidronio ( $\text{H}^+$ ) pueden retenerse (adsorberse) con mayor fuerza por las interacciones iónicas entre las moléculas y la superficie del fotocatalizador. Por su parte, el pH final también está influido por este fenómeno debido a una menor afinidad a la superficie del material, impidiendo la retención de iones  $\text{OH}^-$ .

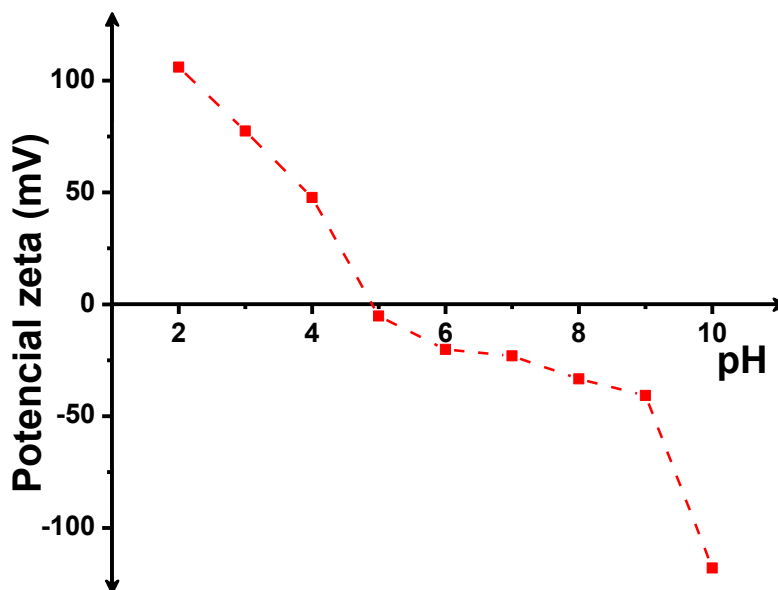


Figura 55. Potencial zeta de la escoria COB (Mercado, 2013)

#### 5.10. Costo de producción de hidrógeno

En esta parte del trabajo se presenta una estimación de los costos de producción de hidrógeno con la mezcla de alcoholes simulando un efluente de subproductos del mezcal. Los costos empleados en este análisis para el gas nitrógeno fueron obtenidos de Infra, y para electricidad de la Comisión Federal de Electricidad (CFE).

La Tabla 31 resume las cantidades de insumos empleados en la producción de hidrógeno con una degradación simultánea de alcoholes empleando escoria de cobre como fotocatalizador, en la mezcla de alcoholes que simula el efluente de las cabezas y colas del mezcal. Es importante considerar que la producción promedio de hidrógeno de la mezcla de alcoholes es de  $2.86 \mu\text{mol/h}$  y como cantidad total de hidrógeno producido en 1.5 días es de  $214 \mu\text{mol}^{12}$ , además se debe indicar que esta producción de  $\text{H}_2$  se realiza en condiciones ambiente.

<sup>12</sup> Cantidad total obtenida al sumar la producción de hidrógeno

Tabla 31. Cantidad de materiales y sus costos en la producción de H<sub>2</sub>

Material	Costo	Cantidad empleada
Escoria de cobre	\$26.00 MXN/ton	1 g/L
Nitrógeno	\$1500/tanque	20 cm <sup>3</sup> /min
Luz eléctrica para lámpara de simulación solar (Xe) y Agitación	\$0.793 MXN/kWh	200 W o 7.4 kWh
		198 W o 7.32 kWh
Subproductos del mezcal* <sup>13</sup>	\$ 0.00 MXN/L	0.4 L/rxn

Con los datos de la Tabla 31 se calculó el costo promedio de la producción de hidrógeno, el cual es aproximadamente de \$4.86 MXN/ $\mu$ mol H<sub>2</sub>.h.

Una parte importante del proceso de producción es el costo del fotocatalizador. En este trabajo se compara el costo de dos fotocatalizadores sintetizados empleados en la producción de hidrógeno, con respecto a la escoria de cobre que es un subproducto de la industria minero-metalúrgica. Uno de los catalizadores más comúnmente empleados para producción de H<sub>2</sub> es Pt/TiO<sub>2</sub> y de acuerdo con Hernández (2014) el costo de este fotocatalizador es de \$37 MXN/g, mientras que con base en el análisis de Adeli (2017), quien sintetizó un material novedoso de Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZnO, el costo es de \$15.64 CAD/g o aproximadamente de \$240 MXN/g.

<sup>13</sup> Mezcla de alcoholes: metanol (4000 ppm), propanol (1240) y alcohol isoamílico (1680 ppm) que simula el efluente de las cabezas y colas del mezcal

## 5.11 Discusión

Luego del trabajo de campo realizado en tres empresas mezcaleras en Oaxaca se obtuvo información adicional sobre el proceso y generación de subproductos y residuos del mezcal, respecto a lo reportado en la literatura (Godínez, 2012; Ibarra *et al.*, 2010; Vázquez, 2008). Se encontró que la generación de *cabezas* y *colas* está alrededor del 15 % de la producción de mezcal y considerando la producción anual reportada por el CRM<sup>14</sup> (Figura 2) se calcula que pueden generarse 450,000 L/año de estas fracciones de la destilación, lo cual representa una contaminación considerable si se desechan estos efluentes al drenaje sin tratamiento previo debido a su alta carga orgánica, promedio, de 118,000 mg/L de COD. Por otra parte, al analizar por cromatografía de gases los componentes alcohólicos de las *cabezas* y *colas* se observa la presencia de propanol [1250 mg/L] y alcohol isoamílico [1600 mg/L], por su alta concentración. De acuerdo con Vera *et al.*, 2007 y Jiménez en 2009, propanol y alcohol isoamílico se encuentran en concentraciones similares a estos autores; por su parte los mismos autores indican que el metanol está presente en las *cabezas* de la redestilación en concentraciones aproximadas a 4000 mg/L. Por lo tanto, en este trabajo se planteó emplear metanol, propanol y alcohol isoamílico en concentraciones similares a las obtenidas en el muestreo y para el caso del metanol en la literatura, para realizar las pruebas fotocatalíticas.

Al realizar la caracterización de la escoria de cobre sin tratamiento (COB) por FRX se encontró que los elementos químicos principales son Fe y Si, en forma de óxidos; en consecuencia, las fases cristalinas de COB son fayalita ( $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ ) en un 78% y magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) en 22% de acuerdo con lo obtenido por DRX. Los resultados de FRX y DRX concuerdan con lo reportado en literatura de escorias de cobre (Mavroulidou, 2017; Nadirov *et al.*, 2013; Rozendaal *et al.*, 2013; Kim *et al.*, 2013). El análisis por MEB muestra que el material no es poroso y por EDS se observan metales como Al y Cu en la superficie del material. Mientras que el análisis óptico indica que la energía del haz de luz necesaria para activar el material debe ser de aproximadamente 450 nm. Este material tiene un área específica superficial cercana a 1 m<sup>2</sup>/g, muy baja comparada con un fotocatalizador convencional como el dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) específicamente para la fase cristalina anatasa que puede alcanzar hasta 300 m<sup>2</sup>/g (Patra *et al.*, 2013), de acuerdo con diversos autores el área superficial puede afectar el desempeño

---

<sup>14</sup> Consejo Regulador del Mezcal

del fotocatalizador (Koning, 2013; Su *et al.*, 2014); sin embargo, otros factores como las fases cristalinas, la posición de las bandas de conducción del material están involucradas en la eficiencia fotocatalítica (Bamwenda *et al.*, 1995; Haussinger *et al.*, 2000; Maeda *et al.*, 2006; Bao *et al.*, 2007). Por medio de un análisis electroquímico de espectroscopia de impedancia empleando la ecuación Mott-Shottky y su gráfico se obtuvo el potencial de banda plana de COB, la escoria de cobre es un semiconductor tipo n y su potencial de banda plana muestra que su banda de conducción se encuentra justo en el potencial redox de producción de hidrógeno y entre las bandas se tienen los potenciales de oxidación-reducción de degradación de metanol, propanol y alcohol isoamílico (Figura 34 y 35). Al realizar las pruebas fotocatalíticas empleando COB en la degradación de los tres alcoholes con una producción simultánea de hidrógeno con dos tipos de iluminación: UV (Hg) y simulación solar (Xe), muestran que la degradación de alcoholes es similar y no se ve afectada por la iluminación; sin embargo, en el caso de la producción de hidrógeno se observa un mayor efecto cuando se emplea una iluminación con Xe (Tabla 22). La banda prohibida de COB indica que este material se activa con una longitud de onda de 450 nm y parte de la caracterización fotoelectroquímica de COB en las pruebas de OCP (Figura 32 y 33), muestran que el material es más activo a esta iluminación (Xe) debido a que al encender la lámpara hay un efecto ligeramente mayor en el voltaje; es decir, la energía de la posible generación de electrones es mayor y al apagar la lámpara cae el voltaje, la recombinación del par  $e^-h^+$  sucede.

En este trabajo se realizaron diversos tratamientos a la escoria COB con la finalidad de mejorar las propiedades fotocatalíticas. Los tratamientos aplicados fueron molienda mecánica, procesos térmicos y fotodepositos de metales.

Al evaluar la producción de  $H_2$  con los tratamientos de molienda mecánica (Figuras 37 y 39) no se observan mejoras en su efecto fotocatalítico, aunque se esperaba que al disminuir el tamaño de partícula se redujeran los defectos cristalinos y aumentará la esfericidad de las partículas. La caracterización muestra deslizamientos de las bandas prohibidas hacia la región UV, este resultado es consistente con lo reportado por Hoffman (2013). En este sentido el material y tamaño de las bolas empleadas influyeron en el tamaño final de partícula debido a la dureza relativa de Mohs de la  $ZrO_2$  (8) y Fe (4 - 4.5) y por otro lado a la diferencia en los diámetros de las bolas se observan cambios considerables, un tamaño de diámetro similar muestra un tamaño promedio final de las partículas y al emplear diversos diámetros de bolas se genera una mayor diferencia en el tamaño final de las partículas (Figuras 28, 29 y 30). En las microcopias se observa desgaste en las partículas y no una

disminución considerable de tamaño, lo cual afecta la cristalinidad de las fases del material y su efecto fotocatalítico.

En las pruebas fotocatalíticas al emplear los materiales con tratamientos térmicos se observan ligeras mejoras en la producción de hidrógeno, debido a la transformación directa de las fases cristalinas en COB. En la primera parte se realizó una calcinación en aire estático para convertir fayalita ( $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ ) a hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), siguiendo las condiciones experimentales reportadas por Sugrañez *et al.*, 2013 y Gyurov *et al.*, 2014. Previamente a esta transformación se realizó un análisis TGA para evaluar la descomposición térmica de COB. De acuerdo con los difractogramas y un análisis semicuantitativo realizado en el software Match™ la hematita está presente en un 59% del fotocatalizador (Figura 15 y Tabla 17). La hematita tiene una estructura romboédrica, esta fase de hierro es empleada comúnmente como fotocatalizador en procesos foto-fenton y fotocátalisis para la degradación de contaminantes (Cornell y Schwertmann, 2003; Lasa y Serrano, 2009; Litter *et al.*, 2004); sin embargo, también se ha empleado en la producción de  $\text{H}_2$  de acuerdo con lo reportado por Cheng y colaboradores en el año 2004. La producción de hidrógeno no es mayor a la observada de COB durante el tiempo de reacción y esto puede deberse a que la iluminación empleada fue UV y de acuerdo con las pruebas de OCP (Figuras 32 y 33) se observa un mayor efecto con una lámpara de Xe.

Mientras en la segunda parte se llevó a cabo una reducción química a temperatura programada del material, previamente calcinado, con la finalidad de obtener la fase cristalina wüstita, que es una fase poco empleada en fotocátalisis (Nezamzadeh *et al.*, 2015; Caspary *et al.*, 2012); según los análisis de DRX (Tabla 17) el fotocatalizador tuvo mejoras en su cristalinidad y se obtuvo hierro metálico (24%); sin embargo, no fue posible obtener la fase wüstita debido a que esta fase del hierro requiere un manejo especial en su cristalización y a su sensibilidad al ambiente (Jozwiak *et al.*, 2007). En las pruebas exploratorias de producción de hidrógeno al emplear la escoria COB oxi-red se muestran mejoras en las primeras dos horas de reacción; sin embargo, al finalizar las reacciones la producción cae comparado con COB. La caracterización fotoelectroquímica OCP indica que este fotocatalizador tiene una baja repuesta tanto a la luz UV y de simulación solar (Figuras 32 y 33). Por otra parte, el esquema de bandas indica que este material tiene una banda de conducción que no llega al potencial redox de  $\text{H}_2$  (Figura 35).

En cuanto al tratamiento por fotodepositos metálicos se emplearon metales como Pt, Ag, Ni y Ni+Ag al 1%, al realizar los análisis por DRX no se observan cambios en las fases cristalinas de COB. Mientras que al analizar la muestra con Pt por MEB se observan nanopartículas en la superficie de

COB (Figura 49) y al analizar los fotocatalizadores por espectroscopia de reflectancia difusa se observan desplazamientos de la banda prohibida a la región visible del espectro electromagnético; los fotocatalizadores pueden ser empleados bajo la acción de luz solar. Los efectos de desplazamiento hacia la región visible pueden ser explicado por el efecto plasmónico de Ag y Pt, donde las nanopartículas de estos metales tienen una fuerte absorción de energía a través de la superficie plasmónica de resonancia y convierten esto en pares electrón-hueco en la superficie del semiconductor y al transferir esta energía al semiconductor aumenta su poder fotocatalítico (Han *et al.*, 2015; Zhao *et al.*, 2017; Ma *et al.*, 2016). Se observó que los fotocatalizadores con mayor producción de hidrogeno fueron aquellos que tenían fotodepositos metálicos (Figura 52), esto es debido a que los metales en la superficie del catalizador tienen un efecto antena ya descrito por diversos autores y del efecto plasmónico para el caso de Pt y Ag (Maeda y Kaneko, 2002; Patsoura *et al.*, 2007; Chen *et al.*, 2010).

Por su parte, COB muestra la mayor degradación de alcoholes, considerando el 14% de remoción de COT al emplear metanol [0.125 M]. En este sentido y por la caracterización fisicoquímica, óptica y electroquímica el fotocatalizador COB fue el material elegido como el mejor material para realizar las pruebas de cinéticas.

Por otra parte y de forma general, tanto la producción de H<sub>2</sub> como la degradación de los alcoholes empleados siguen un comportamiento descendente con relación al tamaño de la cadena alifática y polaridad (metanol>propanol>alcohol isoamílico); es decir, afecta su disponibilidad de interaccionar en el medio acuoso y hay un efecto estérico por el volumen de las moléculas. Siendo el metanol la molécula (agente de sacrificio) más polar y pequeña empleada que muestra las mayores respuestas fotocatalíticas.

Al analizar los parámetros cuánticos, producción de hidrógeno, degradación de alcoholes, ciclabilidad de los fotocatalizadores y posibles costos de los materiales se considera que la escoria de cobre es un fotocatalizador que no muestra los mejores resultados de degradación de alcoholes y producción de hidrógeno; sin embargo, al valorizar un residuo de la industria minero-metalúrgica para su empleo como fotocatalizador, al considerar su costo (Tabla 30) y disponibilidad en el país es una opción a semiconductores tradicionales o nuevos empleados en fotocatalisis. Cabe mencionar que hay pocos trabajos en la literatura en los cuales se realice un proceso de fotocatalisis heterogénea empleando residuos o subproductos para una producción de hidrógeno (Bennet *et al.*, 2016). Zhang y Chai, 2014; Kang *et al.*, 2017; Zhang *et al.*, 2017 en sus trabajos reportan altas producciones de hidrógeno al



someter escorias a procesos químicos como tratamientos ácidos hidrotermales para remover elementos de la matriz, como el calcio que afecta el proceso fotocatalítico y aumentan proporcionalmente otros elementos como el titanio, en estos trabajos no se evalúa la degradación de los agentes de sacrificio y en algunos casos no los emplean; por otra parte no analizan parámetros cuánticos o incluso ciclos de uso de los fotocatalizadores, por lo cual estos trabajos no son comparables con el trabajo de tesis.

Como propuesta a la mejora de la escoria de cobre como fotocatalizador, se propone realizar varios tratamientos y combinarlos, e. g. realizar el tratamiento térmico que mejora la cristalinidad para que haya menos defectos en la estructura y depositar metales en la superficie del material. Por otra parte, algunos de los materiales sintetizados podrían emplearse en otros procesos de oxidación avanzada, e. g. en la calcinación de COB se obtiene hematita que puede evaluarse en procesos fenton.

## 6. Conclusiones

En este trabajo se estudió la degradación de alcoholes, en concentraciones similares a las que se tienen en las fracciones (colas y cabezas) de la destilación del mezcal, con una producción simultánea de hidrógeno, utilizando escorias metalúrgicas de cobre con y sin tratamientos de estos materiales. A continuación, se presentan las conclusiones principales de la investigación.

Con base en el análisis realizado a las *cabezas* y *colas* de la destilación del mezcal se determinó que los alcoholes presentes en mayor concentración en las *cabezas* y *colas* del mezcal son alifáticos, considerando al metanol [4000 mg/L], propanol [1240 mg/L] y alcohol isoamílico [1680 mg/L] para ser empleados en las pruebas fotocatalíticas.

Al realizar los tratamientos térmicos, físicos o de molienda mecánica y de fotodepósito metálico sobre la escoria, se verificó por medio de su caracterización fisicoquímica, óptica y en algunos casos electroquímica-fotoelectroquímica la transformación y mejora de los fotocatalizadores; y al realizar las pruebas exploratorias de producción de hidrógeno se estableció que la escoria sin tratamiento (COB) fue el mejor catalizador; sin embargo, la escoria con fotodepositos metálicos de Pt muestra las mayores producciones de hidrógeno.

La degradación de los alcoholes empleados fue menor a 18%, en términos de carbono orgánico total y menor al 10% en carbono orgánico disuelto, mientras que la producción del gas hidrógeno se obtuvo en concentraciones micromolares.

Las cinéticas de producción de hidrógeno mostraron un efecto fotocatalítico de la escoria de cobre en el proceso; por otra parte, al evaluar la ciclabilidad del material, sin y con tratamiento, se observó un mejor desempeño de los materiales producidos por el tratamiento de modificación superficial.

Se propuso un mecanismo de reacción de la degradación de alcoholes con una producción simultánea de hidrógeno, considerando trabajos previos de otros autores y lo evaluado previamente en el grupo de investigación. Con base en este mecanismo propuesto, la degradación se lleva a cabo por la interacción con huecos y radicales hidroxilo; por otro lado, la producción de hidrógeno se lleva a cabo por la reducción de especies  $H^+$ .

La estimación de costos del proceso de degradación de alcoholes con una producción simultánea de hidrógeno permitió demostrar que es factible emplear escoria metalúrgica de cobre como fotocatalizador.

Por medio del empleo de escoria metalúrgica de cobre en un proceso de fotocatálisis heterogénea se degradan compuestos orgánicos como los alcoholes y se obtiene de forma simultánea hidrógeno; sin embargo, las eficiencias de degradación y producción de hidrógeno son muy bajas aún con los tratamientos realizados al material que mejora sus propiedades fotocatalíticas.

## Anexos

### Anexo A: Descripción del proceso productivo de mezcal

El proceso productivo de mezcal como ya se había mencionado se puede separar al menos en seis operaciones; las cuales se describen a continuación. La Figura 56 muestra un diagrama general del proceso productivo de mezcal, las flechas rojas indican los residuos generados en cada fase.

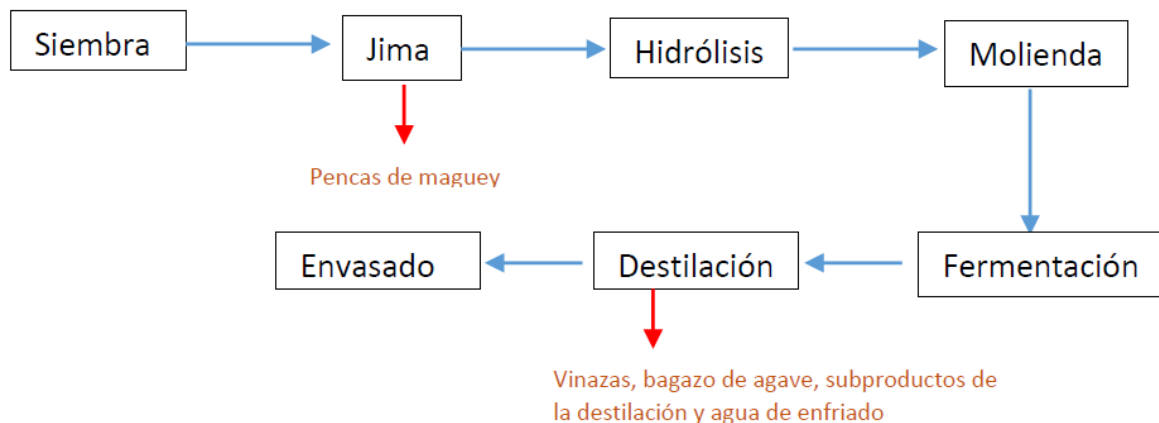


Figura 56. Proceso productivo de mezcal

El primer paso es la obtención de la materia prima, el maguey o agave, para lo cual la gran mayoría de los productores siembran esta planta xerofita. La siembra del maguey requiere suelos ricos en fósforo, potasio y nitrógeno; terrenos con clima árido y de una topografía mezclada con pendientes fuertes y suaves; un ejemplo de predios que cuentan con condiciones óptimas para el desarrollo de agave mezcalero es el estado de Oaxaca que reporta ser el mayor productor de *Agave angustifolia haw* (Berumen, 2009). La maduración del maguey requiere de entre 10 a 15 años para aportar las mejores mieles (azúcares), como la inulina (Financiera rural, 2008 y 2011).

La segunda fase es la jima donde se separan las piñas de las pencas del agave, las cuales generalmente se venden. Las piñas se transportan hasta un palenque o planta de producción para reducir su tamaño e introducirlas a la cocción o hidrólisis. El tiempo transcurrido entre la jima y la hidrólisis no puede ser muy prolongado, ya que las piñas inician un proceso de descomposición y producción de hongos que afectarían la operación de fermentación y por ende la calidad del producto final (Ibarra *et al.*, 2010).

Posteriormente se realiza la hidrólisis o cocción del maguey en un hueco en el suelo donde calientan piedras con leña y colocan las piñas del agave en su interior, en la parte superior colocan piedras, una

lona y tierra para evitar pérdidas de calor y se deja allí durante 2 a 4 días. Como ya se había mencionado en esta etapa se transforma la inulina, principal azúcar del agave, a fructuosa y sacarosa que son azúcares más simples.

Después se sigue con la molienda o extracción de los azúcares se realiza de diferentes formas: macerado a mano, machacado en una tahona (molino que funciona por la fuerza de caballos o mulas), o en una desgarradora apoyándose además con una prensa. Al terminar la molienda se obtiene el jugo llamado mosto y el bagazo; el mosto es depositado o bombeado a las tinas de fermentación (Financiera rural, 2008 y 2011; Ibarra *et al.*, 2010).

Una vez realizada la molienda el bagazo de maguey se transfiere a tinas de madera (1/3 parte de fibra, 1/3 parte de agua caliente y aforan con agua fría) y se deja fermentar por aproximadamente 6 a 12 días, sin adicionar ningún cultivo (levaduras) o minerales al mosto.

Una vez transcurrido el tiempo necesario de fermentación se procede a colocar el mosto ya muerto en alambiques de cobre para llevar a cabo la destilación. En esta parte del proceso se separan compuestos de diferente punto de ebullición y pretende obtener el mezcal puro, en esta fase se generan la mayoría de los residuos y subproductos que se muestran en la Figura 10 y se describieron ya previamente.

El envasado es la parte final del proceso productivo, en donde el mezcal se coloca en botellas de vidrio y se le coloca la marca, graduación alcohólica y datos del lote y está lista para su comercialización.

#### Anexo B: Normatividad aplicable

Derivado de los posibles daños a la salud y afectaciones que pueden ocasionar los subproductos del mezcal a la población por su exposición oral y su descarga al drenaje o cuerpos de agua se espera que existan normas oficiales que establezcan límites máximos permisibles de estos. En lo que compete a la normatividad mexicana (SEMARNAT, 2015; INE; 2015), la norma que regula las especificaciones de la elaboración de la bebida fermentada y destilada derivada de agave denominada mezcal es la:

- NOM-070-SCFI-1994- Bebidas alcohólicas. Mezcal, especificaciones. En esta norma se trata de regular la acidez total de la bebida, la cual marca como límite máximo permisible la cantidad de 170 mg/L (como ácido acético); el contenido de metanol el cual debe encontrarse entre 100-300 mg/L; mientras que para el contenido de alcoholes superiores indica un contenido máximo de 100-400 mg/L.

En cuanto a la normatividad aplicable a la descarga de aguas residuales de forma general se tienen las siguientes normas:

- NOM-001-SEMARNAT-1996, que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales la cual marca la concentración de contaminantes básicos (grasas y aceites, materia flotante, temperatura, etc.), metales pesados (arsénico, cadmio, etc.) y cianuros; sin embargo no incluye la cantidad de los subproductos de la destilación más que la demanda bioquímica de oxígeno ( $DBO_5$ ) de 30-200 mg/L dependiendo del cuerpo de agua al cual se descarguen estos residuos o incluso en suelos.

- NOM-002-SEMARNAT-1996, que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales a los sistemas de alcantarillado urbano o municipal, en esta norma se encuentran los valores límite de metales pesados en agua, grasas y aceites y sólidos sedimentables, sin embargo no incluye la cantidad de los subproductos de la destilación más que la demanda bioquímica de oxígeno ( $DBO_5$ ) de 30-200 mg/L.

Y de forma específica se tiene la siguiente norma que regula los límites máximos permisibles de aguas residuales provenientes de destilerías que aplica a empresas productoras de mezcal.

- NOM-064-ECOL-1994, que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales a cuerpos receptores provenientes de la industria de la destilería, la cual marca los valores límite de pH: 6-9,  $DBO_5$ : 240 mg/L,  $DQO$ : 360 mg/L, grasas y aceites, sólidos sedimentables y suspendidos, fósforo total y nitrógeno total; sin embargo, no contiene límites máximos permisibles de contaminantes o subproductos de la industria mezcalera como el Carbono Orgánico Total (COT).

## Anexo C: Fundamentos de técnicas analíticas

### Microscopia de Barrido (MEB)

La microscopia electrónica de barrido es una técnica que produce imágenes de los materiales. Al incidir un haz de electrones sobre la muestra y analizando los electrones retrodispersados, aquellos que colisionan con la densidad electrónica de los átomos y son dispersados elásticamente, electrones secundarios o rayos X. El haz incidente se desplaza sobre la muestra haciendo un barrido x-y de forma que la posición en que se encuentra el haz en cada momento coincide con la aparición de brillo, proporcional a la señal emitida. El haz incidente está constituido por electrones con una energía de entre 5-30 keV.

La señal de electrones secundarios se forma en una capa superficial. Al emitirse un elevado número de ellos, es posible ver un contraste adecuado, los electrones de baja energía ( $< 50$  eV) pueden ser desviados con facilidad, pudiéndose obtener información de zonas que estén a la vista del detector y permite caracterizar el tamaño de partícula, el estado agregación o la morfología de una muestra.

En un microscopio electrónico de barrido, un haz delgado de electrones acelerados, (energías desde cientos de eV hasta decenas de keV) pasa a través de las lentes condensadoras y de objetivo, y es barrido a lo largo de la muestra por las bobinas de barrido. Cuando el haz primario entra en contacto con la superficie de la muestra, parte de los electrones es reflejada dando lugar a la re-emisión de electrones secundarios que son recogidos mediante un detector. El resultado es una imagen topográfica muy ampliada de la muestra.

### Difracción de rayos-X (DRX)

La difracción de rayos X (DRX) permite la identificación y caracterización, cuantitativa y cualitativa, de las fases cristalinas en una muestra. En este sentido, la disposición tridimensional ordenada de los átomos de un cristal da lugar a unas distancias periódicas entre sus átomos, este ordenamiento permite actuar al cristal como una red de difracción de una radiación electromagnética de longitud de onda del mismo orden que la distancia entre los átomos del cristal, como la que caracteriza a los rayos X.

La difracción se produce cuando al incidir un haz de rayos X sobre un conjunto de planos atómicos paralelos, las ondas reflejadas procedentes de los distintos planos interfieren entre sí. De este modo, la ley de Bragg relaciona la distancia entre dos planos atómicos sucesivos en un cristal y el ángulo de dispersión de la radiación que genera interferencia constructiva (condición de difracción).

El patrón de difracción (difractograma) de un cristal consiste en una serie de líneas o picos de difracción a distintos valores de  $2\theta$  que corresponde a los espaciados de cada una de las familias de planos de la muestra. Las líneas de difracción constituyen un patrón específico para cada estructura cristalina y permite, por tanto, identificar cada sustancia de acuerdo con un patrón de difracción de referencia, recogidos en distintas bases de datos como la perteneciente al International Centre for Diffraction Data (ICDD). Por ello también es posible la identificación de muestras polifásicas a partir de la confrontación del difractograma con los patrones existentes de las fases cristalinas puras.

Por otro lado, la difracción de rayos X permite estimar el tamaño del dominio cristalino. Cuando el tamaño de cristal es muy pequeño (orden nanométrico) los picos de un difractograma se ensanchan, y a medida que el cristal aumenta de tamaño se produce un estrechamiento paulatino de los picos del difractograma. La ecuación de Scherrer permite estimar las dimensiones del de cristal de acuerdo a la ecuación 31:

$$2d \sin \theta = n \lambda \dots \dots \dots (31)$$

donde  $d$  es la anchura a media altura (FWHM) del pico seleccionado,  $k$  es un factor que depende de la morfología de la partícula que generalmente toma el valor de 0.9 suponiendo la forma esférica de los cristales, y  $\lambda$  corresponde a la longitud de onda de la fuente de rayos X, que para el Cu corresponde a 1.5406 Å.

#### Microscopía electrónica de transmisión (MET)

La microscopía electrónica de transmisión (TEM) permite obtener una información estructural y morfológica a nivel nanométrico, proporcionando a su vez una valiosa información sobre la estructura cristalina de los nanocristales, así como de la exposición de las caras expuestas en éstos. En esta técnica, un haz de electrones se focaliza mediante dos lentes condensadoras sobre una muestra, los electrones que atraviesan la muestra (transmitidos y difractados) son recogidos y focalizados para formar la primera imagen intermedia ampliada, que es aumentada con las lentes proyectoras. La imagen final es recogida en una pantalla fluorescente que puede ser recogida por una película



fotográfica, o por una cámara digital. Por otro lado, es posible obtener diagramas de difracción del haz de electrones a nivel muy localizado en una muestra, para ello se determina el área a difractar mediante una apertura y se adquiere el diagrama en el área seleccionada: Difracción de Electrones de Área Seleccionada (Selected Area Electron Diffraction – SAED)

#### Espectroscopía UV-Visible de sólidos

La espectroscopía de ultravioleta-visible (UV-Vis) estudia las interacciones ente la muestra y la radiación en el rango UV-Vis. Esta técnica permite observar la transición de los electrones desde la banda de valencia a la banda de conducción a través de la absorción de energía corresponde a esta región del espectro electromagnético. En este sentido, los espectros de UV-Vis de sólidos en polvo miden la reflectancia difusa (R), definida como la fracción de la radiación incidente que es reflejada en todas direcciones por la muestra. En las medidas de reflectancia difusa la esfera integradora (esfera hueca recubierta en su interior de un material altamente reflectante) dirige al detector la luz reflejada por la muestra. Los espectros se obtienen generalmente como porcentaje de R normalizado a una muestra de referencia que no absorba luz en el rango de longitudes de onda utilizado (BaSO<sub>4</sub>). Por otro lado, a partir de los espectros UV-Visible se puede estimar cuantitativamente la energía del band-gap de un material semiconductor. Para ello, se emplea la relación que existe entre el coeficiente de absorción ( $\alpha$ ) y la energía del bandgap ( $E_g$ ). De este modo, si se define el coeficiente de absorción como en la ecuación 32:

$$\alpha = -\ln R \dots\dots\dots 32$$

donde R es la reflectancia medida respecto a la unidad, este coeficiente,  $\alpha$ , viene dado por la ecuación 33:

$$\alpha = \frac{B (h\nu - E_g)^n}{h\nu} \dots\dots\dots 33$$

donde B es la constante de absorción,  $h\nu$  la energía del fotón, n es un índice que toma valores  $n=1/2$  ó  $n=2$  según se trate de una transición directa o indirecta respectivamente, y  $\alpha$  es el coeficiente de absorción.

Isotermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub>

La isoterma de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> consiste en la adsorción de nitrógeno en fase gas sobre la superficie del sólido a temperatura constante, esta técnica proporciona información sobre el área superficial y la estructura porosa del sólido. El procedimiento generalmente se lleva a cabo introduciendo cargas sucesivas de gas sobre el adsorbente, de este modo cada punto de la isoterma corresponde al punto de equilibrio entre el volumen de gas adsorbido y la presión relativa del gas (P/P<sup>0</sup>). Para cada sólido la forma de la isoterma y el ciclo de histéresis se relaciona con las distintas interacciones entre el N<sub>2</sub> y la superficie del sólido. En este sentido, en la literatura se pueden encontrar seis tipos distintos de isotermas (I-VI) según la clasificación de la IUPAC. Para la determinación de la superficie específica (SBET) se ha empleado en el método desarrollado por Brunauer, Emmet y Teller (método BET), que relaciona el gas adsorbido a una determinada presión relativa con el volumen adsorbido en una monocapa del gas en el sólido según la siguiente ecuación 34:

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1 + (c - 1)}{V_m c} * \frac{P}{P_0} \dots\dots\dots 34$$

donde P es la presión de equilibrio, P<sub>0</sub> la presión de saturación de vapor, V el volumen de gas adsorbido a una presión relativa P/P<sub>0</sub>, V<sub>m</sub> el volumen adsorbido por la monocapa y c una constante relacionada con el calor de adsorción. El método BET se aplica al rango de presiones relativas que se ajustan a una recta en la representación de P/V(P<sub>0</sub>-P) frente a P/P<sub>0</sub>. Una vez calculado el volumen de la monocapa (V<sub>m</sub>), es posible calcular la superficie específica a partir de la siguiente ecuación 35:

$$S_{BET} = \frac{V_m A_m N}{V_{mol}} \dots\dots\dots 35$$

donde SBET es el área superficial o superficie específica, V<sub>mol</sub> es el volumen molar del gas en condiciones normales (22.414 cm<sup>3</sup> · mol<sup>-1</sup>), A<sub>m</sub> es la sección ocupada por la molécula adsorbida (según la IUPAC 0.162 nm<sup>2</sup> para el N<sub>2</sub> a -196 °C) y N el número de Avogadro (6.022x10<sup>23</sup> mol<sup>-1</sup>).

Asimismo, para determinar la distribución de tamaño de poro se empleó el método basado en el modelo BJH de Barrett, Joyner y Halenda, que permite estimar el tamaño de poro a partir de las isotermas de adsorción.

### Cronoamperometría fotoelectroquímica a circuito abierto

El potencial a circuito abierto es el potencial medido entre el electrodo de referencia y el de trabajo es un valor de energía del sistema en estado estacionario, sin ninguna perturbación de potencial (León, 2018)

Consiste en la medida del potencial del electrodo de trabajo (semiconductor) a circuito abierto cuando éste se somete a una iluminación constante (estacionaria) durante un intervalo de tiempo fijado. En el caso de electrodos de semiconductores cristalinos, el fotopotencial es una medida de la concentración de electrones fotogenerados en la banda de conducción del semiconductor. Esta medida está directamente ligada al comportamiento fotocatalítico del semiconductor.

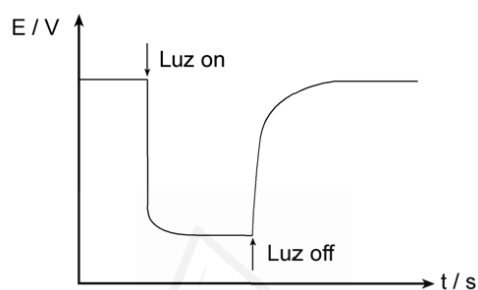


Figura 57. Esquema de circuito a potencial abierto (Monllor, 2010)

### Capacitancia en películas delgadas

Es posible aplicar el modelo del diodo de Schottky para películas planas depositadas en un vidrio conductor si se considera 1) que es un material cristalino semiconductor (idealmente), con un nivel de donadores homogéneos cercanos a las bandas de conducción (semiconductor de tipo n) y que todos los donadores están ionizados (especies de  $\text{FeO}_x$  ionizadas en el material por excitación), 2) no tienen estados superficiales, es decir que no hay defectos cristalinos en la superficie del material y 3) la caída de potencial de la capa de Helmholtz es despreciable.

Al tener claras estas consideraciones es posible aplicar el modelo del capacitor de placas paralelas de Mott-Schottky, este modelo indica que si una película de óxido que se deposita en la superficie de una placa conductora se comporta como un semiconductor, existirá una relación entre la capacitancia

de la región de carga espacial de la película y el potencial sobreimpuesto de acuerdo a la ecuación 36.

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2}{qN_d \epsilon \epsilon_0 A^2} \left( V - V_f - \frac{kT}{q} \right) \dots\dots\dots (36)$$

Donde C: es la capacitancia de la región de carga espacial, q: la carga eléctrica de los portadores, Nd: el número de portadores de carga (1/cm³), ε: la permitividad relativa del film, ε₀: la permitividad del vacío, A: el área de la película, V: el potencial sobreimpuesto, Vf: el potencial de banda plana del semiconductor, k: la constante de Boltzman y T: la temperatura. A frecuencias altas, la capacitancia de la región de carga espacial se puede determinar a partir de la parte imaginaria de la impedancia, que indica la resistencia del material al paso de una señal de voltaje ac, según la ecuación 37.

$$\frac{1}{C^2} = \frac{-1}{A^2 \pi f Z_{im}} \dots\dots\dots (37)$$

El signo de la pendiente de la recta de la ecuación indica el tipo de semiconductor (n o p) y la ordenada al origen permite determinar el potencial de banda plana del semiconductor.

Estados superficiales

Desde un punto de vista termodinámico, el nivel de fermi es el potencial electroquímico de un electrón en el sólido. El nivel de Fermi es la energía a la cual la probabilidad de que un electrón sea ocupado es 0.5.

El nivel de Fermi describe la ocupación de niveles de energía en un semiconductor en el equilibrio termodinámico, sin embargo, el equilibrio no siempre se cumple, especialmente cuando un exceso de electrones y huecos son fotogenerados bajo iluminación por lo tanto las densidades electrónicas no son descritas por el nivel de fermi, si no por un nivel quasi-Fermi de electrones y un nivel quasi-Fermi de huecos. Estos quasi-niveles son capaces de alcanzar el nivel del potencial de banda plana.

Los electrones y huecos se generan en la superficie del semiconductor debido a la penetración de luz, lo cual deja variaciones en el nivel quasi-fermi en los huecos y son dependientes de la distancia con respecto a la superficie.

En caso de materiales tipo n en óxidos metálicos, la baja banda de conducción prácticamente emerge con los niveles quasi-fermi de los electrones.

Películas compactas y delgadas se comportan de forma similar a semiconductores de un solo cristal, lo cual se traduce en la obtención del potencial de banda plana. El potencial de banda plana puede obtenerse por medio de mediciones de la capacitancia, debido a que la película compacta al tener contacto con el electrolito genera diversas capas cargadas de acuerdo a la cercanía del semiconductor, de forma general se forma la capa del semiconductor espacio-carga, la capa de helmontz y la capa o región de Gouy-Chapman, (estas tres localizadas entre el bulbo del semiconductor y la región del de concentración normal del electrolito) lo cual genera un circuito en la interfase y se obtiene esta magnitud.

El potencial de banda plana da información directa de la posición de banda de conducción, la determinación de la posición de la banda de conducción en películas delgadas del material semiconductor se translada en la determinación del potencial de banda plana.

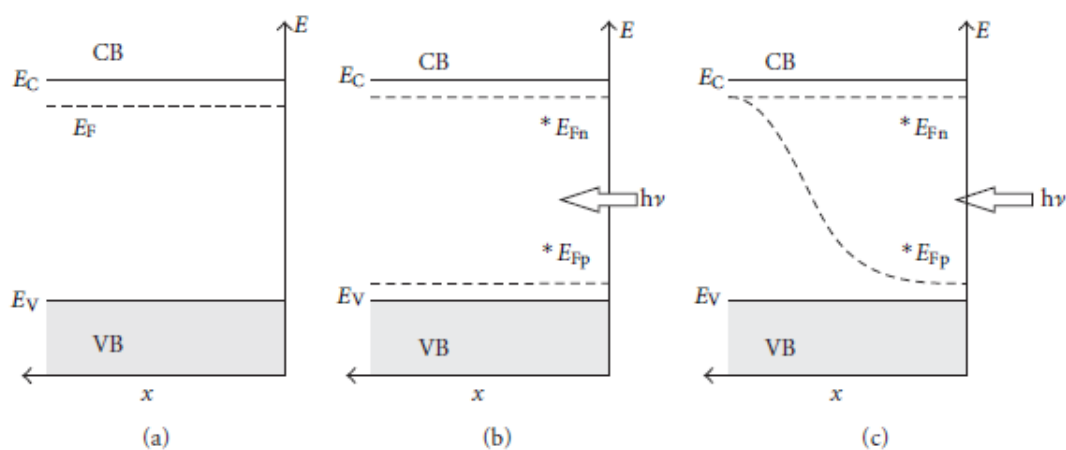
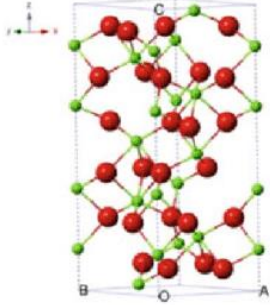


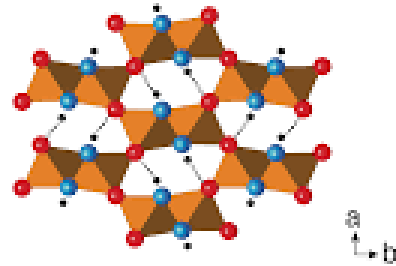
Figura 58. Niveles de fermi y quasi-fermide electrones y huecos para un semiconductor de tipo n: a) Se encuentra en equilibrio termodinámico (obscuridad), b) y c) bajo iluminación ; c) excitación local,  $x$  es la distancia desde la superficie del semiconductor (Beranek, 2011).

Anexo D: Estructura cristalina de algunos oxidos de hierro

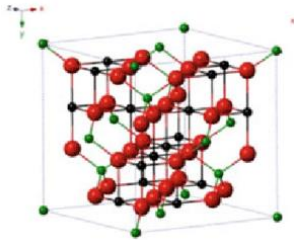
Hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ )



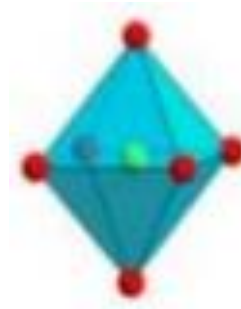
Goethita ( $\alpha\text{-FeOOH}$ )



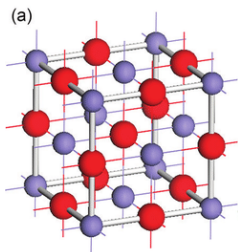
Magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )



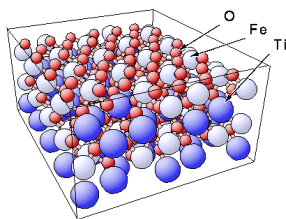
Ferrita ( $\text{XFe}_2\text{O}_4$ ; X: Ca, Mg, etc.)



Wüstita ( $\text{FeO}$ )



Ilmenita ( $\text{FeTiO}_3$ )



## Referencias

- Abe, R. (2010). *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 11, 179–209.
- Adeli, B. (2017). Solar hydrogen generation through overall water splitting on gallium-zinc oxynitride visible-light activated photocatalyst. Tesis doctoral. University of British Columbia.
- Al-Azri, Z. H. N., Chen, W-T., Chan, A., Jovic, V., Ina, T., Idriss, H., Waterhouse, G.I.N. (2015). The roles of metal co-catalysts and reaction media in photocatalytic hydrogen production: Performance evaluation of M/TiO<sub>2</sub> photocatalysts (M = Pd, Pt, Au) in different alcohol–water mixtures, *J. Catal.*, 329, 355-367.
- Amorim, C.C., Dutra, P.R., Leão M.M.D., Pereira, M.C., y Henriques, A.B.(2012). *Chemical Engineering Journal*, 209,645-651.
- Amorim, C.C., Leão, M.M.D., Moreira, R., Fabris J.D., y Henriquez, A.B.(2013). Performance of blast furnace waste for azo dye degradation through photo-Fenton-like processes, *Chem. Eng. J.*, 224, 59-66.
- Arellano, M., Gschaedler, A. y Alzacar, M. (2012). Major volatile compound analysis produced from mezcal fermentation using gas chromatography equipped headspace (GC-HS). *Gas chromatography in plant science*, 73-90.
- Arzate-Salgado, S. Y., Morales-Pérez, A. A., Solís-López, M., & Ramírez-Zamora, R. M. (2016). Evaluation of metallurgical slag as a Fenton-type photocatalyst for the degradation of an emerging pollutant: Diclofenac. *Catal. Today*, 266, 126-135.
- Bahrui, H., Bowker, M., Davies, P. R., Saeed, L., Dickinson, A., Greaves, J., James, D., Millar, L., Pedrono, F. (2010). Sustainable H<sub>2</sub> gas production by photocatalysis. *J. Photoc. Photobio. A.*, 216, 115-118.
- Bamwenda, G. R.; Tsubota, S.; Nakamura, T.; Haruta, M. (1995). Photoassisted Hydrogen-Production from a Water-Ethanol Solution-A Comparison of Activities of Au-TiO<sub>2</sub> and Pt-TiO<sub>2</sub>. *J. Photochem. Photobiol.*, A 89, 177 –189. 7.
- Bao, N.; Shen, L.; Takata, T.; Domen, K. (2007). Self-Templated Synthesis of Nanoporous CdS Nanostructures for Highly Efficient Photocatalytic Hydrogen Production under Visible Light. *Chem. Mater.*, 20, 110–117. 8.
- Bard, A. J. and Faulkner, L. R. (2001). *Electrochemical methods: Fundamentals and applications*, 2nd461 . Edn. John Wiley & Sons, Inc. U.S.A. p 751.
- Bennett, J. A., Wilson, W., Lee, A. F. (2016). Catalytic applications of waste derived materials, *J. Mater. Chem. A*, 4, 3617-3637.
- Bennett, J. A., Wilson, W., Lee, A. F. (2016). Catalytic applications of waste derived materials, *J. Mater. Chem. A*, 4, 3617-3637.
- Beranek, R. (2011). (Photo)electrochemical Methods for the Determination of the band edge positions of TiO<sub>2</sub>-Based Nanomaterials. Hindawi Publishing Corporation, *Advances in Physical Chemistry 2011*, Article ID 786759.
- Bianchini, C., Bambagioni, V., Filippi, J., Marchionni, A., Vizza, F., Bert, P. y Tampucci, A. (2009). *Electrochemistry Communications*, 11, 1077–1080.

- Biernacka, P., and Wardencki, W. (2012) Volatile composition of raw spirits of different botanical origin, *J. Inst. Brew.* 118, 393–400.
- Bisquert, J. (2014). *Nanostructured Energy Devices: Equilibrium Concepts and Kinetics*. Edit.CRC Press, Taylor and Francis group. Florida, EEUU.,
- Biswas, S., Satapathy, A. (2010) Use of copper slag in glass–epoxy composites for improved wear resistance. *Wast. Man. Res.*, 28, 615-625.
- Blount, M. C., Buchholz, J. A. y Falconer, J. L. (2001). *Journal of catalysis*, 197, 303-314.
- Bowker, M. Bahruji, H., Kennedy, J., Jones, W., Hartley, G., Morton, C. (2015). The Photocatalytic Window: Photo-Reforming of Organics and Water Splitting for Sustainable Hydrogen Production. *Catal. Lett.*, 145, 214–219.
- Carballeira Rodríguez, J. D., García-Burgos, D., Quezada Alvarez, M.A., Alvarez Ruiz, E. y Sinisterra Gago, J. V. (2004). *Biotechnology and bioengineering*, 87, 5, 632-640.
- Chávez Guerrero, L. (2010). Uso de bagazo de la industria mezcalera como materia prima para generar energía. *Ingenierías*, 13, 47, 8-16
- Chen, X., Shen, S., Guo, L. y Mao, S. S. (2010). *Chemical reviews*, 101, 11, 6503-6570.
- Chiarello, G-L., Aguirre, M., Selli, E. (2010). Hydrogen production by photocatalytic steam reforming of methanol on noble metal-modified TiO<sub>2</sub>. *J. Catal.*, 273, 182–190.
- Chiarello, G-L., Ferri, D., Selli, E. (2011). Effect of the CH<sub>3</sub>OH/H<sub>2</sub>O ratio on the mechanism of the gas-phase photocatalytic reforming of methanol on noble metal modified TiO<sub>2</sub>. *J. Catal.*, 280, 168-177.
- Cococioni, M., Dal Corso, A., de Gironcoli, S. (2003). Structural, electronic, and magnetic properties of Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> fayalite: comparison of LDA and GGA results. *Phys. Rev. B*, 67, 094106.
- Colón, G. (2016). Towards the hydrogen production by photocatalysis. *Appl Catal A. General*, 518, 48-59.
- Consejo Mexicano Regulador de la Calidad del Mezcal. (2011). Producción de mezcal. Tomado de [www.comercam.com](http://www.comercam.com), el 30 de Octubre de 2013.
- Consejo Regulador del Mezcal. (2018). Informe de actividades 2017. Tomado de [www.crm.org.mx](http://www.crm.org.mx) el 24 de Mayo de 2018.
- Cornell, R. M. y Schwertmann, U. (2003). *The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrences and uses*. Segunda edición, Edit. Wiley-vch, Alemania, pp. 694.
- Daskalaki, V. M., Antoniadou, M., Li Puma, L., Kondarides, D. I., P. (2009). Production and Simultaneous Degradation of Inorganic or Organic Sacrificial Agents in Wastewater. *Environ. Sci. Technol.*, 44, 7200–7205.
- Devarahosahalli, K. Theeta, M., Thimmasandra, R. (2014). Photocatalytic degradation of indigo carmine dye using calcium oxide. *International journal of photochemistry*, vol. 2014, article ID530570. [Http://doi.org/10.1155/2014/530570](http://doi.org/10.1155/2014/530570)
- Dom, R., Subasri, R., Radha, K. y Borse, P. H. (2011). *Solid State Communications*, 151, 470–473.
- ESST. (2010). Enciclopedia de Salud y Seguridad en el trabajo. Propiedades de los alcoholes, consultando en <http://www.cso.go.cr/tematicas/seguridad/enciclopedia/104-03.pdf> el 15 de Julio de 2014.
- Esswein, A. J. Nocera, D. G. (2007 501 ). Hydrogen Production by Molecular Photocatalysis, *Chem. Rev.*, 107 (10), 4022–4047.



- Financiera rural. (2008). Monografía del tequila, México. Consultado en <https://embamex.sre.gob.mx> el 30 de Octubre de 2013.
- Financiera rural. (2011). Monografía del mezcal, México. Consultado en <https://embamex.sre.gob.mx/belice/images/stories/docs/mezcal.pdf> el 25 de Mayo de 2015.
- García Pérez, R. (2015). Valoración de escoria metalúrgica de la industria del cobre como fotocatalizador para el tratamiento de aguas contaminadas con ácido acético con una producción simultánea de hidrógeno. Tesis de maestría en curso, Instituto de Ingeniería, UNAM, México, D. F.
- Gaya U. I. (2014). Heterogeneous photocatalysis using inorganic semiconductor solids. Londres: Springer.
- Gelderman, K., Lee, L. and Donne, S. W. (2007). Flat-Band Potential of a Semiconductor: Using the Mott–Schottky Equation. *J. Chem. Educ.*, 84, 685-688.
- Godínez, H., C. I. (2012). Caracterización y eficiencia de la fermentación en la elaboración del mezcal potosino. Tesis de maestría, UASLP, San Luis Potosí, México.
- Godínez, H., C. I. (2012). Caracterización y eficiencia de la fermentación en la elaboración del mezcal potosino. Tesis de maestría, UASLP, San Luis Potosí, México.
- Gorai, B. y Jana, R.K. (2003). *Resour. Conserv, Recycl.*, 39, 299–313.
- Hatchard, C. G., Parker, C. A. (1956). A new sensitive chemical actinometer - II. Potassium ferrioxalate as a standard chemical actinometer. *Proc. R. Soc. Lond. A*, 235, 518-536.
- Häussinger, P.; Lohmüller, R.; Watson, A. M. (2000). *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
- Hernandez, M. A. (2014). Producción de hidrógeno por degradación de compuestos orgánicos en agua mediante el proceso de fotocatalisis heterogénea. Tesis. Maestría en ingeniería ambiental. UNAM. México.
- Herrmann, J. M. (2010). Fundamentals and misconceptions in photocatalysis. *J. Photoch. Photobio. A.*, 216(2-3), 85-93.
- Hoffmann, M. R., Martin, S. T., Choi, W., Bahnemann, D. W. (1995). Environmental applications of semiconductor photocatalysis, *Chem. Rev.*, 95, 69-96.
- Hoffmann, N. (2013), *Chemical Photocatalysis*. Edited by Burkhard König. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 52: 11456. doi:10.1002/anie.201307399.
- HSBD. (2015). Banco de información de sustancias peligrosas. Consultado en <http://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/htmlgen?HSDB> el 28 de Abril de 2015.
- Huang, Y., Li, J., Huang, Y., Huang, M., Lin, J., Wu, J. (2009). *J. Sol. Mater Sol. Cells*, 93, 1176.
- Huang, Y., Li, J., Wei, Y., Li, Y., Lin, J., Wu, J. (2009). *J. Hazard. Mater.*, 166, 103
- Huanosta-Gutiérrez, T., Dantas, R. F., Ramírez-Zamora, R. M., & Esplugas, S. (2012). Evaluation of copper slag to catalyze advanced oxidation processes for the removal of phenol in water. *J. Hazard. Mater.*, 213, 325-330.
- Ibarra E. B., Botero J. F., Cortés A. (2010). *Ingeniería del tequila*. Universidad Nacional de Colombia. Primera edición. Bogotá, Colombia.

- Jiménez, J. A. (2009). Identificación y cuantificación de algunos alcoholes en la destilación y rectificación del mezcal obtenido de *agave potatorum zucc.* Dissertation, Tecnologic University of the mixteca, Oaxaca, Mexico.
- Kandiel, T. A.; Dillert, R.; Bahnemann, D. W. (2009). Enhanced Photocatalytic Production of Molecular Hydrogen on TiO<sub>2</sub> Modified with Pt-polyppyrrrole Nanocomposites. *Photochem. Photobiol. Sci.*, 8, 683–690
- Kaneco, M y Okura, I. (2002). *Photocatalysis: science and technology*. Springer
- Kang, L., Zhang, Y. J., Zhang, L., Zhang, K. (2017). Preparation, characterization and photocatalytic activity of novel CeO<sub>2</sub> loaded porous alkali-activated steel slag-based binding material. *Int. J. Hydrogen Energ.*, 42, 17341-17349.
- Kim, B.-S., Jo, S.-K., Shin, D., Lee, J.-C. y Jeong, S.-B. (2013). *International Journal of Mineral Processing*, 124, 124-127.
- König, B. (2013). Chemical photocatalysis, Capitulo 12, Heterogeneous semiconductor photocatalysis por Pfitzner, A., Dankesreiter, S., Eisenhofer, A., Cherevatskaya, M. Editorial De Gruyter, Alemania.
- Lasa, H. y Serrano, B. (2009). *Advances in chemical engineering, photocatalytic technologies*, Volumen 36, Elsevier, E.E. U.U., pp. 354.
- León Luna, Miguel Ángel. (2018). Desarrollo de fotocatalizadores para celdas de producción de combustibles solares. Tesis de licenciatura en Química. UNAM, México.
- Lei, L.I., Hu, J.-H. y Wang, H. (2012). *Journal of iron and steel research, international*, 19, 12, 14-20.
- Leveau, J. Y. y Bouix, M. (2000). *Microbiología industrial*, Editorial: Acribia, 2da. Edición. Zaragoza, España.
- Li, Y., Liu, L., Guo, M., Zhang, M. (2016). Synthesis of TiO<sub>2</sub> visible light catalysts with controllable crystalline phase and morphology from Ti-bearing electric arc furnace molten slag. *Journal of environmental sciences*, 47, 14-22.
- Liu, H., Xia, T., Shon, H.K. y Vigneswaran, S. (2011). *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 17, 461-467.
- López, C. R., Pulido, E., Ortega, J. A., Santiago, D. E., Doña, J. M., González, O. (2015). Comparative study of alcohols as sacrificial agents in H<sub>2</sub> production by heterogeneous photocatalysis using Pt/TiO<sub>2</sub> catalysts. *J. Photoch. Photobio. A*, 312, 45-54.
- Ma, C-X., Dai, Y., Yu, L. y Huang, B-B. (2016). Energy transfer in plasmonic photocatalytic composites. *Light: Science and Applications*, 5, e16017.
- Maeda, K., and Domen, K. (2010). Photocatalytic Water Splitting: Recent Progress and Future Challenges. *J. Phys. Chem. Lett.*, 1, 2655.
- Maeda, K.; Teramura, K.; Lu, D. L.; Saito, N.; Inoue, Y.; Domen, K. (2006). Noble-Metal/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Core/Shell Nanoparticles as a Cocatalyst for Photocatalytic Overall Water Splitting. *Angew. Chem., Int. Ed.*, 45, 7806–7809. 9.
- Marui, K., Higashiura, Y., Kodama, S., Hashidate, S., Nomoto, A., Yano, S., Ueshima, M. y Ogawa, A. (2014) *Tetrahedron* 70 2431-2439
- Mavroulidou, M. (2017). Mechanical Properties and Durability of Concrete with Water Cooled Copper Slag Aggregate. *Waste Biomass Valor.*, 8: 1841. <https://doi.org/10.1007/s12649-016-9819-3>.
- McMurry, J. (2000). *Química orgánica internacional Thomson Editores*, 5ta. Edición.

- Monllor-Satoca, D. y Gómez, R. (2008) Electrochemical method for studying the kinetics of electron recombination and transfer reactions in heterogeneous photocatalysis: the effect of fluorination on TiO<sub>2</sub> nanoporous layers. *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 112, no. 1, pp. 139–147.
- Montoya Bautista Claudia V. (2015). Informe interno de empresas mezcaleras de Santiago Matatlan, Oaxaca. Instituto de Ingeniería UNAM, México.
- Nadirov, R. K., Syzdykova, L. I., Zhussupova, A. K. y Ussebaev, M.T. (2013). *International Journal of Mineral Processing*, 124, 145-149.
- NOM-064-ECOL-1994. Tomado de <http://www2.inecc.gob.mx/publicaciones/gacetas/228/64.html> el 15 de Marzo de 2015.
- Oros-Ruiz, S., Zanella, R., Collins, S. E., Hernández-Gordillo, A., Gómez, R. (2014). Photocatalytic hydrogen production by Au–MxOy (M\_Ag, Cu, Ni) catalysts supported on TiO<sub>2</sub>. *Catal. Commun.*, 47, 1-6.
- Patsoura, A., Kondarides, D.I., Verykios, X. E. (2006). *Appl. Catal., B*, 64, 171
- Rajeshwar, K. (2007). Fundamentals of semiconductor electrochemistry and photoelectrochemistry, *Encyclopedia of Electrochemistry*.
- Ramírez-Ortega, D., Meléndez, A., Acevedo-Peña, 598 P., González, I., Arroyo, R. (2014). Semiconducting properties of ZnO/TiO<sub>2</sub> composites by electrochemical measurement and their relationship with photocatalytic activity. *Electrochem. Acta*, 140, 541-549.
- Robles-Gonzalez, V., Galindez-Mayer, J., Rinderknecht-Seijas, N., Poggi-Varaldo, H. M. (2012). Treatment of mezcals: A review. *Journal of Biotechnology*, 157, 524-546.
- Rossetti, I. (2012). Hydrogen Production by Photoreforming of Renewable Substrates, *Chemical Engineering*, 2012, Article ID 964936, 21. doi:10.5402/2012/964936
- Rozendaal, A. y Horn R. (2013). *Minerals Engineering*, 52, 184–190.
- SAGARPA. (2017). Consultado en [https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/257066/Potencial-Agave\\_Tequilero\\_y\\_Mezcalero.pdf](https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/257066/Potencial-Agave_Tequilero_y_Mezcalero.pdf) el 10 de Mayo de 2018.
- Serpone, N. (1997). Relative photonic efficiencies and quantum yields in heterogeneous photocatalysis. *J. Photoch. Photobio. A*, 104, 1-12.
- Sheldon, R. A. (2015). *Catalysis Today*, 247, 4–13.
- Solís-López, M. (2014). Proceso de oxidación avanzada tipo fenton con escorias de Cu para la desinfección de agua contaminada con huevos de parásitos (*ascaris suum*). Tesis doctoral, Universidad Nacional Autónoma de México. Consultado en <http://132.248.9.195/ptd2014/julio/507004547/Index.html> el 15 de Mayo de 2016.
- Solís-López, M., Durán-Moreno, A., Rigas, F., Morales, A. A., Navarrete, M., Ramírez-Zamora, R. M. (2014). 9 - Assessment of copper slag as a sustainable Fenton type photo-catalyst for water disinfection. In *Water Reclamation and Sustainability*, edited by Satinder Ahuja, Elsevier, Boston. Pages 199-227. ISBN 9780124116450. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-411645-0.00009-2>.
- Sorathiya, K., Mishra, B., Kalarikkal, A., Reddy, K. P., Gopinath, C. S., Khushalani, D. (2016). *Scientific reports*, 6:35075, DOI: 10.1038/srep35075.
- Srivastava, K., Devra, V. y Rani, A. (2014). *Fuel Process. Technol.*, 121, 1–8.

Strataki, N.; Bekiari, V.; Kondarides, D. I.; Lianos, P. (2007). Hydrogen Production by Photocatalytic Alcohol Reforming Employing Highly Efficient Nanocrystalline Titania Films. *Appl. Catal., B*, 77, 184–189.

Su, R., Tiruvalam, R., Logsdail, A., He, Q., Downing, C. A., Jensen, M. T., Dimitratos, N., Kesavan, L., Wells, P. P., Bechstein, R., Jensen, H. H., Wendt, S., Catlow, R. A., Kiely, C. J., Hutchings, G. J., Besenbacher, F. (2014). Designer titania-supported Au/Pd nanoparticles for efficient photocatalytic hydrogen production, *ACS Nano.*, 8, 3490-3497.

Sugrañez, R., Cruz-Yusta, M., Mármol, I., Martín, F., Morales, J., Sánchez, L. (2012). Use of Industrial Waste for the Manufacturing of Sustainable Building Materials. *Chem. Sus. Chem.*, 5, 694 – 699.

Tomita, O., Otsubo, T., Higashi, M., Ohtani, B., Abe, R. (2016). Partial oxidation alcohols on visible-light responsive WO<sub>3</sub> photocatalysts loaded with palladium oxide cocatalyst, *ACS Catal.*, 6, 1134-1144.

UIPAC. (2015). International Union of Pure and Applied Chemistry. Fotocatálisis, consultado en <http://goldbook.iupac.org/P04580.html> el 5 de Mayo de 2015.

US EPA. (1994). Agencia de protección ambiental de los Estados Unidos de América. Sumario químico para metanol EPA-749-F-94-013a, consultado en [www.epa.gov/chemfact/s\\_methan.txt](http://www.epa.gov/chemfact/s_methan.txt) el 27 de Abril de 2015.

Vazquez B., A. (2008). Análisis de la ecoeficiencia en la producción del mezcal. Tesis de maestría. Centro interdisciplinario de investigación para desarrollo integral regional, IPN, Oaxaca, México

Vera, G., A. M., Silva, S. L., Guzmán G., R. I., Lopez, M. G. (2007). La destilación una etapa importante en el proceso de elaboración del mezcal. *Agroproduce*, Febrero 07, 18-20.

Wade, L. (2006). Química orgánica. Prentice Hall.

Wei, Y., Li, J., Huang, Y., Huang, M., Lin, J., Wu, J. (2009). Photocatalytic water splitting with In-doped H<sub>2</sub>LaNb<sub>2</sub>O<sub>7</sub> composite oxide semiconductors, review. *Solar energy materials & solar cells*, 93, 1176-1181.

Wendlandt, W. W. (1968). *Modern Aspects of Reflectance Spectroscopy*. Springer, US. Ed. 1: 254.

Wiśniewska, P., Śliwińska, M., Dymerski, T. et al. (2016). Differentiation Between Spirits According to Their Botanical Origin. *Food Anal. Methods* 9: 1029. <https://doi.org/10.1007/s12161-015-0280-x>

Wiśniewska, P., Śliwińska, M., Dymerski, T. et al. (2016). The analysis of raw spirits – a review of Methodology. *J. Inst. Brew.* 2016; 122: 5–10.

Xu Y., and Schoonen, M. A. (2000). The absolute energy positions of conduction and valence bands of selected semiconducting minerals. *Am. Mineral.*, 85, 543-556.

Zhang, Y. J., Chai, Q. (2014). Alkali-activated blast furnace slag-based nanomaterial as a novel catalyst for synthesis of hydrogen fuel. *Fuel*, 115, 84-87.

Zhang, Y. J., Chai, Q. (2014). Alkali-activated blast furnace slag-based nanomaterial as a novel catalyst for synthesis of hydrogen fuel. *Fuel*, 115, 84-87.

Zhang, Y. J., Zhang, L., Kang, L., Yang, M. Y., Zhang, K. (2017). A new CaWO<sub>4</sub>/alkali-activated blast furnace slag-based cementitious composite for production of hydrogen. *Int. J. Hydrogen Energ.*, 42, 3690-3697.

Zhang, Y., Hu, Y., Zeng, H., Zhong, L., Liu, H., et al. (2017). Silicon carbide recovered from photovoltaic industry waste as photocatalysts for hydrogen production. *Journal of Hazardous Materials*, 329, 22–29

Zhang, Y., Kang, L., Shang, J., Gao, H. (2013). A low cost synthesis of fly ash-based mesoporous nanocomposites for production of hydrogen by photocatalytic water-splitting. *J Mater Sci*, 48, 5571–5578.

Zhang, Y.J y Chai, Q. (2014). *Fuel*, 115, 84-87.

Zhao, J., Nguyen, S. C., Ye, R., Ye, B., Weller, H., Somorjai, G. A., Alivisatos, A. P., Toste, D. (2017). A comparison of photocatalytic activities of gold nanoparticles following plasmonic and interband excitation and a strategy for harnessing interband hot carriers for solution phase photocatalysis. *ACS Cent. Sci.*, 3, 5, 482-488.

Zielińska, B., Borowiak-Palen, E., Kalenczuk, R. J. (2008). Photocatalytic hydrogen generation over alkaline-earth titanates in the presence of electron donors. *International Journal of hydrogen Energy*, 33, 1797-1802.

Zielińska, B., Mijowska, E., Kalenczuk, R.J. (2012). *Materials characterization*, 68, 71-76.