



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

**PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO POR DEGRADACIÓN DE COMPUESTOS
ORGÁNICOS EN AGUA MEDIANTE EL PROCESO DE FOTOCATÁLISIS
HETEROGÉNEA**

T E S I S
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
MAESTRO EN INGENIERÍA

PRESENTA:
I.Q. MARIO ALBERTO HERNÁNDEZ MAZATÁN

TUTORA PRINCIPAL
DRA. ROSA MARÍA RAMÍREZ ZAMORA, (II UNAM)

MÉXICO, D. F. OCTUBRE 2014

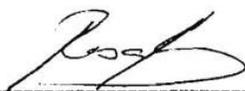
Jurado Asignado:

Presidente: Dra. Alejandra Martín Domínguez
Secretario: Dra. Aida Gutiérrez Alejandre
Vocal: Dr. Benito Serrano Rosales
1er Suplente: Dra. Rosa María Ramírez Zamora
2do Suplente: Dr. Monje Ramírez Ignacio

Lugar(es) donde se realizó la tesis:

Instituto de Ingeniería, UNAM y Chemical Reactor Engineering Centre, UWO.

TUTOR DE TESIS:



Dra. Rosa María Ramírez Zamora

Dedicatorias

Le dedico el fruto de este esfuerzo a mi querida familia

-A mi Madre

Faro sin igual en mi vivir, guiando mi camino sin corregirlo e imprimiendo en todo momento en mi persona esa esencial libertad de la que siempre ha gozado ella misma.

A la mujer más espiritual, armoniosa, amable y optimista que jamás he conocido. Siempre tratando de encontrar el lado positivo a cada situación, ella que es fuente de luz en las más negras noches.

A ella que además de todo está dotada de una increíble fuerza y voluntad con las cuales siempre luchó contra cualquier adversidad con el único fin de verme feliz.

A mi amada madre que siempre ha sido el ángel más grande que Dios puso para guiarme en este difícil camino.

-A mi padre

Que me mostró el valor del conocimiento y el trabajo para conseguir objetivos y que existen formas incorrectas de emplearlo. Descanse en paz.

-A mi hermano

Un ejemplo intachable de servicio, disciplina y perseverancia, con los cuales la vida le ha otorgado mercedamente incontables frutos que ha sabido manejar eficazmente con liderazgo y humildad.

-A mis sobrinos

Para quienes trabajaré arduamente en ser un buen ejemplo y en heredar un mejor mundo del que habité. Este trabajo es solo el comienzo de esa promesa.

Agradecimientos

A esta gran universidad por abrirme sus puertas, por su gente, sus instalaciones, sus tradiciones y por permitirme al cantar un GOYA enorgullecerme al saberme de la UNAM.

A mi asesora la **Dra. Rosa María Ramírez Zamora**; por su guía, por su confianza depositada en mí, por los consejos brindados, por no limitarme y ampliar horizontes.

A mi **comité tutorial** por la revisión a este trabajo y por los comentarios, observaciones y sugerencias otorgadas para el mejoramiento del mismo.

Al **Dr. Benito Serrano Rosales** por sus consejos, amistad, apoyo y porque nunca ha dejado de creer en mí.

Al **Dr. Hugo de Lasa** por su apoyo y ejemplo, y a la Universidad de Western Ontario por permitirme realizar la sección experimental de este trabajo.

Al Proyecto de colaboración Internacional del Instituto de Ingeniería UNAM-2013 No. 3321 y al proyecto PAPIIT- 4321 por el financiamiento a este estudio.

Al **CONACyT** por las becas otorgadas para la realización de este trabajo de tesis.

A la **M. en C. Leticia García Montes de Oca** por el apoyo en el Laboratorio de Ingeniería Ambiental del IINGEN.

A la **Dra. Ariadna Alicia Morales Pérez** por su imprescindible colaboración en este trabajo en las etapas de síntesis y caracterización de catalizadores, y por imprimir su vasta experiencia en esta tesis y los trabajos derivados de ella.

A la **Ing. Margarita Moctezuma Riubí** por su contribución en el análisis económico de este trabajo.

Al **Dr. Omar Novelo Peralta** del Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM por el análisis de MEB.

Al **Q. Iván Puente Lee** de la Facultad de Química de la UNAM por el análisis de MET.

A la **Dra. Aida Gutiérrez Alejandro** de la UNICAT de la UNAM por los análisis de UV-Vis.

Al **Dr. Alfonso Durán Moreno** de la Facultad de Química de la UNAM por facilitar el análisis de TEM.

A todas las personas que me han orientado y ofrecido su amistad en las estancias de investigación realizadas, de UWO: Pastor, José, Salvador, Jahirul, Gabriela, Jorge, Cristina, Vanessa, Patricio, Yira, Ángel, Jorge, Fabricio, Reyna y Maritza. De PSA: Agustín, Isa, Eli, Estefanía, Margarita, Jenny, Estéfano, Fernanda, Paolo, Juan, Daniel, Natalia, Guillou, Valeria, Mónica, Léa, Inma, Carmen, Martha, Tere y todos los que por alguna razón se me olvidan en este momento.

A todos los compañeros y amigos del posgrado cuya larga lista de nombres está escrita en mi mente. Solo ellos entienden el esfuerzo necesario para surcar esta etapa, es realmente un placer haber aprendido de cada uno de ellos, de compartir estrés, diversión, trabajo y entusiasmo. Mi respeto y admiración a cada uno.

A mis compañeros del IINGEN, a Gaby Rosales, Myriam Venegas, Bertha Mercado y a los integrantes del equipo de Fotocatálisis. Por sus comentarios, consejos, críticas y por su apoyo.

A **Sandra Arzate** y a **Gabriela Mariscal** por compartir tantos momentos, tantas historias, tantos recuerdos, por su amistad, por su cariño, por todas esas tardes de tinto y pláticas interminables. A ustedes les adeudo la paciencia de tolerarme mis espinas más agudas, los arrebatos del humor, mi entusiasmo, mis ideas descabelladas, los temores y las dudas. Gracias por ser mi mala influencia, las quiero mucho. Siempre tendrán en mí al más fiel amigo.

A mis viejos amigos **Erika de la Rosa** y **Oliver Ortiz** a los cuales les adeudo la ternura, el abrazo y las palabras de aliento en momentos difíciles. Me alegra compartir con ustedes la factura que nos presenta la vida paso a paso.

A mis roomies **Gile, Javi** y **David** que se volvieron una verdadera familia entre las fiestas salvajes, los platos sucios, el baño enlodado, la sala llena de los más variados artefactos odontológicos, las charlas amenas, las discusiones incómodas, las tardes de estudio y las noches de videojuegos. A ustedes les debo las cosas más simples y necesarias; una sonrisa que te alienta, una mirada que te comprende, una lágrima que se une a tu dolor, una palabra que te anima, y una crítica que te mejora. Gracias por su amistad.

A mi novia **Jazmín Acuña** por estar conmigo y apoyarme en todo momento, por siempre creer en mí y alentar mis decisiones, por ser como eres, por regalarme lo bueno o malo de ti. Anhele el día de verte volar con tus propias alas, no quiero voltear y verte atrás, ni quisiera ver tu sombra solamente. Por eso toma mi mano y saldremos por la ventana, déjame levantar tu vuelo, toma mi mano y mira al cielo, toma mi mano y ajustemos el ritmo, para estar siempre paralelos al camino...

“And what will they burn instead of coal? Water replied Harding, but water decomposed into its primitive elements. Yes, my friends, I believe that water will one day be employed as fuel, that hydrogen and oxygen which constitute it, used singly or together, will furnish an inexhaustible source of heat and light. Water will be the coal of the future.”
The Mysterious Island (1874), Jules Verne

Leave this world a little better than you found it.
Robert Baden-Powell

Resumen

El incremento poblacional y la expansión industrial han generado que la demanda energética vaya en aumento y con ello los problemas ambientales asociados al uso de fuentes fósiles no renovables, debido a que su empleo involucra la liberación de los llamados gases de efecto invernadero y la derrama de crudo en suelos o cuerpos de agua, causa daños irreversibles sobre la fauna y la flora. En síntesis, la contaminación por fuentes fósiles en su liberación accidental o intencionada al ambiente provoca efectos adversos sobre el hombre o su medio de forma directa o indirecta. Es por esto que crece el interés y la importancia de promover nuevas alternativas ambientalmente amigables de fuentes de energía.

El hidrógeno generado por medio de fotocatalisis heterogénea utilizando diversos compuestos orgánicos como agentes de sacrificio, se propone en este trabajo de tesis como una alternativa para disminuir la dependencia en el empleo de fuentes fósiles, utilizando una técnica que puede ser empleada en condiciones ambiente, con el uso de residuos industriales como catalizadores, con degradación de contaminantes orgánicos como agentes de sacrificio y en presencia de luz solar.

En esta tesis se demuestra la producción fotocatalítica de hidrógeno con el uso de dos fotocatalizadores; utilizando al semiconductor TiO_2 Degussa P25 dopado al 1% con platino por la técnica de impregnación incipiente. El catalizador producido presentó un tamaño de partícula de platino 1.24 nm con el 90% de dispersión y aumentando 10 veces la producción obtenida en la literatura. Se probó también a la escoria metalúrgica de hierro como fotocatalizador obteniendo producción de hidrógeno, después de disminuir su tamaño a 45 μm y de un proceso de reducción en presencia de hidrógeno a 400°C durante 4 horas.

Los experimentos se llevaron a cabo en el reactor Photo-CREC Water II (PCW-II) con un volumen de 6 L y una radiación axial - radial simétrica generada por una lámpara UV de 15 W. Se realizó un balance macroscópico de radiación en el reactor en presencia de diversas concentraciones de catalizador para determinar la concentración óptima y la absorción de radiación máxima, necesarios para la determinación de la eficiencia cuántica.

Las pruebas en el reactor PCW-II mostraron la formación de hidrógeno vía formación de radicales $\text{H}\cdot$ en ausencia de oxígeno. Se evaluaron ocho compuestos orgánicos (azúcares, alcoholes y contaminantes orgánicos) como agentes de sacrificio, de los compuestos analizados el glicerol presentó la mayor velocidad de producción de hidrógeno, lo cual postula a esta molécula como un buen agente de sacrificio con la ventaja de poder utilizar un compuesto que representa un problema para la industria del biodiesel.

Se varió la concentración del agente de sacrificio y el pH de solución obteniendo que la variable de mayor significancia estadística es la concentración explorada en el rango de 500 – 16000 ppm para el caso del glicerol, observando el aumento en la velocidad de producción con el incremento en la concentración. Se determinó que el empleo de pH 10 en la solución favorece la mayor degradación y la mayor producción de hidrógeno simultáneamente, se dedujo que el empleo de pH básico se lleva a cabo mediante un mecanismo distinto que a pH 4. En este trabajo de tesis se propone un mecanismo de

reacción considerando las especies intermediarias detectadas, la mineralización del agente de sacrificio empleado y el pH de solución utilizado.

Se observó una gran diferencia en la eficiencia cuántica obtenida para cada catalizador, mientras que el catalizador Pt/TiO₂ presenta estabilidad, alta actividad fotocatalítica y alta producción de hidrógeno reflejada en un mayor porcentaje de eficiencia, la escoria metalúrgica carece de estabilidad, muestra baja actividad y produce reacciones que involucran el consumo de hidrógeno, debido a esto presentó un descenso en su eficiencia. Sin embargo y a pesar de su baja eficiencia las escorias podrían representar una alternativa promisorio como materiales fotocatalíticos, debido a su alto contenido de semiconductores.

Contenido

Dedicatorias	i
Agradecimientos	ii
Resumen	iv
Lista de figuras	ix
Lista de tablas	xv
Abreviaturas.....	xvi
1.- Introducción	1
1.1.- Crisis energética	1
1.2.- Energías renovables	2
1.3.- Hidrógeno	4
2.- Marco teórico	8
2.1.- Fotocatálisis heterogénea.....	8
2.1.1.- Mecanismo fotocatalítico en la producción de hidrógeno	9
2.2.- Desarrollo de fotocatalizadores	10
2.2.1.- Fotocatalizadores dopados	11
2.2.2.- Nuevos semiconductores	13
2.3.- Efecto del pH y la temperatura.....	20
2.4.- Agentes de sacrificio	22
2.4.1.- Efecto de la concentración del agente de sacrificio	24
2.4.2.- Mecanismo de producción de hidrógeno a partir de metanol como agente de sacrificio	25
2.4.3.- Contaminantes orgánicos como agentes de sacrificio	26
2.4.4.- Regeneración de agentes de sacrificio	28
2.5.- Agentes sensibilizadores	28
2.6.- Reactores fotocatalíticos en la producción de hidrógeno	30
2.7.- Conclusiones del capítulo.....	34
Hipótesis	36
3.- Objetivos	36
3.1.- Objetivo general	36
3.2.- Objetivos específicos	36
4.- Metodología	36
4.1.- Metodología experimental.....	37

4.2.- Síntesis, acondicionamiento y caracterización de los fotocatalizadores Pt/TiO ₂ y escorias metalúrgicas	37
4.2.1.-Síntesis de fotocatalizador Pt/TiO ₂	38
4.2.1.1.- Materiales y reactivos	38
4.2.1.2.- Protocolo experimental	38
4.2.2.- Acondicionamiento de escoria metalúrgica.....	39
4.2.2.1.- Materiales y reactivos	39
4.2.2.2.- Protocolo experimental	39
4.2.3.- Caracterización de fotocatalizadores	39
4.2.3.1.- Caracterización fisicoquímica y óptica.....	39
4.3.- Pruebas exploratorias de fotocatalisis heterogénea para la degradación de compuestos y producción de hidrógeno.....	42
4.3.2.- Diseño de experimentos de pruebas exploratorias.....	45
4.3.3.- Protocolo experimental	47
4.3.4.- Técnicas analíticas (Seguimiento de compuestos orgánicos)	47
4.4.- Pruebas de eficiencia de sistemas de reacción	48
4.4.1.- Mediciones de radiación	48
4.4.1.- Balance macroscópico de radiación.....	50
5.- Resultados y discusión	53
5.1.- Caracterización de fotocatalizadores	53
5.1.1.- Determinación de la energía de brecha (band gap) de 4 escorias metalúrgicas.	53
5.1.2.- Propiedades texturales del soporte TiO ₂ y del catalizador Pt/TiO ₂	54
5.1.3.- Determinación de la energía de brecha (band gap) del soporte TiO ₂ y del catalizador Pt/TiO ₂	56
5.1.4.- Morfología del soporte TiO ₂ y del catalizador Pt/TiO ₂	56
5.1.5.- Tamaño de partícula de platino depositada sobre el soporte de titania.....	57
5.1.6.- Reducción de la especie de platino	58
5.1.7.- Dispersión de las partículas soportadas de platino por la técnica de pulso de quimisorción.....	59
5.2.- Pruebas de radiación.....	60
5.2.1.- Mediciones con el radiómetro.....	60
5.2.2.- Mediciones con el espectrofotoradiómetro	60
5.2.3.- Balance de radiación	62
5.3.- Pruebas exploratorias de fotocatalisis heterogénea	66
5.3.1.- Efecto del pH	67

5.3.2.- Agentes de sacrificio.....	71
5.3.3.- Escoria metalúrgica Mital	74
5.4.- Pruebas con Pt/TiO ₂	75
5.5.- Pruebas de fotocatalisis heterogénea con escoria metalúrgica reducida	90
5.6.- Eficiencias cuánticas	96
5.6.1.- Agente de sacrificio	98
5.6.2.- Concentración del agente de sacrificio	99
5.6.3.- pH de la solución	100
5.6.4.- Tipo de fotocatalizador	100
6.- Estimación económica de la producción de los catalizadores.....	102
7.- Conclusiones	105
Recomendaciones	107
Referencias	108
Apéndices	117
Apéndice A: Detección de hidrógeno	117
Apéndice B: Detección de intermediarios gaseosos	120
Apéndice C: Detección de intermediarios líquidos	123
Apéndice D: Reducción de la especie de platino.....	126
Apéndice D: Constantes cinéticas de reacción	129
Apéndice E: Análisis económico.....	129
Caso de estudio.....	129
Análisis para el catalizador Pt/TiO ₂	131
Análisis para el catalizador de Escoria metalúrgica de hierro.	135
Análisis comparativo de ambos catalizadores.....	139
Apéndice F: Constante aparente de velocidad de reacción.....	141

Lista de figuras

Figura 1 Clasificación general de tecnologías de producción de hidrógeno utilizando hidrocarburos	6
Figura 2 Mecanismo general de reacciones fotocatalíticas en medio acuoso.	8
Figura 3 Representación esquemática de una reacción fotocatalítica con titania como fotocatalizador para la producción de hidrógeno.	10
Figura 4 Ancho de banda y niveles cuánticos de algunos semiconductores.	16
Figura 5 Velocidad de producción de hidrógeno para los estudios reportados en la Tabla 2	19
Figura 6 Velocidad de generación de hidrógeno para los estudios reportados en la Tabla 3	20
Figura 7 Efecto del pH en la producción de hidrógeno con fotocatalizador de NiO y luz UV	21
Figura 8 Efecto de la temperatura en la velocidad de producción de hidrógeno	21
Figura 9 Efecto de la temperatura en la velocidad de producción de hidrógeno en procesos fotocatalíticos y no fotocatalíticos.....	22
Figura 10 Representación esquemática de la transferencia de electrones fotogenerados a través de la estructura del semiconductor y transporte intersticial del agente de sacrificio	23
Figura 11 Efecto de la especie de agente de sacrificio en la producción de hidrógeno	24
Figura 12 Efecto de la concentración inicial del agente de sacrificio (ácido fórmico) en la producción de hidrógeno	25
Figura 13 Representación del proceso de fotosensibilización para un fotosensibilizador genérico	29
Figura 14 Representación de la función del sensibilizador dentro de la reacción fotocatalítica.	30
Figura 15 Iluminación del reactor. 1) Radiación Radial Interna, 2) Radiación Radial Externa y 3) Radiación Lateral Externa	31
Figura 16 Transmitancia de distintos materiales potencialmente válidos como foto-reactores.....	32

Figura 17 Reactor de no concentración usado para la producción fotocatalítica de hidrógeno.....	33
Figura 18 Imagen esquemática de un fotoreactor tipo CPC para la producción de hidrógeno	33
Figura 19 Diagrama de flujo de la metodología experimental	37
Figura 20 Reactor Photo-CREC-Water II. 1) Lámpara UV, 2) Cilindro interior de vidrio Pyrex, 3) Reactor Anular, 4) Ventanas, 5) Bomba, 6) Tanque de mezclado, 7) Puerto de muestreo de producción de gas, 8) Puerto de extracción de muestras líquidas, 9) Válvula de drenado de gas.	43
Figura 21 Dimensiones del reactor y longitudes desde el centro de la lámpara.....	49
Figura 22 Representación esquemática de la unidad de calibración (LTU).....	50
Figura 23 Comportamiento de fotones emitidos por la lámpara dentro del reactor	51
Figura 24 Espectros de absorción de UV-VIS de las escorias analizadas.....	53
Figura 25 Isotermas de adsorción de N ₂ del soporte (TiO ₂) y de los tres lotes de los catalizadores (Pt/TiO ₂).	55
Figura 26 Micrografías obtenidas por MEB con electrones secundarios, a) y b) TiO ₂ ; c) y d) Pt/TiO ₂ (muestra compuesta).	57
Figura 27 Micrografías obtenidas por MET con electrones retrodispersados del catalizador Pt/TiO ₂ , a) 200 kV, X250K; b) 200kV, X300K.	58
Figura 28 Pulso de quimisorción para el fotocatalizador Pt/TiO ₂ (muestra compuesta).....	59
Figura 29 Distribución del flujo radiativo de la lámpara medido a una posición radial de 3.1 cm desde el centro	60
Figura 30 Espectro del flujo radiativo típico de la lámpara medido a un radio de 6.57 cm, usando el espectrofotoradiómetro.....	61
Figura 31 Perfiles de radiación percibida para diferentes granulometrías de escoria sin reducción	64
Figura 32 Gráfico comparativo de la producción de hidrógeno generado en este estudio y el reportado en la literatura.....	66
Figura 33 Gráfico comparativo de la producción de hidrógeno bajo pH 7 para cada catalizador.....	67

Figura 34 Efecto del pH en la producción de hidrógeno para el sistema Pt/TiO ₂ -Etanol 2% V/V.	68
Figura 35 Dispersión de pruebas experimentales realizadas con Pt/TiO ₂ (PTM) a condiciones de pH 7 y Etanol 2% v/v.....	68
Figura 36 Producción de hidrógeno a 29 horas de reacción a condiciones óptimas de referencia	69
Figura 37 Intermediarios detectados en la mezcla gaseosa durante la reacción a condiciones óptimas	70
Figura 38 Generación de ácido acético a condiciones óptimas de referencia	70
Figura 39 Concentración de etanol durante la reacción a condiciones óptimas de referencia	71
Figura 40 Gráfico de Pareto para la producción de hidrógeno.....	73
Figura 41 Gráfico comparativo de producción de hidrógeno para etanol y naproxeno a 1600 ppm y pH de 4 con el uso del catalizador Pt/TiO ₂ (PTM).....	73
Figura 42 Intermediarios detectados en la mezcla gaseosa durante la reacción con el uso de naproxeno a 1600 ppm y pH 4 con el uso del catalizador Pt/TiO ₂ (PTM).....	74
Figura 43 Gráfico de Pareto para diseño factorial de diferentes agentes de sacrificio.....	76
Figura 44 Gráfico del comportamiento de producción de hidrógeno de diversos agentes de sacrificio a 1500 ppm	77
Figura 45 Velocidad de producción de hidrógeno para diversos agentes de sacrificio a 1500 ppm y pH=7	78
Figura 46 Gráfico de Pareto para el diseño central compuesto utilizando glicerol y Pt/TiO ₂	80
Figura 47 Superficie de respuesta estimada para la producción de hidrógeno a partir de la degradación de glicerol por el proceso fotocatalítico con Pt/TiO ₂	80
Figura 48 Comportamiento de la producción de hidrógeno obtenido a partir de la degradación fotocatalítica de soluciones de glicerol a pH 7 a diversas concentraciones iniciales.....	81
Figura 49 Gráfico de velocidad de producción de hidrógeno obtenida a partir de la degradación fotocatalítica con Pt/TiO ₂ de soluciones de glicerol a diferentes concentraciones iniciales y pH= 7	81

Figura 50 Comportamiento de la producción de hidrógeno a diversos valores de pH obtenida a partir de la degradación fotocatalítica con Pt/TiO ₂ de una solución de glicerol de 4500 ppm	82
Figura 51 Velocidad de producción de hidrógeno a diversos pH obtenida a partir de la degradación fotocatalítica con Pt/TiO ₂ de una solución de glicerol de 4500 ppm.....	83
Figura 52 Generación de CO ₂ obtenida a distintos valores de pH a partir de la degradación fotocatalítica con Pt/TiO ₂ de una solución de 4500 ppm de glicerol	84
Figura 53 Generación de metano obtenida a distintos valores de pH a partir de la degradación fotocatalítica con Pt/TiO ₂ de una solución de 4500 ppm de glicerol.....	84
Figura 54 Generación de formaldehído obtenida a distintos pH a partir de la degradación fotocatalítica con Pt/TiO ₂ de una solución de 4500 ppm de glicerol.....	85
Figura 55 Generación de etano obtenida a distintos pH a partir de la degradación fotocatalítica con Pt/TiO ₂ de una solución de 4500 ppm de glicerol	85
Figura 56 Generación de acetaldehído obtenida a distintos pH a partir de la degradación fotocatalítica con Pt/TiO ₂ de una solución de 4500 ppm de glicerol	86
Figura 57 Generación de etanol obtenida a distintos valores de pH a partir de la degradación fotocatalítica con Pt/TiO ₂ de una solución de 4500 ppm de glicerol.....	86
Figura 58 Seguimiento del carbono orgánico total para la reacción de degradación fotocatalítica con Pt/TiO ₂ de una solución de 4500 ppm de glicerol y diferentes valores de pH	87
Figura 59 Mecanismo de degradación fotocatalítica con Pt/TiO ₂ de glicerol con producción de hidrógeno	89
Figura 60 Producción de hidrógeno utilizando una solución de etanol a 2% v/v y escoria reducida a 400°C con diversas granulometrías	90
Figura 61 Gráfico de Pareto de los resultados del diseño central compuesto obtenidos utilizando glicerol y escoria metalúrgica.....	92
Figura 62 Gráfico de los principales efectos en la producción de hidrógeno utilizando glicerol y escoria metalúrgica.....	92
Figura 63 Gráfico comparativo de la producción de hidrógeno obtenida a partir de la degradación fotocatalítica de soluciones de etanol y glicerol a 3500 ppm a pH 10 utilizando escoria metalúrgica reducida a 400°C	93

Figura 64 Representación tridimensional de la molécula de la hematita	94
Figura 65 Representación de la múltiple composición de la escoria metalúrgica.....	95
Figura 66 Gráfico comparativo de la producción de hidrógeno con el uso de glicerol a 3500 ppm, pH 10 y dos fotocatalizadores.	96
Figura 67 Eficiencia cuántica total para la producción de hidrógeno obtenida a partir de la degradación fotocatalítica de diversos agentes de sacrificio o compuestos orgánicos a 1500 ppm	98
Figura 68 Eficiencia cuántica para la producción de hidrógeno obtenida a partir de la degradación fotocatalítica del glicerol a pH 7 a diversas concentraciones iniciales	99
Figura 69 Eficiencia cuántica para la producción de hidrógeno obtenida a diversos pH a partir de la degradación fotocatalítica de una solución de glicerol a una concentración inicial de 4500 ppm.	100
Figura 70 Eficiencia cuántica para la producción de hidrógeno obtenida a partir de la degradación fotocatalítica de una solución de glicerol a 3500 ppm, pH 10 y para dos fotocatalizadores	101
Figura 71 Tiempos de retención y sus correspondientes áreas de a) hidrógeno, b) nitrógeno y c) oxígeno.	118
Figura 72 Curvas de calibración para a) nitrógeno, b) hidrógeno y c) oxígeno.....	119
Figura 73 Tiempo de retención y sus correspondientes áreas de diferentes especies detectadas: 1) metano, 2) dióxido de carbono, 3) etano, 4) formaldehído, 5) acetaldehído y 6) etanol	121
Figura 74 Curvas de calibración para diferentes compuestos: a) metano, 2) dióxido de carbono, 3) etano, 4) formaldehido, 5) acetaldehído y 6) etanol.....	122
Figura 75 Tiempo de retención y sus correspondientes áreas para: a) ácido acético y 2) etanol	123
Figura 76 Curvas de calibración para: 1) ácido acético y 2) etanol.	124
Figura 77 Perfil de reducción del catalizador Pt/TiO ₂ (lote 1).....	126
Figura 78 Perfil de reducción del catalizador Pt/TiO ₂ (lote 2)	127
Figura 79 Perfil de reducción del catalizador Pt/TiO ₂ (lote 3)	128
Figura 80 Diagrama de distribución de unidades de proceso para la síntesis del catalizador Pt/TiO ₂	131

Figura 81 Cálculo del punto de equilibrio para la producción del catalizador Pt/TiO ₂	134
Figura 82 Diagrama de distribución de unidades de proceso para la preparación del catalizador escoria metalúrgica	135
Figura 83 Cálculo del punto de equilibrio para la producción del catalizador escoria metalúrgica.	138
Figura 84 Producción de hidrógeno a 29 horas de reacción a condiciones óptimas de referencia utilizando el catalizador Pt/TiO ₂ , con el uso de etanol.....	141

Lista de tablas

Tabla 1 Estimación de costos para la producción, transporte y distribución de hidrógeno ..	5
Tabla 2 Contenido de óxidos en diferentes escorias metalúrgicas	15
Tabla 3 Producción de hidrógeno para diversas condiciones de operación de procesos fotocatalíticos con el uso de TiO ₂ como fotocatalizador	17
Tabla 4 Producción de hidrógeno para diversas condiciones de procesos Fotocatalíticos con el uso de nuevos semiconductores como Fotocatalizadores	18
Tabla 5 Valores de reflexión para algunos materiales	31
Tabla 6 Características a determinar del fotocatalizador.....	40
Tabla 7 Características del reactor Photo-CREC-Water-II	44
Tabla 8 Características de compuestos orgánicos estudiados.....	45
Tabla 9 Factores a evaluar y sus niveles codificados para la producción de hidrógeno.	46
Tabla 10 Matriz experimental con valores codificados y naturales	46
Tabla 11 Valores de energía de brecha (Band Gap) calculados para las escorias metalúrgicas analizadas	54
Tabla 12 Parámetros texturales obtenidos mediante la ecuación BET	55
Tabla 13 Valores de energía de brecha (Band Gap) calculados para los materiales sintetizados.	56
Tabla 14 Velocidad de emisión de la lámpara UV de 15 W en el reactor Photo-CREC-Water-II	61
Tabla 15 Resumen de radiación calculada y detectada para las 4 granulometrías estudiadas de escoria Mital	62
Tabla 16 Factores a evaluar y sus niveles codificados para la producción de hidrógeno con el sistema de reacción Photo-CREC-Water II para los 2 catalizadores evaluados.....	72
Tabla 17 Matriz experimental con valores codificados y naturales para los dos catalizadores evaluados.	72
Tabla 18 Matriz experimental con valores codificados y naturales.	75
Tabla 19 Matriz experimental del diseño central compuesto con valores codificados y naturales de las pruebas de optimización para la degradación de glicerol y producción de hidrógeno mediante el proceso fotocatalítico heterogéneo con Pt/TiO ₂	79
Tabla 20 Matriz experimental con valores codificados y naturales de las variables evaluadas en las pruebas de degradación fotocatalítica una solución de glicerol y escoria de 65 µm reducida a 400°C.....	91
Tabla 21 Valores de Pa para cada semiconductor analizado en su valor óptimo de concentración.....	98
Tabla 22 Resumen del análisis económico realizado a los catalizadores Pt/TiO ₂ y escoria metalúrgica.	103

Abreviaturas

c	Velocidad de la luz (3.0×10^8 m/s)
C	Concentración de fotocatalizador (g/L)
CO ₂	Dióxido de carbono
d _p	Diámetro de poro (cm)
e ⁻	Electrón
E _g	Energía de ancho de banda (eV)
E _{av}	Energía promedio de fotón kJ/mol fotón)
eV	Electrón volt
Fe ₂ O ₃	Óxido férrico (Hematita)
h ⁺	Electrón hueco
h	Constante de Plank (6.63×10^{-34} J/s)
hν	Fotón
ΔH	Entalpía (kJ/mol)
ΔG°	Energía libre de Gibbs (kJ/mol)
H ₂ PtCl ₆	Ácido hexacloroplatínico
H•	Radical hidrógeno
H ⁺	Protón hidrógeno
I (λ)	Intensidad de la luz (W/cm ²)
k	Número de factores en el diseño

L	Longitud de la lámpara (cm)
n_c	Número de repeticiones de experimentos en el punto central
nm	nanómetros
N	Número de observaciones experimentales
OH^-	Ión hidroxilo
$\bullet\text{OH}$	Radical hidroxilo
ppm	Partes por millón
P_0	Velocidad de fotones emitidos por la lámpara (Einstein/s)
P_a	Velocidad de fotones absorbidos (Einstein/s)
P_{a-wall}	Velocidad de fotones absorbidos por el vidrio Pyrex (Einstein/s)
P_{bs}	Velocidad de fotones rechazados del sistema (Einstein/s)
P_t	Velocidad de fotones transmitidos (Einstein/s)
Pt	Platino
Q	Velocidad de flujo volumétrico (cm^3/h)
t	Tiempo (min)
TiO_2	Dióxido de titanio (Titania)
θ	Ángulo de difracción ($^\circ$)
λ	Longitud de onda (nm)
ρ	Densidad (g/cm^3)
φ	Eficiencia Cuántica (%)

Acrónimos

ads	Adsorbido
BET	Brunauer-Emmett-Teller (Método de área superficial)
DP25	Degussa P25 (TiO ₂)
EtOH	Etanol
FID	Detector de flama
GC	Cromatografía de gases
HPLC	Cromatografía líquida de alta resolución
LTU	Unidad de monitoreo de lámpara
MEB	Microscopía electrónica de barrido
MET	Microscopía electrónica de transmisión
ENH	Electrodo normal de hidrógeno
PCW-II	Reactor Photo-CREC-Water II
PTC	Pt/TiO ₂ reportado en la literatura
PTM	Pt/TiO ₂ Sintetizado en el instituto de ingeniería UNAM
QY	Eficiencia Cuántica (Quantum Yield)
TCD	Detector de conductividad térmica
TPR	Reducción a temperatura programada
UV	Rango de luz ultraviolet
VIS	Rango de luz visible

1.- Introducción

1.1- Crisis energética

Actualmente, el mundo se encuentra en un periodo de crisis energética ya que dentro de algunos años la producción mundial de petróleo convencional empezará a disminuir al haber alcanzado actualmente el límite de producción. Mientras tanto, la demanda mundial de energía sigue en aumento.

La producción de petróleo se cuantificó en el año 2012 en 84 millones de barriles al día (cada barril contiene 159 litros) (Moreno 2012), constituyendo el 40% del consumo energético. En lo que va del siglo, se ha observado un incremento anual acelerado en su consumo a escala mundial, siendo los Estados Unidos de América el mayor consumidor, al haber incrementado su uso en un 20% en las últimas cuatro décadas (TEDB 2003).

El uso indiscriminado del petróleo y sus derivados ha repercutido en un agotamiento de este recurso en un corto o mediano plazo; aunado a este problema, se ha producido un grave daño al ambiente por la emisión de gases de efecto invernadero generados como resultado de la producción y combustión de estos materiales.

Los gases de efecto invernadero desempeñan un papel importante en el calentamiento de la atmósfera, ya que gracias a su existencia, la temperatura de la Tierra tiene un valor medio global de unos 15°C, esencial para la vida, en lugar de los -18°C que tendría si estos gases no estuviesen presentes en la atmósfera (TEDB 2003). Sin embargo, al incrementar la concentración de estos gases en la atmósfera incrementa la energía retenida en el planeta, incrementando a su vez la temperatura, fenómeno denominado “calentamiento global”.

Las concentraciones en la atmósfera de los gases de efecto invernadero han variado a lo largo de la historia de nuestro planeta por causas naturales, como lo demuestran los análisis del aire atrapado en testigos de hielo del Antártico. Sin embargo, durante los mil años anteriores a la Revolución Industrial su concentración fue relativamente constante.

A partir de mediados del siglo XVIII, tras la Revolución Industrial, las emisiones de gases de efecto invernadero a la atmósfera han ido aumentando sin control debido fundamentalmente a la utilización de combustibles fósiles (Moreno 2012).

En la reacción química de combustión de estos compuestos además de energía en forma de calor y otros productos, se produce CO₂ que se emite a la atmósfera. Desde las primeras calderas de carbón utilizadas en la industria y los transportes, a las actuales centrales térmicas para la producción de electricidad, los automóviles, los aviones, las calderas de calefacción, la utilización de combustibles fósiles (carbón, derivados del petróleo y gas natural) ha venido incrementándose continuamente ligada al progreso de nuestra sociedad (Midilli 2005).

En el transcurso de los últimos 100 años se ha registrado un calentamiento de la atmósfera de entre 0.3°C a 0.6°C y se ha constatado un retroceso de los glaciares de montaña y un aumento de 1 a 2 mm/año del nivel del mar (Midilli 2005).

El problema del calentamiento global se ha venido agudizando con el incremento de la población que se ha duplicado desde 1950, el número de automóviles se ha multiplicado por siete, el crecimiento industrial y otros factores asociados con el crecimiento poblacional han contribuido al aumento en la emisión de gases de efecto invernadero. Debido a eso, es necesario desarrollar alternativas viables que permitan mitigar este incremento significativo de la demanda de combustibles fósiles y de los efectos contaminantes en su combustión (Arvelo 2005) (Chiarello 2010) (López 2011).

1.2.- Energías renovables

Dentro de la categoría de “energías renovables”, es decir de aquellas fuentes de energía que no se agotan, se tienen las siguientes (Thomson 2004):

- ✓ Solar térmica
- ✓ Solar fotovoltaica
- ✓ Biomasa
- ✓ Eólica
- ✓ Minihidráulica
- ✓ Energía marina
- ✓ Celdas de combustible

A continuación se describen los aspectos más relevantes de cada tipo de estas energías.

Energía solar térmica

Cuando se habla de energía solar térmica, se suele distinguir entre energía solar pasiva y energía solar activa, dependiendo de los elementos utilizados para el aprovechamiento de la radiación del sol.

- La energía solar pasiva consiste en el uso directo de la luz y el calor del sol, captándolos, almacenándolos y distribuyéndolos de forma natural, sin necesidad de elementos mecánicos.
- La energía solar activa consiste en hacer uso de la luz y el calor del sol mediante procedimientos técnicos simples y una serie de dispositivos, captándolos, almacenándolos y transmitiéndolos a otros usos derivados.

Energía solar fotovoltaica

Es otra forma de captar la energía solar para su aprovechamiento, que consiste en la conversión directa de la radiación solar en electricidad mediante sistemas fotovoltaicos.

Un sistema fotovoltaico está formado por las células solares (que transforman la luz en electricidad), un acumulador, un regulador de carga (que impide que llegue más energía al acumulador cuando ha alcanzado su carga máxima) y un sistema de adaptación de corriente (que adapta a la demanda las características de la corriente generada).

Biomasa

La biomasa es materia orgánica que puede aprovecharse energéticamente mediante su combustión.

Puede ser de origen natural (producida en los ecosistemas naturales, como es el caso de la leña), de origen residual (residuos forestales y agrícolas, residuos sólidos urbanos, residuos biodegradables), cultivos energéticos (cultivados especialmente para ser utilizados como biomasa) o excedentes agrícolas.

La producción inicial de biomasa se realiza por medio del proceso de la fotosíntesis, mediante el cual los vegetales son capaces de captar la energía solar y almacenarla en los enlaces de las moléculas orgánicas que forman su biomasa.

La aplicación más común de la biomasa es la combustión directa, aunque existen tecnologías en fase de desarrollo como pueden ser la gasificación, la pirólisis, la fermentación alcohólica o la digestión anaerobia, que transforman la biomasa inicial en otros combustibles con características más favorables para su uso.

Energía eólica

Consiste en el aprovechamiento de la energía contenida en el viento mediante la utilización de máquinas eólicas (aerogeneradores), que transforman esta energía en electricidad.

La energía eólica representa hoy en día una de las fuentes energéticas más baratas. El espectacular desarrollo experimentado en la tecnología de aprovechamiento de esta energía hace que sea totalmente competitiva con otras fuentes tradicionales de producción energética.

Energía minihidráulica

Se conoce como minicentral a la central hidroeléctrica de pequeña potencia (<10 MW). Su mayor uso, con respecto a las grandes centrales hidroeléctricas, se debe principalmente a la falta de adaptación de estas últimas a la demanda de energía.

En las minicentrales hidroeléctricas se obtiene energía del agua. El procedimiento consiste en aprovechar o provocar un salto a un caudal de agua determinado, empleando la energía potencial de esta caída. La energía obtenida se convierte en electricidad mediante elementos conocidos como turbinas.

Energía marina

Fenómenos producidos por el mar, como las mareas, los cambios de temperatura o la fuerza de las olas pueden ser aprovechados para la obtención de energía.

Esta fuente de energía no ha sido especialmente desarrollada debido posiblemente a la falta de potencia, o a la poca rentabilidad económica.

Celdas de combustible

Se trata de un dispositivo electroquímico que transforma de forma continua la energía química de un combustible (hidrógeno) y oxidante (oxígeno) directamente en energía eléctrica y calor, sin combustión. El proceso eléctrico hace que los átomos de hidrógeno cedan sus electrones. Es parecido a una batería en el sentido de que tiene electrodos, un electrolito y terminales positivos y negativos. Sin embargo no almacena energía en la forma en la que lo hace una pila. Como no existe combustión, las pilas de combustible emiten pocas emisiones; como no tiene componentes móviles, las celdas de combustible son silenciosas.

En síntesis, las celdas (pilas) de combustible producen energía eléctrica mediante la combinación de hidrógeno y oxígeno que se convierten en agua. De ahí su gran atractivo, pues las celdas de combustible producen una energía limpia que no daña el medioambiente y silenciosa.

Estas tecnologías poseen desventajas importantes en su implementación, en caso particular de la eólica y la solar, están propensas a intermitencias, otras tecnologías propician alteraciones de suelo y vegetación y su costo es restrictivo, es por esto que es necesario el desarrollo de cada una de ellas para su óptimo aprovechamiento (Thomson 2004).

1.3.- Hidrógeno

El hidrógeno, gas más abundante en el universo, ha comenzado a considerarse como una fuente renovable de energía con la ventaja principal de no implicar en su uso la liberación de gases de efecto invernadero. De manera adicional, su producción no está sujeta a factores no controlables, como en el caso de la energía eólica y solar (García 2006) (Helia 2007).

El hidrógeno tiene el mayor contenido de energía por unidad de masa que cualquier otro combustible. Por ejemplo, en base a su peso, el hidrógeno tiene cerca de tres veces más contenido energético que la gasolina (140 MJ/kg contra 48 MJ/kg) (Kermode 1977). Sin embargo, con base en su volumen la situación se revierte: 8.491 MJ/m³ para hidrógeno líquido contra 31.150 MJ/m³ para la gasolina. La densidad volumétrica baja del hidrógeno representa un problema de almacenamiento, especialmente para aplicaciones en automóviles (Yesuda 2004).

Una de las características más atractivas e importantes del hidrógeno son sus propiedades electroquímicas, que pueden ser utilizadas en celdas de combustible. En la actualidad, las celdas de combustible disponibles operan con eficiencias de 50-60% con un tiempo de vida de 3000 h y pueden generar una potencia en el rango de 50 a 2500 W (Yesuda 2004).

El hidrógeno se puede producir por distintos métodos dependiendo del material o sustancia de la que se desea producir, por su parte el diseño del sistema de producción de hidrógeno es específico de las condiciones de cada lugar, dependiendo del tipo de demanda y del costo de materiales y reactivos. Un análisis de costos para la producción de hidrógeno y su distribución para diferentes procesos se observa en la **Tabla 1**. Un análisis efectuado en el año 2004 (Yesuda 2004) muestra que el costo total del hidrógeno se sitúa en el rango de 1.91 a 6.58 \$/kg para el hidrógeno producido por carbón y transportado por ductos e hidrógeno producido en sitio mediante electrólisis (Satyapal 2009).

Tabla 1 Estimación de costos para la producción, transporte y distribución de hidrógeno (Satyapal 2009).

	Producción	Transporte	Distribución	Total
	\$/kg	\$/kg	\$/kg	\$/kg
Reformado de gas natural	1.03	0.42	0.54	1.99
Gasificación de carbón	0.96	0.42	0.54	1.92
Electrólisis con energía eólica	6.64	0.42	0.54	7.6
Gasificación de la biomasa	4.63	1.8	0.62	7.05
Pirólisis de biomasa	3.8	1.8	0.62	6.22
Separación del agua por energía nuclear	1.63	0.42	0.54	2.59
Gasolina	0.93	0.19	-	1.12

2007

\$= Dólares Americanos

La técnica de producción de hidrógeno más utilizada es por medio del uso de hidrocarburos y dentro de esta categoría existe una clasificación de estas tecnologías según distintos parámetros; por ejemplo, desde el punto termodinámico pueden ser procesos endotérmicos o exotérmicos, por el uso de catalizadores pueden ser catalíticos o no catalíticos o el empleo de oxidantes se les puede categorizar como procesos oxidativos o no oxidativos. En la **Figura 1** se describen los principales métodos de producción de hidrógeno en una clasificación según el uso de oxidantes y la fuente de producción de hidrógeno (Newson 1998).

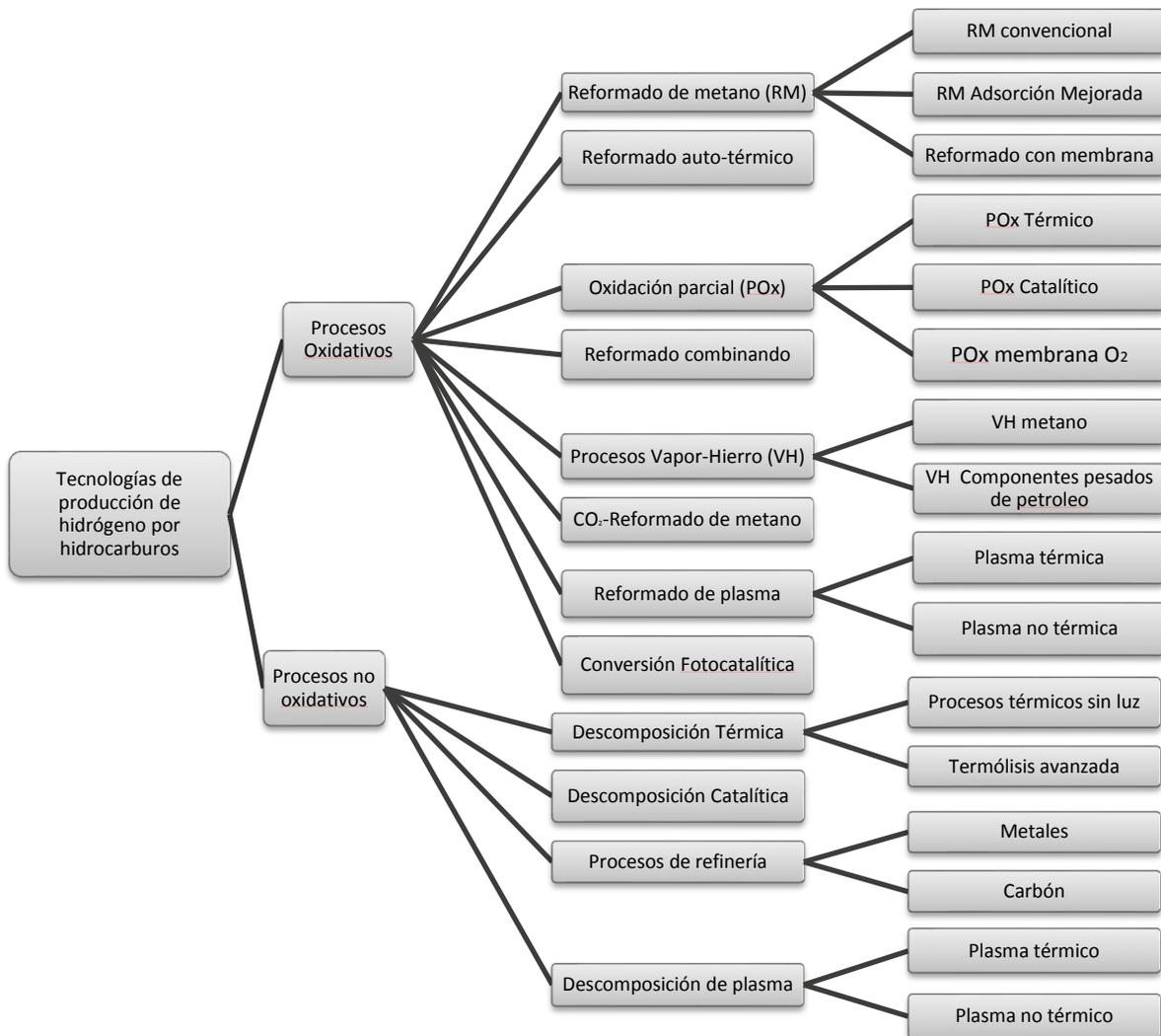


Figura 1 Clasificación general de tecnologías de producción de hidrógeno utilizando hidrocarburos (Newson 1998).

Algunos procesos descritos en la figura anterior como el plasma, los procesos de reformado o la oxidación parcial no catalítica implican un gasto importante en la generación de

energía y por lo tanto en los costos de producción, es por esto que los principales esfuerzos para producir hidrógeno con bajos requerimientos energéticos y bajo costo se ha centrado en el uso de microorganismos y compuestos productores de agentes oxidantes que operen en condiciones solares, este último es el caso de la Fotocatálisis Heterogénea (Newson 1998).

2.- Marco teórico

2.1.- Fotocatálisis heterogénea

Desde que se descubrió la reacción fotocatalítica en 1972 por Honda y Fujishima (Fujishima 1972), se han tratado de encontrar las mejores condiciones de degradación de contaminantes en agua y aire así como recientemente la producción de hidrógeno, considerando esta alternativa como la respuesta a los problemas energéticos que enfrentamos en nuestros días. Estas modificaciones al proceso fotocatalítico se han concentrado en disminuir la recombinación de cargas, disminuir la brecha de energía y disminuir los costos de operación para hacer competitivo industrialmente este proceso (Carvajal 2010).

La fotocatalisis puede ser definida como la “aceleración de una fotorreacción mediante la presencia de un catalizador” (Malato 2001). El catalizador activado por la luz acelera el proceso, interaccionando con el reactivo a través de la incidencia de un fotón con suficiente energía para promover un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción generando pares electrón/hueco si el catalizador es un semiconductor (e^- y h^+). En este caso los electrones excitados son transferidos hacia la especie reducible; a su vez, el catalizador acepta electrones de la especie oxidable que ocupará los huecos; de esta forma el flujo neto de electrones será nulo y el catalizador permanecerá inalterado (Lianos 2011) (**Figura 2**).

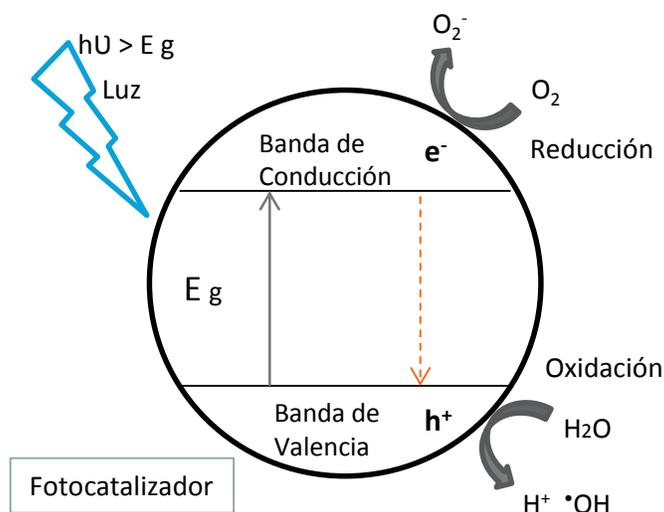


Figura 2 Mecanismo general de reacciones fotocatalíticas en medio acuoso.

Esta reacción se lleva a cabo a temperatura y presión ambiente. No se requiere la calcinación de combustibles puesto que la energía necesaria es suministrada en su totalidad por los fotones incidentes provenientes de una fuente luminosa, como las lámparas ultravioleta o inclusive luz solar (Abe 2004). El sol irradia una significativa cantidad de energía hacia la Tierra en forma de luz infrarroja, luz visible y luz ultravioleta, de tal forma

que esta energía solar se podría utilizar para abastecer los requerimientos del proceso de fotocatalisis en la producción de hidrogeno (Li 2010).

2.1.1- Mecanismo fotocatalítico en la producción de hidrógeno

La producción fotocatalítica de hidrógeno se lleva a cabo mediante el siguiente mecanismo general:

a) Generación de cargas.



b) Disociación natural del agua para producir iones H^+ .



c) Interacción del hueco fotogenerado con la disociación de los iones OH^- para formar el radical hidroxilo responsable de la degradación de contaminantes.



d) Reacción entre el protón restante de la disociación natural del agua, con una especie reductora que le aporte un electrón.



Es necesario enfatizar en la necesidad de evacuar el aire en el interior de un sistema de reacción para la producción fotocatalítica de hidrógeno ya que el oxígeno también puede reaccionar con los electrones fotogenerados u ocasionar una reacción con el hidrógeno producido.

El par de cargas generadas por el catalizador excitado pueden reaccionar con los compuestos adsorbidos en la superficie de este semiconductor o, en otro escenario, pueden producir una recombinación de cargas (Carvajal 2010). En presencia de un agente de sacrificio o donador de electrones, como es el metanol y en ausencia de O_2 , se consumirá el exceso de huecos generados en la reacción, evitando la recombinación de cargas (Fujishima 1972). Sin embargo, los electrones foto generados serán atrapados cerca de la superficie del catalizador, y en el caso de titania, formarán titanio trivalente Ti^{3+} en lugar de reducir la molécula de H^+ (Abe 2004).

Este comportamiento se puede evitar cargando la superficie del semiconductor con pequeñas cantidades de un metal noble, creando sumideros de electrones que facilitan la separación del par de cargas e^-/h^+ , lo que puede promover la formación del gas H_2 (**Figura 3**) (Carvajal 2010) (Lianos 2011) (Kandiel 2011).

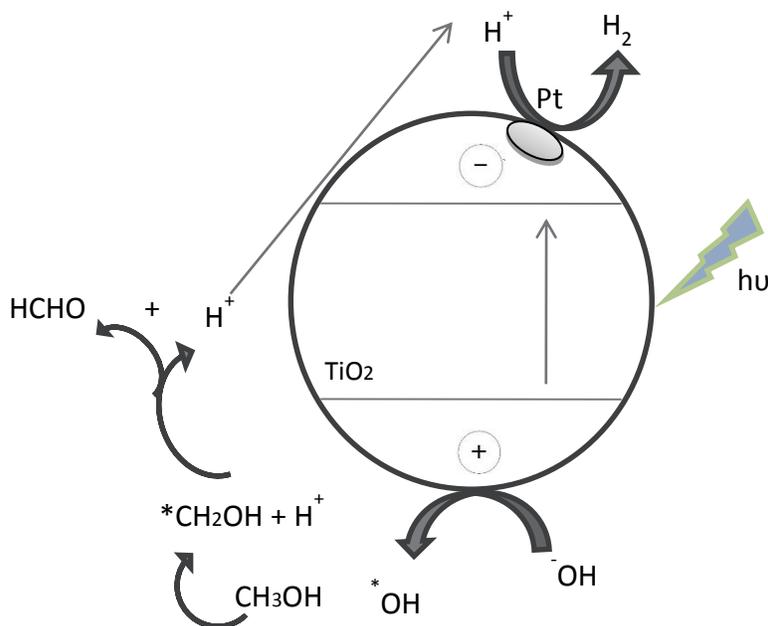


Figura 3 Representación esquemática de una reacción fotocatalítica con titanio como fotocatalizador para la producción de hidrógeno.

Esta reacción se puede observar en la **Figura 3**, que ejemplifica algunos de los parámetros más estudiados hasta el momento y que son: uso de Pt como agente dopante (especie que se encarga de reducir al ion hidrógeno mediante el atrapamiento de electrones fotogenerados) y del metanol como agente de sacrificio. A continuación se discute con mayor detalle el efecto de cada uno de estos parámetros sobre el proceso de producción de hidrógeno mediante fotocatalisis heterogénea utilizada para tratamiento de agua.

2.2.- Desarrollo de fotocatalizadores

La producción de hidrógeno por procesos fotocatalíticos utilizando TiO_2 como fotocatalizador para el tratamiento de agua es todavía poco eficiente debido a que existen algunas reacciones negativas como la recombinación de cargas, una rápida reacción inversa del oxígeno e hidrógeno para generar agua nuevamente y baja producción de hidrógeno en la superficie de la titanio. Se ha tratado de resolver esta problemática mediante la adición de metales en la estructura del catalizador con metales nobles (Koca 2005) (Onsuratoom 2011) (Yan 2009), adicionando agentes de sacrificio (Jing 2009) (Strataki 2010), la adición de sensibilizadores del medio de contraste (Abe 2004) (Jang 2008) (Montesinos 2010), mediante el dopaje del catalizador con cationes metálicos (Kang 2003), o con carbono y nitrógeno, entre otras acciones (Yu 2011).

La producción de hidrógeno por fotocatalisis, utilizando titanio como catalizador, puede estar significativamente limitada cuando no se controlan adecuadamente las variables mencionadas. Una de las principales limitantes de la producción se presenta cuando el electrón excitado se encuentra con una molécula de oxígeno disuelto, éste genera, de acuerdo al mecanismo tradicional, un ion que contribuye a la generación de radicales hidroxilo, que a su vez generan la oxidación de la carga orgánica presente, sin embargo,

representa una reacción de competencia con la reducción del hidrógeno por medio de este electrón excitado (Gondal 2004).

Cuando se adicionan nano partículas de metales nobles, éstos funcionan dentro de la estructura como pequeñas trampas de electrones, que favorecen la transición del electrón hacia la reducción del hidrógeno. En este caso la producción del hidrógeno aumenta (Li 2006).

Otro problema que enfrenta la fotocatalisis tradicional es que la titania sólo absorbe en la región de la luz UV, que conforma una parte muy pequeña del espectro solar. La adición de semiconductores a la estructura del TiO_2 con una energía de activación menor al de este material, puede contribuir a ampliar el rango del espectro absorbido para poder activarlo con luz solar. Este tipo de fotocatalizadores son susceptibles de presentar una auto-oxidación, por lo que requiere que el hueco que genera la oxidación sea consumido para evitar la corrosión del material (Strataki 2010).

Un inconveniente adicional que presenta el proceso es que se puede suscitar una reacción del oxígeno presente en el medio y el hidrógeno producido, para generar nuevamente agua, de tal forma que es recomendable trabajar en condiciones anaerobias que garanticen la reducción de especies químicas intermediarias que podrían desfavorecer la producción de hidrógeno (Lianos 2011).

Las mejoras de las tecnologías fotocatalíticas heterogéneas utilizadas para el tratamiento de agua y que permiten la producción de hidrógeno se enfocan a mitigar los efectos de la baja actividad causados por la recombinación rápida de cargas y a evitar la reacción entre el oxígeno y el hidrógeno para formar agua en la superficie del catalizador (Jing, 2011)

2.2.1.- Fotocatalizadores dopados

La mayoría de los trabajos realizados en torno a este tema coinciden en que la adición de nano partículas de metales tales como platino (Pt), níquel (Ni) y paladio (Pd) dentro de la estructura de TiO_2 aumenta la producción de hidrógeno, así como su velocidad de producción, debido al entrapamiento del electrón fotogenerado en la reacción que propicia la transferencia de este electrón al ión hidrógeno para su reducción. El comportamiento de este tipo de metales se puede explicar con base en la teoría “antena” que indica que los electrones generados en la superficie del semiconductor o fotocatalizador son atraídos por las nano partículas de estos metales dopantes en un comportamiento análogo a una antena receptora que impide la recombinación inmediata de este electrón y su hueco correspondiente. La acción de estos metales permite tener cierta selectividad al donar este electrón recolectado al ión hidrógeno para su reducción y posterior producción del gas hidrógeno (Sreethawong, 2007) (Sreethawong 2008) (Kandiel 2011) (Yu 2011) (Yao 2011).

Es importante mencionar que las proporciones de concentración de un dopante sobre la estructura del catalizador no deben saturar al semiconductor ya que limitan los sitios activos que se disponen para generar la cantidad del par de cargas necesarias para la

producción de hidrógeno. Esta saturación varía para cada especie de catalizador y dopante en función principalmente del área superficial del catalizador y el tamaño de partícula del dopante (Li 2010) (Escobedo 2013).

Este comportamiento “antena” se ha estudiado en especial para el Pt que proporciona estabilidad y la mayor producción de hidrógeno reportada hasta el momento con un porcentaje óptimo de impregnación de 1% (Kandiel 2011) de platino en la estructura de la titania sintetizado a partir de impregnación incipiente (Chen 2007) (Escobedo 2013). Sin embargo, el platino es un metal noble muy costoso, de esta forma algunos autores han optado por reemplazar éste y otros metales convencionales con aditivos de menor costo (Wu 2009) (Chiarello 2010) (Strataki 2010) (Yu 2011).

En la búsqueda de nuevos semiconductores que pudiesen sustituir y mejorar las propiedades de la impregnación con Pt se han encontrado alternativas en el uso de algunos metales de transición. (Chiarello 2010) evaluó el efecto del uso diversos metales sobre el catalizador TiO_2 para mejorar su actividad fotocatalítica en la producción de hidrógeno. Este autor utilizó metales nobles y sus aleaciones, como plata (Ag), oro (Au), Au-Ag, y comparó su rendimiento al del Pt. En ese estudio se observó producción de hidrógeno utilizando catalizadores de titania impregnados con Ag y Au, y con sus aleaciones; sin embargo, el uso de estos metales no permitió superar la fotoactividad mostrada por el platino. En conclusión, el orden decreciente de la fotoactividad por cada uno de estos metales es el siguiente: $\text{Pt} > \text{Au} > \text{Ag}$. Debido a lo anterior, es necesario hacer una evaluación costo-beneficio para el uso de estos metales para la producción de hidrógeno (Ikeue 2012).

La adición de cationes o de aniones en la estructura cristalina de un semiconductor crea niveles de energía dentro de su ancho de banda y esto facilita la absorción de la luz visible. Usualmente la adición de aniones genera menos centros de recombinación, por lo cual es más efectivo para mejorar la actividad catalítica que el dopaje catiónico (Corredor 2010).

Debido a que el uso de metales tales como el oro y la plata aún representa un alto costo de producción del catalizador y *a priori* no son tan eficientes como el Pt, se han buscado alternativas con una viabilidad económica real. Li y colaboradores entre algunos otros investigadores (Kang 2003) (Li 2010) han utilizado Fe^{3+} en disolución logrando un efecto positivo en la producción de hidrógeno. Esos autores también encontraron un efecto similar con elementos como Al^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} y Cu^{2+} , los cuales no compiten en la producción de hidrógeno con el Pt, sin embargo, la disminución de costos que se obtiene con su empleo los hace una opción altamente viable. No obstante, su aplicación se restringe ya que bajo condiciones normales de reacción, presentan corrosión debido a la retención de huecos dentro de la estructura del semiconductor, que no logran ser ocupados de manera efectiva por iones OH^- , lo que provoca inestabilidad al catalizador y su posterior inactivación (Kang 2003).

Se han investigado ampliamente sistemas de dos o más semiconductores acoplados que se basan en el uso de un semiconductor de amplio ancho de banda que absorbe la luz UV acoplado a uno de estrecho ancho de banda que es capaz de absorber la luz visible, el cual debe tener un nivel de banda de conducción más negativo. De esta manera, los electrones del semiconductor de menor ancho de banda pasan al otro semiconductor e incrementan la

capacidad de absorción del sistema. Estos sistemas también se utilizan para mitigar las reacciones de recombinación de cargas (Corredor 2010).

Una opción viable para la producción del gas hidrógeno es el uso de CuO-TiO₂ que propicia la formación de hidrógeno a un menor costo, trabajando con agentes de sacrificio como el metanol, glicerol y otros que funcionan como agentes donadores de electrones. El papel del CuO en el mecanismo fotocatalítico es coadyuvar en la separación de cargas y generar un sitio activo para la disociación del agua. Las condiciones cristalinas de este semiconductor son críticas para su buen desempeño, agregando una relación 5-10% en la estructura del TiO₂ se obtiene una producción máxima reportada de 2061 $\mu\text{mol}/\text{h g}$ de hidrógeno. Es conveniente mencionar que no se reporta producción de hidrógeno con el uso del CuO solo (Jin 2007) (Xu 2009) (Yu 2011).

En el caso del uso de CuO el aumento de la concentración de este semiconductor en la estructura del catalizador TiO₂ disminuye la brecha de energía cambiando a su vez los niveles cuánticos de energía. Estos dos fenómenos favorecen la producción de hidrógeno a concentraciones específicas del dopante, ya que al ser grandes las energías de activación, el semiconductor no se puede activar, bajo el espectro de luz solar. Por otra parte, cuando la energía de activación es muy pequeña por un incremento de la concentración del semiconductor dopante, este efecto provoca la disminución de sitios activos y cambio en los niveles cuánticos de energía, con la posibilidad de que éstos no sean los suficientes para la producción de hidrógeno.

El dopaje de semiconductores se encuentra en constante búsqueda de la sustitución del platino como agente antena, sin embargo no se ha encontrado un metal que logre proporcionar la estabilidad y actividad obtenidos por este metal noble, es por eso que en este trabajo de tesis se emplea al catalizador Pt/TiO₂ dopado al 1% y sintetizado con la técnica de impregnación incipiente. Esto permitirá disminuir la incertidumbre debida al uso del fotocatalizador y concentrarse en los efectos en la producción de hidrógeno ocasionados por el agente de sacrificio, su concentración y el pH de la solución.

2.2.2.- Nuevos semiconductores

Los sulfuros son una alternativa viable para trabajar ante el espectro de luz visible por sus energías de activación pequeñas y sus bandas de valencia con potenciales relativamente negativos. Algunos sulfuros, como el CdS, no son estables en la reacción de producción de hidrógeno debido a que presentan corrosión, causada por los huecos generados que se auto-oxidan. Una opción viable para poder utilizar los sulfuros como fotocatalizadores, es la incorporación de un metal como Cu, Ni, Sr, entre otros, en su estructura para formar sulfuros metálicos (Peng 2012).

El CdS es un fotocatalizador que pese a tener un gran potencial para funcionar bien con luz visible es sujeto a la corrosión; sin embargo, se ha estudiado su empleo utilizando algunos metales como agentes dopantes para mejorar su estabilidad por cambios en la estructura de dicho fotocatalizador (Karunakaran 2006) (Jang 2008) (Yan 2011) (Kimi 2011).

El ZnS se ha propuesto como un fotocatalizador eficiente para la producción de hidrógeno, no obstante, su energía de activación es muy grande para ser activado bajo el espectro de luz visible. Al agregar a la estructura iones como Ni^{2+} y Cu^{2+} o con la combinación de ZnS y CdS, bajo condiciones óptimas de composición, se logran fotoactividades altas, utilizando el espectro de luz visible para la producción de hidrógeno. Por otra parte, cuando a la combinación ZnS – CdS se le añaden metales como Ni, Cu y Sr la actividad mejora significativamente más respecto al material no dopado (Xing 2007) (Kimi 2011).

La actividad fotocatalítica del CdS se mejora también con la inclusión de otros semiconductores (TiO_2 , ZnO y CdO) (Maeda 2009) (Gu 2012). Estos pueden actuar como receptores de los electrones fotogenerados por el CdS o pueden catalizar la transferencia de los huecos fotogenerados desde la banda de conducción del CdS a la solución reaccionante. En el caso del fotocatalizador CdS- TiO_2 , el TiO_2 actúa como el receptor de electrones; mientras que en el sistema CdS- RuO_2 , el RuO_2 actúa como el fotocatalizador para la transferencia de los huecos, este comportamiento se debe al nivel energético y la energía de activación asociada a cada semiconductor (Corredor 2010).

Actualmente se reconocen como fotocatalizadores para la producción de hidrógeno, a compuestos de algunos elementos de transición tales como Ti (IVB), Nb (VB), Ta (VB), Ga (IIIA) e In (IIIA). Algunos fotocatalizadores se basan en compuestos de W, como por ejemplo $\text{Na}_2\text{W}_4\text{O}_{13}$, $\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9$, NaBiW_2O_8 , y especialmente $\text{RuO}_2/\text{PbWO}_4$, que presentan actividad para la descomposición de agua en hidrógeno y oxígeno; sin embargo, sólo se activan bajo condiciones de luz UV. El catalizador Cu_2WS_4 ha logrado combinar la estabilidad del W con la fotoactividad de los compuestos de azufre para la producción de hidrógeno, bajo irradiación con luz visible (Torres 2010) (Nishimura 2010) (Jing 2011).

Existen otros fotocatalizadores que se han sintetizado con metales de transición y que combinan las propiedades de conducción de dopantes como el Pt; de esta forma el compuesto $\text{Pt}/\text{H}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ muestra una velocidad alta de producción de hidrógeno debido a su capacidad para disminuir la recombinación de cargas y aprovechar el flujo de electrones necesario para la producción de hidrógeno en presencia de luz visible, mediante las partículas de platino que se encuentran dentro de la estructura del catalizador (Abe 2004).

Otro semiconductor que se ha investigado es el uso de Fe_2O_3 debido a que numerosos estudios (Karunakaran 2006) (Zhong 2010) (Cheng 2014) han demostrado que el uso de este catalizador principalmente como nanomaterial genera una gran actividad fotocatalítica promovida por su gran área específica, baja densidad, forma uniforme y brecha energética pequeña (Figura 4) que permite su uso en presencia de luz solar.

Asharaf (2004) y Gondal (2004) han trabajado en la producción fotocatalítica de hidrógeno con el uso de Fe_2O_3 utilizando Fe^{+3} , Ag^+ , Al^{+3} , y Li^+ como agentes antena, los resultados han determinado un gran rendimiento cuántico dentro de las primeras horas de reacción, superando a otros semiconductores como WO_3 , TiO_2 y NiO , mientras que posee dos grandes inconvenientes, se genera una auto-oxidación al paso de la reacción debido a su baja estabilidad y existe una producción considerable de oxígeno que presenta interacción con el hidrógeno producido. Es posible disminuir esta problemática reduciendo las especies metálicas en la estructura del semiconductor.

No obstante, debido a este alto rendimiento cuántico y su actividad en presencia de luz solar, los óxidos de hierro han sido considerados como una gran alternativa para ser empleados como fotocatalizadores, recientemente se realizó (Mercado 2013) un estudio sobre diversas escorias metalúrgicas que cuentan con grandes porcentajes de este y otros semiconductores y se han probado en el uso de técnicas de oxidación avanzada. La **Tabla 2** muestra los compuestos mayoritarios de seis escorias metalúrgicas identificadas por la técnica de fluorescencia de rayos X.

Tabla 2 Contenido de óxidos en diferentes escorias metalúrgicas (Mercado 2013).

Escoria	P.O		%Fe ₂ O ₃	%CaO	%MgO	%Al ₂ O ₃	%SiO ₂	%MnO	%TiO ₂	%P ₂ O ₅	%Na ₂ O	%K ₂ O
A _{CER}	1	m	26.287	40.645	10.803	4.494	11.616	2.744	0.459	1.839	0	0.086
		s	0.626	2.099	1.687	0.218	1.349	0.006	0.002	0.115	0	0.049
C _R	2	m	23.644	38.144	6.514	6.076	17.091	6.46	0.648	0.33	0.02	0.117
		s	1.631	1.249	0.942	0.828	1.47	0.395	0.081	0.014	0.028	0.01
M _{ital}	2	m	41.735	22.447	10.562	7.954	13.306	1.587	1.018	0.393	0	0.045
		s	0.643	0.037	0.294	0.331	0.699	0.01	0.096	0.033	0	0.006
N _{AR}	3	m	13.331	2.928	3.808	16.67	55.101	6.825	0.182	0.057	1.795	2.45
		s	0.453	0.392	0.563	0.325	1.91	0.078	0.003	0.023	0.473	0.438
A _H	4	m	1.625	32.878	10.164	12.007	39.078	1.424	1.571	0.035	0.085	0.567
		s	0.968	0.158	0.019	0.872	0.866	0.062	0.086	0.007	0.12	0.01
C _{OB}	4	m	34.815	0.495	0.339	4.73	24.33	0.048	0.35	0.15	0.965	0.085
		s	1.421	0.021	0.014	0.156	2.729	0.003	0.014	0.071	0.021	0.007

P.O. Proceso de obtención; (1) Horno Básico de Oxígeno; (2) Horno de Arco Eléctrico; (3) Horno Eléctrico de inducción; (4) Alto Horno; m: promedio; s: desviación estándar de las tres muestras. Los resultados están dados en % m/m.

Las escorias metalúrgicas son una combinación de óxidos, de fundentes, de carga metálica, de ceniza y de revestimiento del horno (SEMARNAT-CANACERO. 2004). Sus mayores componentes son homogéneos dentro de una muestra, como se puede apreciar en la **Tabla 2**, y logran tener gran cantidad de semiconductores como Fe₂O₃ y TiO₂ como el caso de la escoria denominada Mital.

El uso de escoria metalúrgica como fotocatalizador podría suponer dos ventajas, la disminución de costos de operación en el proceso de producción de hidrógeno al emplear un residuo industrial y mitigar los efectos de contaminación relacionados con su disposición. En este trabajo de tesis se ha seleccionado el uso de escoria metalúrgica como uno de los fotocatalizadores a evaluar.

Por otra parte, al utilizar fotocatalizadores sintetizados, es importante tener en cuenta que el método de preparación de estos materiales desempeña un papel fundamental en el rendimiento, debido a que a través de éste, se pueden modificar el tamaño de partícula y la

cristalinidad del fotocatalizador, propiedades relacionadas con la actividad catalítica (Abe 2004) (Corredor 2010) (Huang 2011).

Cada semiconductor tiene asociados valores específicos de energía de activación y niveles energéticos que, tomando una línea base correspondiente al nivel energético de producción de hidrógeno e hidróxido, se pueden clasificar con carácter positivo o electronegativo. Estos niveles energéticos deben coincidir con aquellos necesarios para la generación de especies químicas deseadas, en este caso, gas hidrógeno y radicales hidroxilo como puede observarse en la **Figura 4** (Maeda 2011).

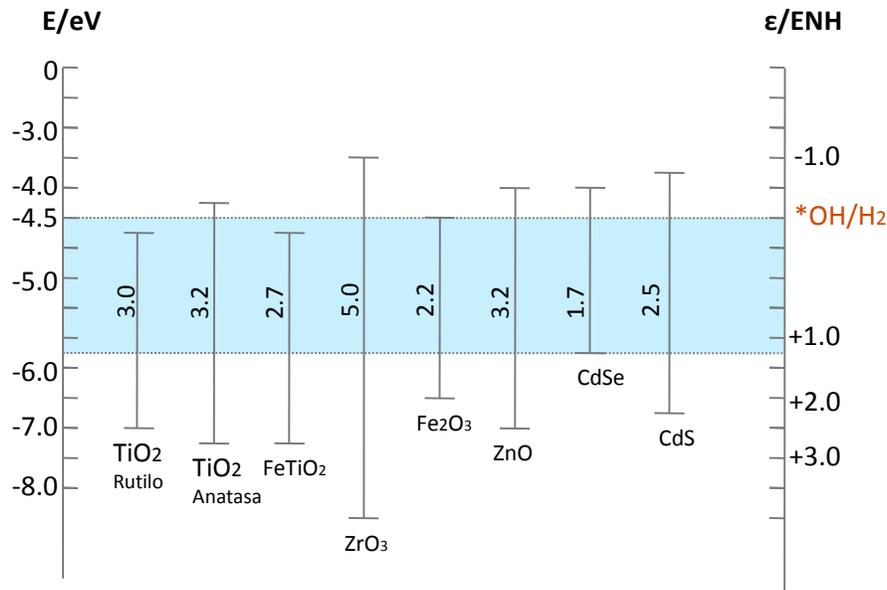


Figura 4 Ancho de banda y niveles cuánticos de algunos semiconductores.

Si bien es cierto que cada semiconductor está asociado a un nivel cuántico o nivel Fermi establecido bajo una referencia, es posible modificar este nivel por diversos métodos, uno de ellos es el dopaje del semiconductor, la manipulación del pH y la presencia de otros semiconductores en la solución (Lanese 2013).

A continuación se efectuará un análisis comparativo de las condiciones de producción de hidrógeno mediante fotocatalisis heterogénea (**Tabla 3** y **Tabla 4**). La **Figura 5** y **Figura 6**, representan gráficamente la velocidad de producción de hidrógeno para cada una de las condiciones de reacción, tipo de catalizadores, dopaje, agentes de sacrificio, luz empleada e inclusive diseño mismo del reactor que impacta directamente en la producción de este gas.

Es importante mencionar que este análisis comparativo pretende únicamente señalar algunas condiciones que se postulan como favorables para la producción de hidrógeno, sin embargo, en la mayoría de los datos reportados en las tablas ya mencionadas no se sujetan a condiciones similares de reacción por lo que resulta restrictiva su comparación final. Variables como volumen de solución, luz irradiada y cantidad de catalizador subministrado al sistema son fundamentales en la producción de hidrógeno y en gran cantidad de casos reportados no se sujetan a valores estandarizados por lo que se sugiere tomar en cuenta todas las condiciones de reacción.

Tabla 3 Producción de hidrógeno para diversas condiciones de operación de procesos fotocatalíticos con el uso de TiO₂ como fotocatalizador.

No.	Fotocatalizador	Dopante	Dosis de catalizador	Volumen de solución	Iluminación utilizada	Longitud de onda	Agente de sacrificio (v/v)	pH	Velocidad de	Tiempo de reacción	Producción	Referencia
									generación de H ₂		de H ₂	
									(μmolh^{-1})	(min)	(μmol)	
1	TiO ₂	Pt 0.45%	0.3g	200mL	Hg 300W	380nm	150ml KI		150	200	500	(Abe 2004)
2	TiO ₂	Cu 9.1%		500mL	Hg 400W	380nm	10% metanol		185	60	185	(Lianos 2011)
3	TiO ₂	Pt 1.2%		60mL	Xe 300W	UV cercano	1ml metanol		157	60	157	(Kandiel 2011)
4	Pt/TiO ₂	Fe ³⁺ 5mM	0.05g	190mL	400W	420nm	Eosina	7	170	600	1700	(Li 2006)
5	TiO ₂	Pt K ₄ Nb ₄ O ₁₇	0.2g	100mL	Xe 300W	410nm	Nal 10mmol	Básico	70	120	140	(Strataki 2010)
6	TiO ₂	Pt CdS				450-500nm	etanol 1:5	Básico	11.4	300	57	(Sreethawong 2008)
7	TiO ₂	Pt 1%	0.2g	200mL	Hg 300W	365nm	20mL metanol	5.8	1385	300	6925	(Escobedo 2013)
8	TiO ₂	Pt 1%	0.2g	200mL	Hg 300W	365nm	20mL etanol	5.8	1123	300	5615	(Sreethawong 2008)
9	TiO ₂	Pt 1%	0.2g	200mL	Hg 300W	365nm	20mL 1-propanol	5.8	775	300	3875	(Sreethawong 2008)
10	TiO ₂	Pt 1%	0.2g	200mL	Hg 300W	365nm	20mL 2-propanol	5.8	599	300	2995	(Sreethawong 2008)
11	TiO ₂	Pt 1%	0.2g	200mL	Hg 300W	365nm	20mL 1-Butanol	5.8	629	300	3145	(Sreethawong 2008)
12	TiO ₂	Pt 1%	0.2g	200mL	Hg 300W	365nm	20mL ácido acético	5.8	78	300	390	(Sreethawong 2008)
13	TiO ₂	Pt 1%	0.2g	200mL	Hg 300W	365nm	20mL acetona	5.8	22	300	110	(Sreethawong 2008)
14	TiO ₂	Pt 1%	0.2g	200mL	Hg 300W	365nm	20mL etilenglicol	5.8	451	300	2255	(Sreethawong 2008)
15	TiO ₂	Pt 1%	0.2g	200mL	Hg 300W	365nm	20mL 1,4-dioxano	5.8	292	300	1460	(Vasileia 2009)
16	TiO ₂	Pt 1%	0.2g	200mL	Hg 300W	365nm	20mL dimetil formamida	5.8	87	300	435	(Chen 2007)
17	TiO ₂ /ZrO ₂	Ag	0.2g	200mL	Hg 200W	254nm	Metanol 1:2	7	85	300	425	(Onsuratoom 2011)
18	TiO ₂	Fe	0.03g	*	Xe 300W	350nm	metanol 1:5	*		140	0	(Kang 2003)
19	TiO ₂	Cu 1.2%	0.3g	*	*	Solar	metanol/agua 1:1.4	*	1050	400	7000	(Choi 2007)
20	TiO ₂	Cu 0.9%	0.3g	*	*	Solar	metanol/agua 1:1.4	8	960	400	6200	(Jing 2009)
21	TiO ₂	Cu 1.5%	0.3g	*	*	Solar	metanol/agua 1:1.4	*	675	400	4500	(Wu 2009)
22	TiO ₂	Cu 10%	2g	2L	*	365nm	300mL etanol	*	1350	600	13500	(Lanese 2013)
23	TiO ₂	CuO	*	*	*	420nm	*	*	80	60	80	(Yu 2011)
24	TiO ₂		0.2g	150mL	Xe 300W	400nm	50mL metanol	*	1.2	300	6	(Maeda 2011)

*No reportado

Tabla 4 Producción de hidrógeno para diversas condiciones de procesos Fotocatalíticos con el uso de nuevos semiconductores como Fotocatalizadores.

No.	Fotocatalizador	Dopante	Dosis de catalizador	Volumen de solución	Iluminación utilizada	Longitud de onda	de	Agente de sacrificio (v/v)	pH	Velocidad generación de H ₂ (μmolH ⁻¹)	Tiempo de reacción (min)	Producción de H ₂ (μmol)	Referencia
25	Cu ₂ WS ₄	Ru1.5%			Xe 350W	430nm		H ₂ S	6	6.75	1200	135	(Kandiel 2011)
26	Na ₂ Ti ₂ O ₄ (OH) ₂	CdS	0.2g	200mL	Xe 420W	430nm		ácido acético 1:5	*	16.64	480	134.72	(Peng 2012)
27	Na ₂ Ti ₂ O ₄ (OH) ₂	CdS	0.2g	200mL	Xe 420W	430nm		ácido fórmico 1:5	*	37.73	480	301.84	(Yan 2009)
28	Na ₂ Ti ₂ O ₄ (OH) ₂	CdS	0.2g	200mL	Xe 420W	430nm		metanol 1:5	*	0.44	480	3.52	(Yan 2009)
29	Na ₂ Ti ₂ O ₄ (OH) ₂	CdS	0.2g	200mL	Xe 420W	430nm		etanol 1:5	*	0.91	480	7.28	(Yan 2009)
30	Na ₂ Ti ₂ O ₄ (OH) ₂	CdS	0.2g	200mL	Xe 420W	430nm		trietanolamina 1:5	*	6.63	480	53.04	(Yan 2009)
31	Cd _{0.1} Sn _x Zn _{0.9-2x} S		0.2g	600mL	500W	Visible		50ml 0.25M Na ₂ S 0.35M Na ₂ SO ₃	básico	17000	300	85000	(Kimi 2011)
32	NiO 10%	SiO ₂ soporte	*			UV cercano		S ₂ O ₃ ²⁻ SO ₃ ²⁻	13.1	161	80	215	(Asharaf 2004)
33	CdS/ZnS	*	*	35 L				H ₂ S	*	1880000			(Yan 2011)
34	NaTaO ₃	*	1g	*	Hg 400w	200-800nm		metanol 1:5	*	110	180	330	(Torres 2010)
35	LaNaTaO ₃	*	1g	*	Hg 400w	200-800nm		metanol 1:5	*	155	180	465	(Nishimura 2010)
36	NaTaO ₃	RuO ₂	1g	*	Hg 400w	200-800nm		metanol 1:5	*	4108	180	12324	(Nishimura 2010)
37	SrTiO ₃	Pt	0.5g	750mL	Hg 176W	254nm		metanol 1:1	7	250	300	1250	(Puangpetch 2009)
38	SrTiO ₃	Pt	0.5g	750mL	Xe 300W	400nm		metanol 1:1	*	180	300	900	(Puangpetch 2009)
39	CdS/ZnS	*	1g	*	solar	Solar		0.35M Na ₂ S 0.35M Na ₂ SO ₃	*	2520	60	2520	(Koca 2005)
40	PdS/CdS	Pt 1%	0.3g	200mL	Xe 300W	Visible		0.5M Na ₂ S 0.5M Na ₂ SO ₃	*	8770	1500	219250	(Yan 2009)
41	CdS		0.3g	200mL	Xe 300W	Visible		H ₂ S	*	23	1500	575	(Jang 2008)
42	CdS	Pd	0.3g	200mL	Xe 300W	Visible		H ₂ S	*	3420	1500	85500	(Yan 2009)
43	CdS	Pt	0.3g	200mL	Xe 300W	Visible		H ₂ S	*	4800	1500	120000	(Yan 2009)
44	CdS	Pd-Pt	0.3g	200mL	Xe 300W	Visible		H ₂ S	*	4950	1500	123750	(Yu 2011)
45	CdS	PdS	0.3g	200mL	Xe 300W	Visible		H ₂ S	*	5990	1500	149750	(Yan 2009)
46	Cr ₂ O ₃ /CdS	Pd	*	300mL		Solar		(NH ₄) ₂ SO ₃ 1M	7	2955	100	4925	(Yao 2011)
47	Cd _{0.8} Zn _{0.2} S	*	*	11.4L		Solar		H ₂ S	7	133333	600	1333333	(Xing 2007)
48	CdS	MCM-48 soporte	40mg	20mL	Xe 300W	400nm		10mL etanol	8.3	1810	200	5430	(Peng 2012)
49	CdS	K ₂ La ₂ Ti ₃ O ₁₀	*	*	Hg 400W	550nm		0.1 mol/L Na ₂ S	8	10.81	300	50.53	(Patsoura 2007)

*No reportado

La producción de hidrógeno con el uso de TiO_2 que describe la **Tabla 3**, se representa en la **Figura 5**, la cual muestra el amplio uso del platino como dopante de este fotocatalizador, con el 54% de artículos que reportan su uso del total identificados, contra el 25% que reporta el uso de cobre como dopante, mientras que el agente de sacrificio más usado es el metanol con 29% de los casos registrados y son precisamente estos metales (Pt y Cu) los que representan en los casos 7 y 22, una mayor velocidad de producción de hidrógeno con el uso de metanol en presencia de luz UV.

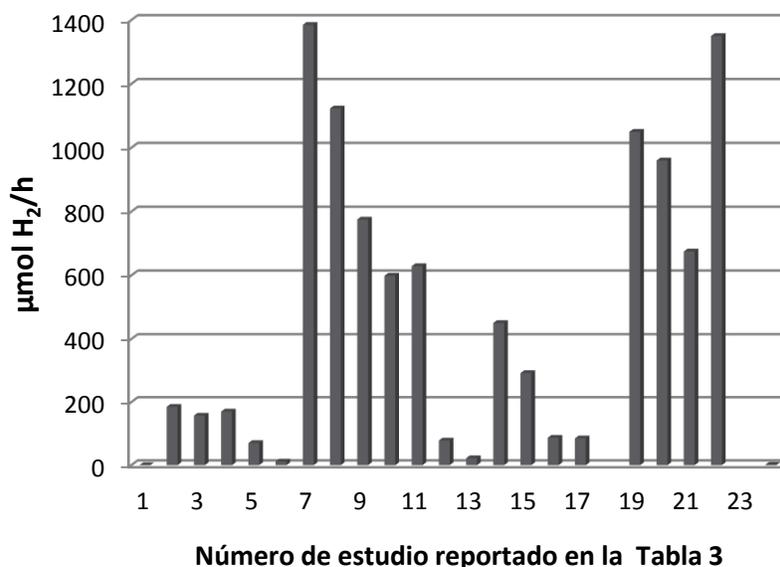


Figura 5 Velocidad de producción de hidrógeno para los estudios reportados en la Tabla 3.

Es importante resaltar que los casos recopilados con el uso de TiO_2 reportan una velocidad de producción de hidrógeno inferior a aquella que presentaron los casos con el empleo de nuevos fotocatalizadores, sin embargo utilizan lámparas de mayor potencia y en ocasiones presentan problemas de estabilidad. Estos semiconductores cuentan con brechas de energía menores a la del TiO_2 y niveles de energía más electronegativos, que facilitan la producción de hidrógeno inclusive, en presencia de luz solar.

La **Figura 6** representa los datos recopilados de la **Tabla 4** los cuales destacan que el 45% de los casos que se identificaron utilizan CdS como fotocatalizador, mientras que el 55% restante lo ocupan materiales con el empleo de diversos metales como: W, Ta, Zn, Ni, entre otros más. Este grupo de fotocatalizadores emplean principalmente H_2S como agente de sacrificio con el 33% de los casos registrados mientras que el 25% usa metanol y el 17% lo hace con Na_2S , de igual forma, algunos semiconductores requieren el uso de sensibilizadores como es el caso de los estudios 33, 34, 35 y 48 reportados en la **Tabla 3**.

El gráfico presentado en la **Figura 6** resalta la velocidad de producción del caso 39 que utiliza una estructura de CdS/PdS como catalizador con una baja energía de activación, y Pt como dopante que propicia estabilidad al catalizador y un mayor flujo de electrones para la reducción de H^+ a H_2 , por medio del entrapamiento de los electrones fotogenerados en el semiconductor.

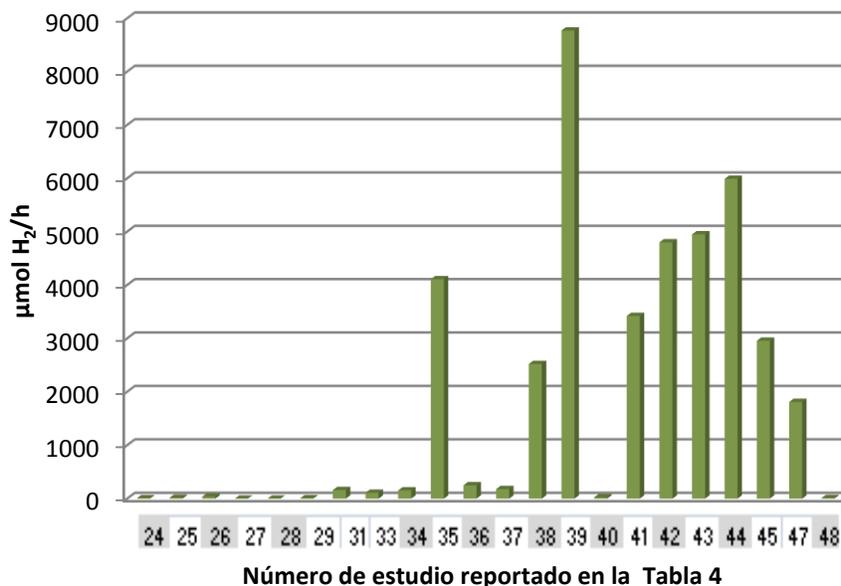


Figura 6 Velocidad de generación de hidrógeno para los estudios reportados en la Tabla 4.

Es importante mencionar que se excluyeron de la gráfica los estudios 32 y 46 debido a que el volumen utilizado durante la reacción fotocatalítica supera en gran medida a los utilizados en los otros casos; esto sin lugar a dudas propició una mayor velocidad de producción de hidrógeno, sin embargo, no permite una comparación objetiva entre los demás casos. Así mismo se excluyó al estudio número 30 ya que utilizaron una mayor radiación en comparación a los casos recopilados; esta condición, como ya se discutió anteriormente, favorece la producción de hidrógeno, sobrepasando de esta manera el rango medio de velocidad de producción de H₂.

2.3.- Efecto del pH y la temperatura

El efecto del pH de la solución, para el desarrollo de la reacción fotocatalítica en la producción de hidrógeno, ha sido investigado con etanol 28.6 mM, irradiado con luz UV por Patsoura y colaboradores (2007). En este estudio se determinó que el pH afecta significativamente la velocidad de producción de hidrógeno. Esta reacción se favorece en medios con pH básicos o neutros (**Figura 7**). Esto se puede deber a la fisisorción de grupos OH⁻ en soluciones básicas, que participan en el atrapamiento del hueco y en la transferencia de carga entre el semiconductor y el electrolito. Por otra parte, una solución reaccionante con valores de pH altos, modifica la posición de la banda de conducción, que llega a ser más negativa que el potencial de H⁺/H₂. Esto implica el decrecimiento de la reactividad del fotocatalizador (Patsoura 2007) (Corredor 2010) (Yokoyama 2011) (Boumaza 2012).

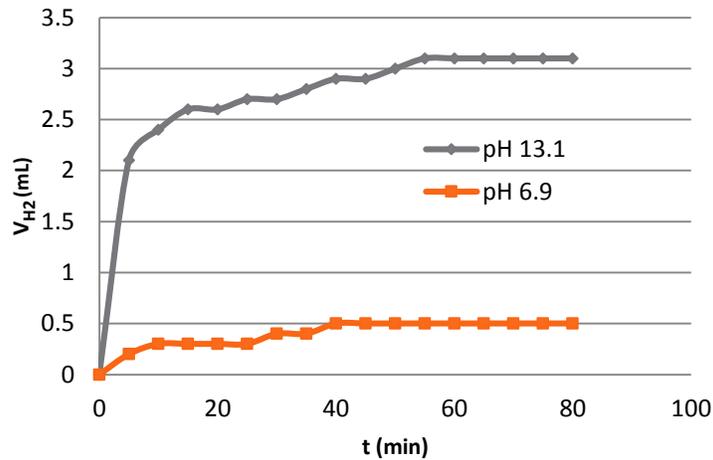


Figura 7 Efecto del pH en la producción de hidrógeno con fotocatalizador de NiO y luz UV (Yokoyama 2011).

Por otra parte, la viscosidad de la solución es menor a altas temperaturas, lo que facilita el desprendimiento de burbujas de hidrógeno formadas en la superficie del fotocatalizador. Sin embargo, al incrementar la temperatura (a valores mayores de 70°C), la tasa de producción de hidrógeno disminuye significativamente debido a que el gas producido se disuelve (**Figura 8**). En el intervalo de 40 a 60 °C, esta tasa se mantiene bastante constante y la producción de hidrógeno se rige básicamente por el efecto de la entalpía (Patsoura 2007).

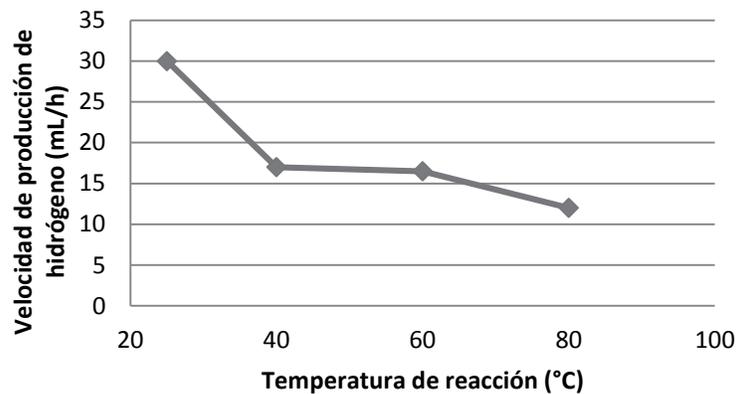


Figura 8 Efecto de la temperatura en la velocidad de producción de hidrógeno (Patsoura 2007).

En contraste con los datos anteriores, el efecto de la temperatura ha sido investigado en un rango de 40-80°C con etanol (0.86 mM), irradiado con luz solar por Patsoura y colaboradores, obteniendo que al aumentar la temperatura se incrementa significativamente la velocidad de producción de hidrógeno (**Figura 9**) (Puangpetch 2009).

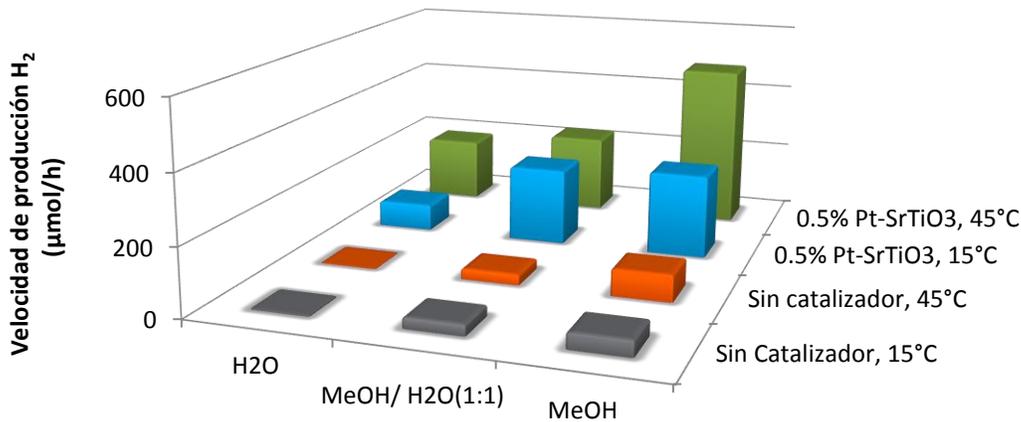


Figura 9 Efecto de la temperatura en la velocidad de producción de hidrógeno en procesos fotocatalíticos y no fotocatalíticos (Puangpetch 2009).

Este último estudio demostró que la producción de hidrógeno tiene lugar aún sin el fotocatalizador en presencia de luz; sin embargo, esta producción aumenta con la temperatura y la adición de fotocatalizadores así como la concentración moderada de agentes de sacrificio (Yokoyama 2011) (Gu 2012).

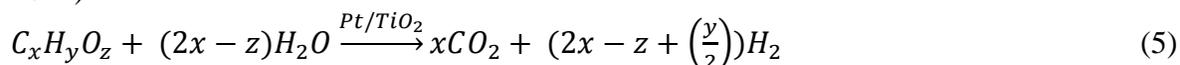
Al incrementar la temperatura y el porcentaje del agente de sacrificio, se aumenta de la misma forma la velocidad de producción de hidrógeno, sin embargo a temperaturas menores respecto las del intervalo de 40-60°C, el incremento del porcentaje del agente de sacrificio genera un descenso en la velocidad de producción de hidrógeno, lo que significa que hay una relación entre la energía de activación y la concentración del agente de sacrificio; a altas temperaturas existe una baja energía de activación del semiconductor, lo que a bajas temperaturas corresponde una alta energía de activación (Puangpetch 2009).

El análisis de la información disponible sobre la producción de hidrógeno a través de la fotocatalisis heterogénea, sugiere en un intervalo de 40 a 60 grados Celsius, en general, producción de hidrógeno, de tal forma que la mayoría de sistemas de reacción emplean un control estricto de la temperatura.

2.4.- Agentes de sacrificio

Un agente de sacrificio es aquel compuesto o sustancia que es capaz de consumir los huecos fotogenerados por el semiconductor o fotocatalizador aportando electrones de su estructura, evitando la recombinación de cargas y degradándose conforme avanza la reacción. En ocasiones los subproductos de oxidación o inclusive el mismo agente de sacrificio, al degradarse, son capaces de producir hidrógeno (Patsoura 2007).

En general se puede usar un gran número de compuestos orgánicos como agentes de sacrificio presentando la siguiente reacción general de producción de hidrógeno (Jing 2011).



Se ha estudiado que el uso de alcoholes sencillos como metanol y etanol como agentes de sacrificio favorece el incremento de la velocidad de producción de hidrógeno debido a que los alcoholes más pesados producen intermediarios que dificultan la producción de H_2 . Lo anterior se debe a que requieren más pasos de reacción para llegar a la mineralización completa y finalmente una mayor producción de hidrógeno es notoria en moléculas pequeñas debido a su mayor movilidad a través de los espacios intersticiales del semiconductor facilitando el transporte interno (Puangpetch 2009).

El metanol es frecuentemente usado como un donador de electrones o agente de sacrificio para la producción de H_2 a través de una reacción de deshidrogenación para formar formaldehído o a través del reformado del metanol a dióxido de carbono, en atmósfera oxidante (Kandiel 2011).

El comportamiento de un proceso fotocatalítico asistido con agentes de sacrificio y metales dopantes para la generación de hidrógeno, se puede explicar con el uso de un modelo de una estructura mesoporosa, que puede aportar interfaces para ocasionar una transferencia de carga mientras los reactantes pasan a través de los poros con facilidad. Cuando el dióxido de titanio se encuentra en estado excitado, una nano partícula de este semiconductor puede transferir o absorber energía a través de la red mesoporosa. Lo anterior ocasiona que los huecos fotogenerados sean consumidos por el ion hidroxilo para generar el radical hidroxilo, que es subsecuentemente transferido para ser absorbido por la molécula de metanol. La probabilidad de la transferencia de un electrón mediante la partícula de Pt se incrementa con el incremento de la concentración del metanol a través de los poros de la nano estructura. Esto se conoce como comportamiento antena (**Figura 10**).

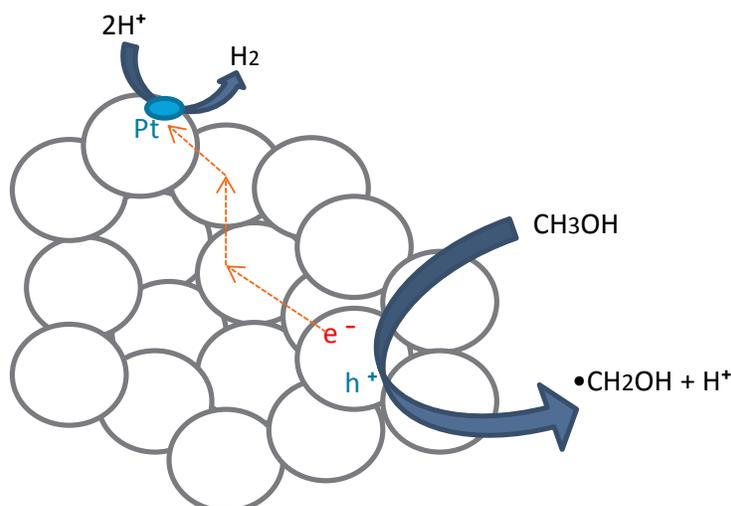


Figura 10 Representación esquemática de la transferencia de electrones fotogenerados a través de la estructura del semiconductor y transporte intersticial del agente de sacrificio.

La posibilidad de la degradación de compuestos orgánicos con producción simultánea de hidrógeno, ha sido estudiada utilizando el fotocatalizador Pt/TiO₂ y distintas sustancias incluidos alcoholes, ácidos orgánicos y aldehídos. Jing reporta que de acuerdo al compuesto orgánico utilizado como agente sacrificial decrece la velocidad de generación de hidrógeno en el siguiente orden: ácidos carbónicos>hidraminas>alcoholes>azucars (**Figura 11**) (Jing 2011).

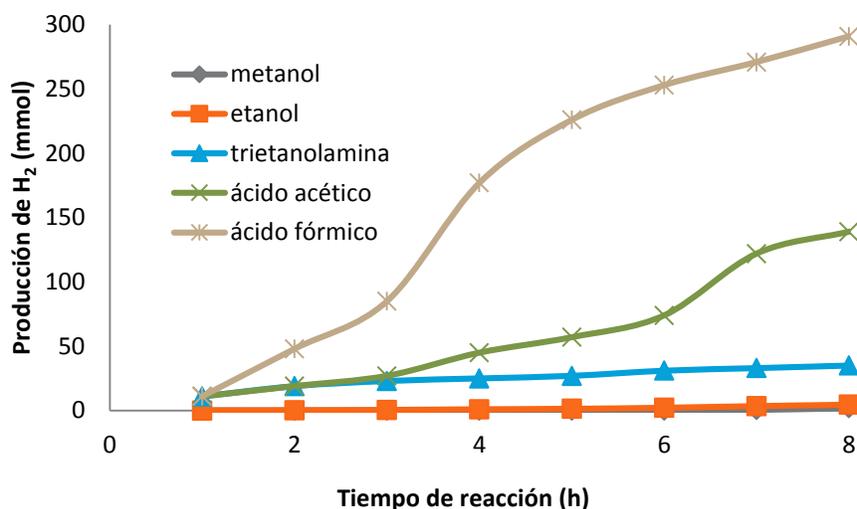


Figura 11 Efecto de la especie de agente de sacrificio en la producción de hidrógeno (Jing 2011).

El incremento de la velocidad de producción de hidrógeno con el uso de agentes de sacrificio con estructuras químicas sencillas (**Figura 11**), como el ácido fórmico, se debe a que estos compuestos no producen una gran cantidad de intermediarios, ya que algunos de ellos no generan hidrógeno y presentan problemas en su adsorción-desorción en la superficie del catalizador, así como los problemas presentados en el transporte interno y externo de moléculas de gran tamaño (Patsoura 2007) (Jing 2011).

Este comportamiento se debe al tamaño y ramificaciones de la estructura molecular del compuesto que le permite realizar el proceso de adsorción y desorción dentro de la superficie del catalizador con una mayor velocidad, lo que a su vez permite una mayor velocidad en la producción de hidrógeno. En este proceso, la concentración del agente de sacrificio también representa un papel importante en la velocidad de producción de hidrógeno (Jing 2011).

2.4.1- Efecto de la concentración del agente de sacrificio

Los efectos de la concentración inicial del agente de sacrificio para la producción de hidrógeno se han estudiado con concentraciones variables de etanol y en general se puede apreciar que a una concentración mayor del agente de sacrificio genera una mayor velocidad de producción de hidrógeno y una mayor tasa de producción (Wu 2005) (Gu 2012).

Sin embargo, se ha observado que, a concentraciones elevadas de estos compuestos, pueden existir reacciones de competencia con la producción de hidrógeno que tienen un efecto negativo, tanto en la velocidad como en el rendimiento de producción (**Figura 12**). Debido a lo anterior, es necesario determinar la mejor concentración del agente de sacrificio, para a través de estos resultados establecer nuevas condiciones del sistema de producción de hidrógeno (Patsoura 2007) (Jing 2011).

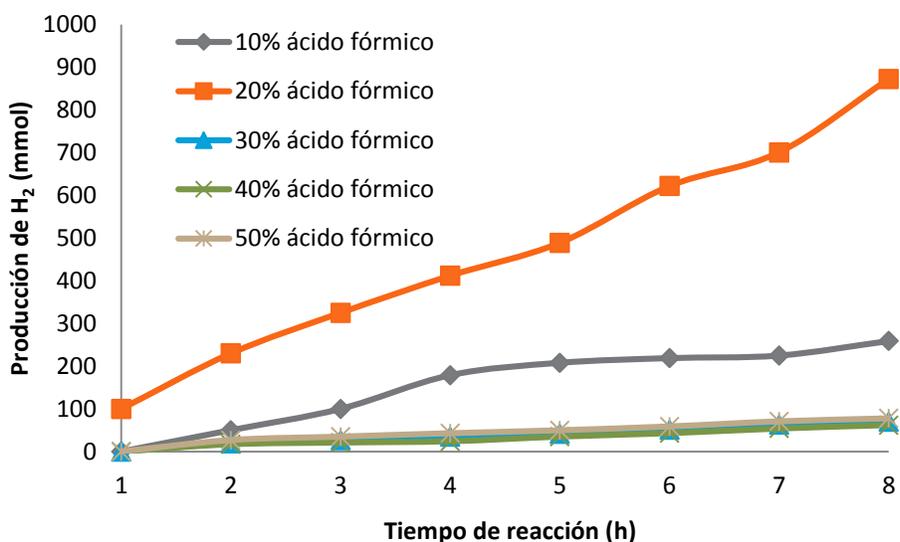


Figura 12 Efecto de la concentración inicial del agente de sacrificio (ácido fórmico) en la producción de hidrógeno (Jing 2011).

2.4.2- Mecanismo de producción de hidrógeno a partir de metanol como agente de sacrificio

Estudios reportados en la literatura (Choi 2007) (Jang 2008) (Montesinos 2010) indican que con el uso del agente de sacrificio más común y basándose en los productos obtenidos en la oxidación del metanol, se puede observar que el metanol es foto oxidado a dióxido de carbono mediante la formación de intermediarios como el formaldehído y el ácido fórmico. Este proceso presenta el siguiente mecanismo general por etapas:



Algunos autores sólo mencionan la siguiente ecuación resumida:



Y se considera que cada intermediario generado produce a su vez hidrógeno.

Otros autores (Wu 2005) (Chiarello 2010) sugieren que, bajo determinadas condiciones, se pueden llevar a cabo las siguientes reacciones:



Es conveniente mencionar que, en la reacción 13 la formación del dimetil éter no contribuye a la producción de hidrógeno. Considerando lo anterior, es necesario establecer las mejores condiciones de reacción para impedir que se generen este tipo de intermediarios.

2.4.3- Contaminantes orgánicos como agentes de sacrificio

El resultado de algunas investigaciones (Yan 2009) (Sreethawong 2007) ha sugerido que la degradación de contaminantes orgánicos en presencia de Pt/TiO₂ con el uso de luz solar es acompañado simultáneamente por la producción de hidrógeno.

Si los agentes de sacrificio son hidrocarburos como metanol y etanol, el costo de estos compuestos es alto, generalmente supera los costos de operación de la producción de hidrógeno y resulta inconveniente. Sin embargo si estos agentes de sacrificio son contaminantes orgánicos de efluentes industriales (Jing 2009) o urbanos seguido de su conversión a productos menos tóxicos o su degradación completa, es altamente conveniente al atacar simultáneamente dos problemáticas ambientales, la producción de hidrógeno y la degradación de contaminantes en agua (Yu 2011).

También se ha investigado la disociación del H₂S, un producto de desecho que se genera en grandes cantidades en la industria petrolera y metalúrgica, en las plantas de gas y en las plantas generadoras de electricidad. Actualmente en la industria, el H₂S es convertido en agua y azufre sólido mediante el proceso Claus, sin embargo, este método proporciona desventajas de elevados costos de operación asociados al tratamiento químico de las corrientes y la imposibilidad de recuperación del hidrógeno.

La producción fotocatalítica de hidrógeno a partir de H₂S se puede realizar por conversión directa o indirecta para producir hidrógeno- azufre o hidrógeno -Tiosulfato. En cualquier

caso el objetivo es el empleo de este compuesto como donador de electrones generando durante su degradación hidrógeno y óxidos de azufre (Sreethawong 2007) (Jing 2009) (Corredor 2010) (Jing 2010) (Oralli 2011).

Otro agente de sacrificio considerado recientemente como contaminante es la glicerina, que es un producto de la reacción de transesterificación en el proceso de producción de biodiesel. La cantidad de glicerina que se genera es muy importante, representando aproximadamente el 10% del biodiesel producido (Vasileia 2009). En función de los tratamientos a los que es sometida la corriente pesada que se origina en la reacción de transesterificación se obtendrá glicerina cruda, con un porcentaje de glicerol en torno al 70%. Las sustancias que acompañan a la glicerina son, principalmente, agua, sales y MONG (materia orgánica no glicerina, formada por jabones, ácidos grasos libres y otras impurezas) (Mahdi 2013).

Debido al incremento exponencial de la producción de biodiesel, la glicerina bruta generada en la reacción de transesterificación de los aceites vegetales está alcanzando grandes cantidades. Independientemente del amplio abanico de aplicaciones del glicerol puro en alimentación, el sector farmacéutico, cosmético y otras muchas industrias, resulta muy costoso refinar la glicerina cruda hasta una elevada pureza, especialmente para los pequeños y medianos productores de biodiesel y constituye un problema de contaminación cuando es liberado a esa concentración al ambiente. Es por esto que se está investigando la conversión de la glicerina cruda en productos específicos que ayudarían a disminuir los costes de producción del biodiesel (Yang 2013).

Una posibilidad prometedora es el uso del glicerol crudo como fuente renovable para la producción de hidrógeno a través de fotocátalisis heterogénea. Este proceso se ha probado con el uso del catalizador Pt/TiO₂ utilizando los compuestos orgánicos presentes en la mezcla del glicerol crudo como agentes de sacrificio (Vasileia 2009). Esto se logra mediante la combinación de descomposición fotocatalítica del agua y la oxidación de los sustratos orgánicos en un solo proceso. La reacción llevada a cabo en el reformado del glicerol es la siguiente.

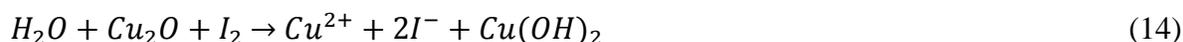


La conversión completa del glicerol crudo a distintas concentraciones se lleva a cabo en un periodo de 10 días según lo reportado por Vasileia y colaboradores (2009) con una producción alrededor de 80 mmol de hidrógeno para este periodo. Lo anterior hace de la producción fotocatalítica de hidrógeno a través del reformado catalítico de glicerol un proceso deseable para aumentar la rentabilidad de la producción de biodiesel a pequeña, mediana y gran escala. En este trabajo de tesis se utilizará el glicerol como agente de sacrificio para la producción fotocatalítica de hidrógeno con el uso de distintos catalizadores.

2.4.4- Regeneración de agentes de sacrificio

La regeneración de agentes de sacrificio consiste en una nueva propuesta elaborada con el propósito de regenerar la especie captadora de huecos mediante el uso de dos lechos de actividad fotocatalítica, uno de ellos se encuentra impregnado de TiO_2/Pt , donde sucede la reacción fotocatalítica de producción de hidrógeno conteniendo KI como agente de sacrificio que al aportar electrones a los huecos fotogenerados produce I_2 . Esta especie a su vez, al pasar a través del segundo lecho catalítico impregnado de Cu_2O , se reduce de I_2 a I^- para finalmente recircularse hacia el primer lecho de reacción. Este proceso es capaz de producir hidrógeno por un periodo mayor de tiempo que si se tratara solamente de la solución de sacrificio en presencia del fotocatalizador.

La reacción de reformado se lleva a cabo de la siguiente manera:



El lecho de reformado se desactiva con un tiempo de 50 h de uso (Li 2010) (Yan 2011).

Uno de los principales objetivos tanto del reformado, el uso de contaminantes orgánicos, el dopado del catalizador y el empleo de nuevos catalizadores, es encontrar en la degradación de contaminantes industriales y urbanos mediante fotocatalisis una viabilidad económica incluyendo el proceso de producción de hidrógeno (Xu 2009) (Patsoura 2007).

2.5.- Agentes sensibilizadores

Normalmente, toda molécula que absorbe un fotón de luz de longitud de onda adecuada puede alcanzar alguno de sus estados excitados (Borse 2012). Sin embargo, las reglas de la mecánica cuántica establecen que, en ciertos casos, la probabilidad de absorción de un fotón para producir la excitación es muy baja, incluso nula. En estos casos, para probar el estado excitado es necesario utilizar el proceso de fotosensibilización en el cual se transfiere la energía de excitación electrónica de una molécula a otra (Montesinos 2010).

Un agente sensibilizador o tintas sensibilizadoras son aquellas sustancias que facilitan el tránsito de electrones hacia el semiconductor pero a diferencia de los agentes de sacrificio, no se consumen ya que actúan de manera similar a la excitación de un semiconductor que aporta el electrón desde su banda de conducción hacia la banda de conducción del semiconductor, que inicialmente era incapaz de promover un electrón de su estructura debido a que la energía del fotón incidente era insuficiente. Finalmente el hueco generado en el agente sensibilizador se encarga de oxidar a las especies químicas presentes en la solución (Q. Li 2009) (Corredor 2010).

La fotosensibilización supone la generación, mediante absorción de luz, del estado excitado de un colorante llamado fotosensibilizador, de manera que éste, durante el tiempo de vida de su estado excitado, es capaz de ceder o transferir su exceso de energía a otra molécula

presente en el medio circundante, obteniéndose un estado excitado de la misma como se ilustra en la **Figura 13**.

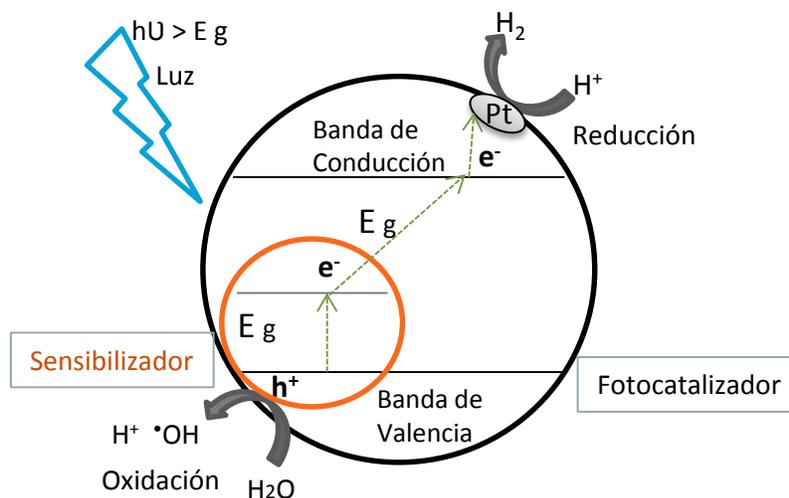


Figura 13 Representación del proceso de fotosensibilización para un fotosensibilizador genérico.

La nueva molécula excitada, durante su tiempo de vida, puede reaccionar con otras especies químicas (Q) existentes en el medio, dando lugar a productos de reacción o, en caso de que no lo haga, terminará regresando a su correspondiente estado fundamental tras la liberación de su exceso de energía (ΔE) al medio circundante (Montesinos 2010) (Corredor 2010) (Q. Li 2009).

Expresado por medio de ecuaciones se obtiene lo siguiente donde S representa al sensibilizador y S^* al sensibilizador excitado.



Las ecuaciones 16 y 17 expresan la transferencia del electrón fotogenerado en el sensibilizador hacia la banda de conducción del semiconductor y que a su vez es transferido al metal dopante para que en ecuación 18 este metal reduzca los iones hidrógeno presentes en la solución. Finalmente, el hueco generado en el compuesto sensibilizador es consumido por el agente de sacrificio ecuación 19.

Los sensibilizadores más comúnmente utilizados son la fenalenona, el rosa de bengala, el azul de metileno y, más modernamente, los compuestos de coordinación basados en complejos de rutenio(II) con ligandos poliazaheterocíclicos quelatantes del tipo 2,2'-bipiridina o 1,10-fenantrolina y sus derivados, así como los derivados de porfirinas y ftalocianinas y sus complejos metálicos. Dentro de la fotocatalisis para la producción de

hidrógeno se utiliza comúnmente la Eosina “Y”, que se encuentra dentro de los niveles cuánticos adecuados para facilitar la generación de este gas (Figura 14) (Abe 2004) (Jin 2007) (Li 2010) (Cui 2012).

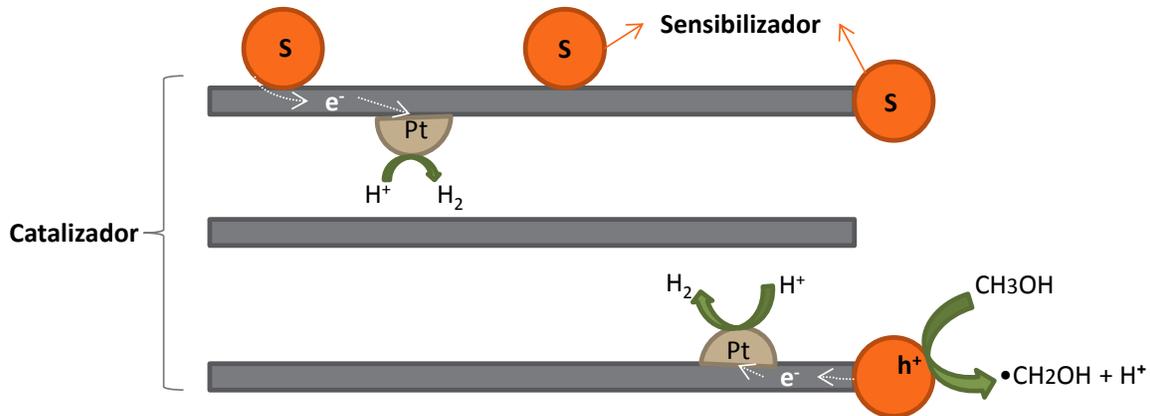


Figura 14 Representación de la función del sensibilizador dentro de la reacción fotocatalítica.

2.6.- Reactores fotocatalíticos en la producción de hidrógeno

Es un hecho que pese a que la producción de hidrógeno se triplica en el caso del uso de lámparas UV, la finalidad de la fotocatalisis heterogénea es su implementación en presencia de luz solar. Debido a esto, se han evaluado alternativas de reacción para el uso eficiente de este recurso en la degradación de contaminantes en agua en presencia de diversos catalizadores, que en su mayoría se encuentran en suspensión; de tal manera que el diseño principal de este tipo de reactores se basa en colectores térmicos solares. Los colectores solares se pueden clasificar principalmente, de acuerdo a la radiación recibida, en reactores de concentración y reactores de no concentración o de un sol. Estas características deben adaptarse a la producción de hidrógeno durante el proceso ya que la colección de este gas disminuye costos aumentando la rentabilidad del proceso (Patsoura 2007).

Los primeros tipos de reactores antes mencionados presentan un seguimiento constante de la trayectoria solar y requieren áreas más pequeñas para un mismo volumen de agua a tratar que sus similares de no concentración. Estos últimos son sistemas estáticos orientados hacia el ecuador con una inclinación específica que depende de la latitud del lugar de operación (Borse 2012).

La iluminación del reactor es un factor de importancia en la absorción de radiación del fotocatalizador (Gu 2012) y, por lo tanto, en la producción de hidrógeno y degradación de contaminantes. De acuerdo con esto, existen diversas formas básicas de iluminar un reactor fotocatalítico y cada una se basa en su geometría, sin embargo, adoptando una geometría tubular, por ser la más utilizada, se pueden tener tres casos típicos representados en la Figura 15.

El caso 3 de la Figura 15 presenta secciones que no logran ser iluminadas en su totalidad de tal manera que esta configuración sólo se emplea en modelos de reactores básicos y en un

reactor perfectamente agitado. Por otra parte, el caso 1 presenta una iluminación homogénea de todas las secciones, sin embargo tiene el inconveniente que al estar sometido a una sola fuente de luz, ésta debe tener gran energía de radiación dependiendo del espesor del contenedor de la solución. Este modelo no se puede utilizar en presencia de luz solar como es el caso del modelo 2 en el cual se emplea generalmente una serie de colectores que focalicen la radiación captada hacia el punto donde se encuentra la solución. La configuración 2 de la **Figura 15** es la más adoptada puesto que puede ser utilizada en presencia de luz solar con el uso de reflectores que distribuyan la energía captada por el sol.

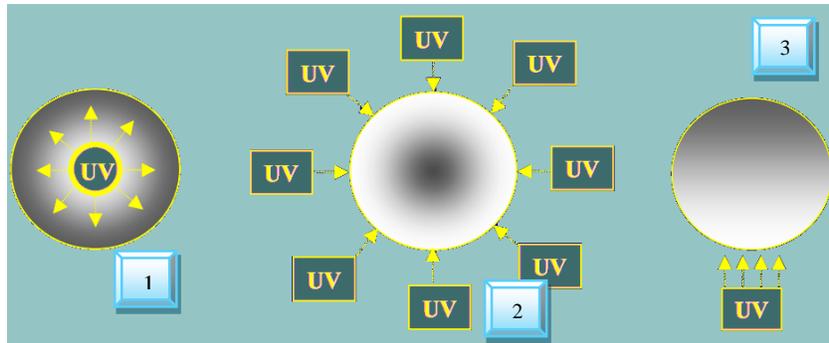


Figura 15 Iluminación del reactor. 1) Radiación Radial Interna, 2) Radiación Radial Externa y 3) Radiación Lateral Externa (Gu 2012).

En el segundo caso de la **Figura 15** se requiere una superficie reflejante capaz de dirigir los rayos solares o la energía emitida por otra fuente hacia el punto de reacción por lo que es importante determinar un buen material reflejante. La **Tabla 5** reporta los porcentajes de reflexión de luz presentados para algunos materiales.

Tabla 5 Valores de reflexión para algunos materiales (Gu 2012).

Material	Valores reflejantes
Aluminio pulido	65-75%
Aluminio mate	55-75%
Acero	25-30%
Acero inoxidable	80-90%
Cobre muy pulido	60-70%
Espejo de plata	80-88%
Espejo pulido	92-95%
Azulejos blancos	75-80%

Como se puede observar en la **Tabla 5** los principales materiales reflejantes son el acero inoxidable (80-90%), el espejo de plata (80-88%) y el espejo pulido (92-95%). Para efectos

de resistencia en condiciones a la intemperie y costos, resulta que el acero inoxidable presenta las mejores propiedades (Gu 2012).

Otro material de sumo interés para llevar a cabo una buena degradación es el del recipiente que contiene al fluido a tratar y quien lo aísla, protegiéndolo de la contaminación externa y la intemperie y permite la incidencia de luz sobre la solución. Un sistema de reacción ideal para la producción de hidrógeno mediante la fotocatalisis debe de absorber la mayor cantidad de luz incidente, promover las reacciones fotocatalíticas minimizando la pérdida de fotones. En la **Figura 16** se presentan una serie de materiales usados, por sus características de transmisividad de luz, para construir reactores en los que se realizaron reacciones fotocatalíticas (Yogi 2007).

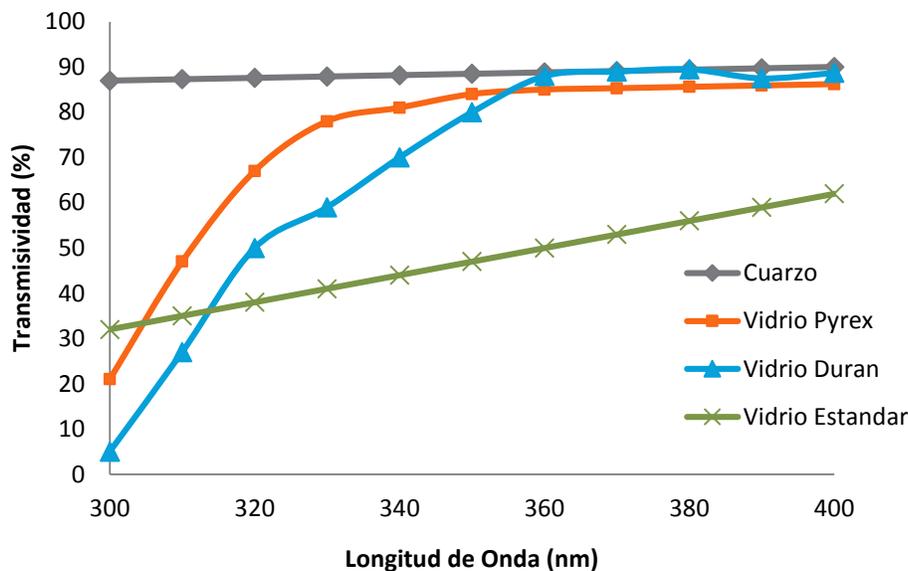


Figura 16 Transmisividad de distintos materiales potencialmente válidos como foto-reactores (Yogi 2007).

En la **Figura 16** se observa que la transmisividad se incrementa con la longitud de onda lo cual indica que estos materiales absorben longitudes de onda inferiores y operan como filtros para las longitudes de onda de interés. El mejor material en todos los casos si se requiere la mayor absorción de luz hacia la solución es el uso de cuarzo que presenta un valor similar de transmisividad a cualquier longitud de onda.

Han surgido distintos diseños enfocados en la producción de hidrógeno, generalmente en pequeña escala, con manejo de volúmenes reducidos puesto que una variable sumamente importante para la producción de hidrógeno es el control de la presión ya que si se presentara una fuga, por más pequeña que fuese, no sería posible capturar el hidrógeno, así bien se han logrado diseños como los mostrados en la **Figura 17** (Gernjak 2004).

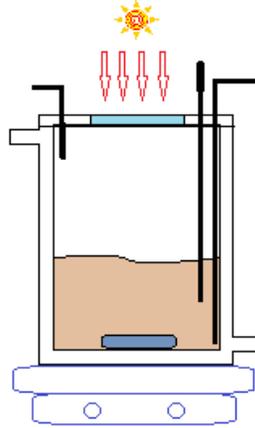


Figura 17 Reactor de no concentración usado para la producción fotocatalítica de hidrógeno (Gernjak 2004).

El reactor presentado en la **Figura 17**, posee un control estricto de la presión, sin embargo, la incidencia de luz sólo puede ser completa en el cenit, y, pasada esta posición solar, existen regiones oscuras que no son efectivas en la producción de hidrógeno.

En el diseño de un reactor fotocatalítico se deben considerar dos puntos; 1- la intermitencia y variabilidad de la energía solar y, 2- La colección eficiente de la energía para una determinada escala. El primero puede ser atendido convirtiendo esta energía en hidrógeno, almacenándolo para su uso posterior y, para el segundo se podría atender mediante el uso de un concentrador solar (Gutiérrez 2008).

El principal modelo de reactor para la implementación de una reacción fotocatalítica se basa en modelos CPCs (Concentrador Parabólico Compuesto) por su alto aprovechamiento solar como el mostrado en la **Figura 18** que contiene un tanque de recirculación con colección de hidrógeno (Yogi 2007) (Wu 2009).

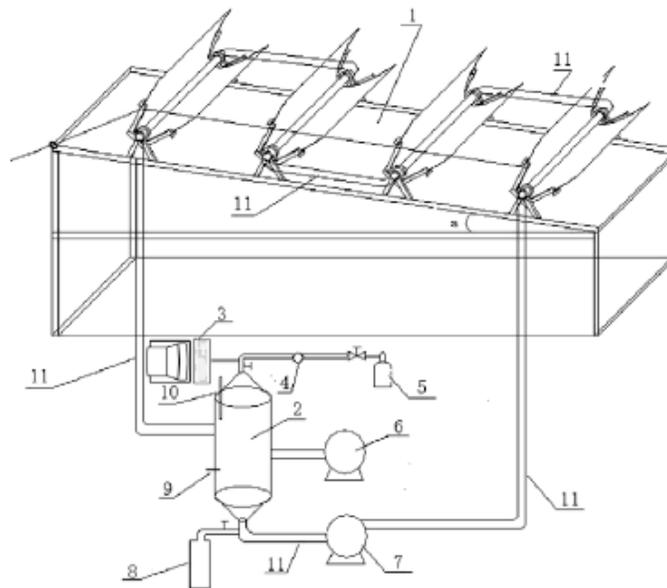


Figura 18 Imagen esquemática de un fotoreactor tipo CPC para la producción de hidrógeno (Wu 2005).

El reactor mostrado en la **Figura 18** también contempla sistemas de control de nivel dentro del tanque para evitar fluctuaciones de flujo o intermitencias, se encuentra posicionado con respecto a la latitud y direccionado hacia el ecuador, con sistema de seguimiento en una dirección. Su gasto de energía es mayor por el uso de dos bombas de recirculación y el sistema de seguimiento solar. Maneja un volumen superior a otros modelos de reactores fotocatalíticos y eventualmente este tipo de reactores podría ser usado para flujo continuo.

Para obtener los rendimientos de producción y degradación, es necesario generar un perfil adecuado de la irradiación percibida por el modelo de reacción para controlar la transferencia de fotones incidentes así como también es importante realizar un estudio del perfil de flujo a lo largo del reactor, ya que variables como la gravedad propician que las partículas del fotocatalizador se concentren en la parte baja del cilindro. Obteniendo el perfil de flujo se pueden mitigar y optimizar las limitaciones en la transferencia de masa (Hu 2010) (Jing 2011) (Borse 2012).

2.7.- Conclusiones del capítulo

Se realizó una revisión de recientes publicaciones acerca de la producción de hidrógeno mediante fotocatálisis heterogénea, encontrando que existen variables que impactan directamente en la evolución de la reacción; el tipo de catalizador, el uso de diversos agentes de sacrificio, el empleo de sensibilizadores, así como el diseño de un eficiente sistema de reacción, los cuales producen una mejora en la velocidad de producción de hidrógeno dentro de la reacción fotocatalítica. Otros parámetros como el pH y la temperatura, han encontrado un punto óptimo de acuerdo con la mayoría de los trabajos recientes (2006-2013), se ha observado que a un pH ligeramente básico y una temperatura de entre 30 y 70 grados Celsius se logra la mayor producción de hidrógeno correspondiente a la influencia de este parámetro.

Inicialmente los principales esfuerzos para mejorar la producción de hidrógeno consistieron fundamentalmente en dopar al principal fotocatalizador TiO_2 para evitar la recombinación de cargas y disminuir la brecha de energía. Sin embargo, y pese a que el dopaje con metales como Pt exhibe gran actividad y estabilidad, su uso se restringe por costo y por el uso de luz UV. De tal forma que los esfuerzos más recientes se han enfocado en la generación de nuevos semiconductores que posean energías de activación bajas y sus niveles energéticos beneficien a la producción de hidrógeno. El CdS ha sido uno de estos semiconductores que por sus niveles energéticos adecuados logra una gran actividad, no obstante, es necesario doparlo con el uso de otros semiconductores o metales nobles que proporcionen estabilidad a este compuesto.

Los agentes de sacrificio forman parte fundamental del proceso de producción de hidrógeno ya que evitan la recombinación de cargas consumiendo el hueco fotogenerado. Los compuestos más utilizados son los alcoholes sencillos como etanol y metanol, este último es empleado en numerosos trabajos ya que la simplicidad de su estructura evita que se generen en su degradación, compuestos intermediarios que intervengan negativamente con

la producción de hidrógeno. También se ha encontrado una gran posibilidad de usar contaminantes orgánicos e inorgánicos como glicerol y H_2S para promover la reacción fotocatalítica, aumentando a su vez la sustentabilidad del proceso.

Algunos semiconductores requieren agentes sensibilizadores que facilitan la generación del par de cargas mediante el aprovechamiento de rangos de fotones que por sí mismos no tendrían la suficiente energía para excitar al semiconductor.

Finalmente una variable sumamente importante para la implementación de esta técnica a gran escala es el diseño de sistemas de reacción que permitan la máxima incidencia de fotones, la exposición continua de la solución ante la radiación solar y la máxima concentración de esta radiación.

Hipótesis

Es posible la producción de hidrógeno a partir de la degradación de azúcares y alcoholes mediante la aplicación del proceso de fotocatalisis heterogénea asistida con luz UV y escoria metalúrgica como fotocatalizador debido a que este material presenta en su estructura óxidos de hierro y titania que son empleados como fotocatalizadores.

3. Objetivos

3.1 Objetivo general

Determinar la factibilidad del proceso de producción fotocatalítica de hidrógeno, a partir de la degradación de compuestos orgánicos, utilizando escoria metalúrgica como fotocatalizador de estudio y el material Pt/TiO₂ 1% como referencia de comparación.

3.2 Objetivos específicos

- Seleccionar la escoria metalúrgica de hierro, entre un grupo de cuatro, para ser utilizada como fotocatalizador en la producción de hidrógeno con base en el contenido de hierro y el valor de energía de brecha.
- Establecer el mejor agente de sacrificio de entre un grupo de ocho compuestos estudiados, que permita la máxima producción de hidrógeno, bajo las mejores condiciones de degradación.
- Identificar las variables de influencia significativa del proceso de producción de hidrógeno para los dos fotocatalizadores utilizados en la reacción.
- Establecer las mejores condiciones de degradación y producción de hidrógeno para el mejor agente de sacrificio seleccionado, utilizando de manera separada escorias de hierro y un fotocatalizador de Pt/TiO₂.
- Identificar el sistema fotocatalítico que presente la mayor eficiencia cuántica para la producción de hidrógeno.
- Determinar el sistema fotocatalítico más económico para la producción de hidrógeno y degradación de compuestos orgánicos, con base en la estimación de los costos de operación para los dos materiales evaluados.

4.- Metodología

4.1.- Metodología experimental

La metodología experimental de este trabajo se dividió en cuatro etapas principales, las cuales se ilustran en la **Figura 19** y se discute cada etapa en los siguientes apartados.



Figura 19 Diagrama de flujo de la metodología experimental.

4.2.- Síntesis, acondicionamiento y caracterización de los fotocatalizadores Pt/TiO₂ y escorias metalúrgicas

Esta sección está dirigida a la síntesis y caracterización fisicoquímica y de propiedades fotocatalíticas de los catalizadores Pt/TiO₂ y escorias metalúrgicas de hierro.

4.2.1.- Síntesis de fotocatalizador Pt/TiO₂

La síntesis del fotocatalizador Pt/TiO₂ se realizó mediante una adaptación del método de impregnación incipiente reportado por Escobedo 2013 (Escobedo 2013), debido a que esta metodología permite una distribución homogénea del platino depositado con el menor consumo de reactivos.

4.2.1.1.- Materiales y reactivos

Se empleó dióxido de titanio (TiO₂) Aeroxide P25 de la marca Evonik Degussa como soporte con tamaño de partícula de 21 nm y una sal precursora de ácido hexacloroplatínico (H₂PtCl₆ x 6H₂O 99.9 wt%) de marca Sigma Aldrich. La agitación se realizó con un agitador magnético Ceramag IKA, una mufla para la calcinación y secado marca Thermo Scientific y un analizador de quimisorción Belcat-B marca Bel-Japan para la reducción de las muestras.

4.2.1.2.- Protocolo experimental

La adaptación al método reportado por Escobedo (2013) utilizado para la síntesis del fotocatalizador Pt/TiO₂ se describe a continuación para un lote de 3 g de catalizador:

- El soporte Degussa (Evonik) P25 TiO₂ (DP25) es secado a 140°C por 6 horas antes de la impregnación para desorber agua y otras especies potenciales presentes en las partículas de TiO₂.
- Se prepara la solución impregnante con 0.065 g de H₂PtCl₆ en 0.4 mL de agua destilada para conseguir una impregnación al 1% en peso de platino en el soporte.
- Se realiza la impregnación al vacío gota a gota de medio volumen de la solución impregnante durante 10 minutos en constante agitación en 3 g de soporte.
- La muestra se seca a 140°C con una rampa de calentamiento de 4.6 °C/min y un tiempo de 2 horas a la temperatura final de secado.
- Se realiza una segunda impregnación con el volumen restante de la solución impregnante a las mismas condiciones.
- La muestra se seca a 160 °C con una rampa de calentamiento de 5.3 °C/min y un tiempo de 3 horas a la temperatura final de secado.
- Se efectúa la molienda del catalizador impregnado en un mortero de ágata hasta conseguir un tamaño de partícula semejante al DP25.
- Se calcina la muestra a 450°C con una rampa de calentamiento de 7.5 °C/min y un tiempo de 3 horas a temperatura final de calcinación para remover el cloro presente.
- Finalmente se emplea un analizador de quimisorción para la reducción de la muestra en una atmósfera de Ar/H₂ al 5% de H₂ y a 400 °C con una rampa de calentamiento de 6.6°C/min y un tiempo de 1 hora a la temperatura final de reducción.

4.2.2.- Acondicionamiento de escoria metalúrgica

Esta etapa consistió en el acondicionamiento del fotocatalizador a base de escoria metalúrgica a las diferentes granulometrías a trabajar para la fase de pruebas exploratorias, según el diseño de experimentos, con el fin de determinar la importancia de este factor en la producción de hidrógeno. Para las pruebas de producción de hidrógeno se empleó un método de reducción a diversas temperaturas para observar la influencia de este factor en la reacción.

4.2.2.1.- Materiales y reactivos

Se utilizó un molino de bolas sin marca comercial, con bolas de hierro de 1.5 pulgadas en un molino de capacidad de 4 litros y se tamizó en una tamizadora Finex Russell. Para la etapa de reducción se empleó un reactor tubular de acero inoxidable de 1 cm de diámetro 45 cm de largo, dentro de una mufla tubular marca Lenton 2003 utilizando un flujo de gas hidrógeno marca Praxair.

4.2.2.2.- Protocolo experimental

Se depositó una muestra de escoria de 1 kg con 1 kg de bolas dentro del molino y se molió durante 20 minutos, posteriormente se tamizaron durante 30 minutos muestras de 100 mg a través de tamices de 80, 100, 150, 200, 250 y 325 mallas, se separó lo recolectado y se clasificó adecuadamente según la escoria y granulometría.

Para la reducción química de las escorias se depositaron 5 g de muestra en el reactor tubular de acero, se colocó el reactor dentro de la mufla incrementando la temperatura sin rampa de calentamiento a 200, 400 y 600 °C durante 4 horas con un flujo de 1 cm³/s de hidrógeno.

4.2.3.- Caracterización de fotocatalizadores

Con el fin de seleccionar la mejor escoria y comparar con el sistema de referencia (Pt/TiO₂), en este estudio se evaluaron las propiedades fotocatalíticas. Para ello se realizó una caracterización óptica (determinación de la energía de fotoexcitación) y se midió su actividad fotocatalítica (producción de radicales •OH).

4.2.3.1.-Caracterización fisicoquímica y óptica

La caracterización del fotocatalizador sintetizado Pt/TiO₂ se llevó a cabo midiendo las siguientes características indicadas en la **Tabla 6**:

Tabla 6 Características a determinar del fotocatalizador

Fotocatalizador	Características	Técnica analítica
Pt/TiO ₂	Área superficial y Volumen total de poro.	Adsorción física de nitrógeno
	Energía de Brecha	Espectroscopía de reflectancia difusa de UV-Vis
	Tamaño de partículas de Pt depositadas	Microscopía electrónica de transmisión
Escorias	Ancho de Banda	Espectroscopía de reflectancia difusa de UV-Vis

Área Superficial

El área superficial se determinó en el II-UNAM mediante la técnica de adsorción física de N₂ en la titania (utilizada como soporte) y en la muestra compuesta (Pt/TiO₂). Las isotermas de adsorción se obtuvieron en un equipo Bel-Sorp mini II, Bel-Japan Inc. En cada corrida se midió la presión atmosférica y también se hizo la corrección de la no-idealidad del gas mediante el coeficiente del Virial. Previo al análisis las muestras se pre-trataron con flujo de N₂ a 200°C por 12 h para limpiar la superficie de agentes ajenos al catalizador. Todas las mediciones se realizaron por duplicado. El contenido de platino dentro del fotocatalizador Pt/TiO₂ se midió con un espectrofotómetro Spectra AA (Varian), modelo 220 FS, equipado con flama de aire/acetileno. Las propiedades texturales de área superficial y volumen total de poro se midieron en un equipo Bel-Sorp mini II, Bel-Japan Inc.

Determinación de la energía de brecha por espectroscopía de UV-VIS.

La caracterización del soporte (TiO₂) así como en los tres lotes de catalizadores sintetizados y en la muestra compuesta (Pt/TiO₂) mediante análisis de UV-VIS, se realizó en la UNICAT, Facultad de Química, UNAM, y permite estudiar las propiedades electrónicas y estructurales tanto de las especies depositadas como del soporte.

Para realizar el experimento, el polvo del catalizador (o del soporte) se compactó en el porta-muestras con ventana de cuarzo y posteriormente se analizó con un aditamento de reflectancia difusa para sólidos en un espectrómetro Varian, Cary 500. Se tomó alúmina como línea base. Para el análisis se utilizó un rango de longitud de onda de 600 a 200 nm.

La absorbancia obtenida en los espectros es transformada a la función de Kubelka-Munk. La función de Kubelka-Munk proporciona una correlación entre la concentración y la reflectancia, por lo que se utiliza en el análisis de espectros de reflectancia difusa obtenidos a partir de muestras sólidas con débil absorción (Corredor 2010).

$$\frac{a}{s} = (1 - R)^2 / 2R \quad (20)$$

Donde a y s , son los coeficientes de absorción y de dispersión, respectivamente y R la reflectancia difusa. El band gap o energía de brecha se obtiene por medio de la ecuación 20.

$$a = A(h\nu - E_g)^2 \quad (21)$$

Donde A es la absorbancia, h es la constante de Plank y ν es la frecuencia. Dado lo anterior un gráfico que represente $(aE/s)^{1/2}$ respecto a la energía de excitación (E) proporciona la determinación de la energía de brecha (band gap) mediante un método gráfico.

Reducción a temperatura programada (TPR)

El experimento se desarrolló tanto en el II-UNAM como en el centro CREC de The University of Western Ontario en un equipo BELCAT-B, Bel-Japan Inc y un equipo AutoChem II modelo RS232 marca Micromeritics, respectivamente, ambos equipados con un detector de conductividad térmica. Para el análisis se montaron aproximadamente 50 mg del catalizador Pt/TiO₂. Previo a la reducción se hizo un pretratamiento a la muestra con 50 cm³/min de nitrógeno durante 3 h a 450°C y después se enfrió hasta temperatura ambiente. El TPR se realizó desde temperatura ambiente hasta 400°C con rampa de 6.6°C/min en presencia de 50 cm³/min de 5% H₂/Ar.

Pulso de quimisorción

Se determinó el pulso de quimisorción del catalizador Pt/TiO₂ para estimar la dispersión y el tamaño de partícula de platino sobre la superficie de la titania utilizando el equipo ChemBET PULSAR. Las muestras (200 mg) se depositaron en un reactor de cuarzo en forma de "U" con un diámetro interno de 0.5 cm, las muestras se pre trataron en una atmósfera de 40% H₂ en He a varias temperaturas (200, 300, 400 y 500 °C) por 2 h. Posteriormente el catalizador se llevó a 400 °C en un flujo de 50 mL/min de argón, y se mantuvo esta temperatura por 3 h para limpiar la superficie del Pt y evitar la presencia de hidrógeno residual adsorbido. El pulso de quimisorción fue programado a dos diferentes temperaturas -28°C y 35°C. Un enfriador criogénico de PULSAR fue empleado para inyectar nitrógeno líquido para enfriar la muestra a -28°C. El volumen de inyección fue de 0.5 cm³. El gas de acarreo fue Ar (3% H₂ en Ar, Praxair 99.99% pureza). Durante los pulsos de H₂ fueron inyectados 0.47 μmol H₂ en el reactor catalítico. El consumo de H₂ fue medido utilizando un detector de conductividad (TCD) equipado con trampa de agua. Los pulsos de inyección, la temperatura de la muestra y las señales del detector TCD fueron controlados y monitoreados mediante un software ChemBET-PULSAR.

Microscopía electrónica de barrido (MEB) y Espectroscopía dispersiva de rayos X (EDS).

La morfología del soporte (TiO_2) y del catalizador sintetizado Pt/ TiO_2 (muestra compuesta) fue observada por microscopía electrónica de barrido, en la Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación (USAI) de la Facultad de Química, UNAM. Las muestras se observaron con un microscopio JEOL, JSM-7600F. Para obtener las imágenes, se utilizaron dos tipos de detectores: LABE y SEI. El detector LABE permite trabajar con electrones retrodispersados a bajos voltajes de aceleración. Se hizo Espectroscopía de Energía Dispersiva de Rayos X (EDS) en las partículas analizadas para identificar cuantitativamente la abundancia relativa de cada elemento que componen la superficie de estos materiales.

Microscopía electrónica de transmisión (MET).

Con el propósito de identificar y medir el tamaño de partícula del platino soportado, el fotocatalizador Pt/ TiO_2 se observó por Microscopía Electrónica de Transmisión (MET) con un microscopio JEOL, JEM-2010 de la USAI, Facultad de Química, UNAM. Previo al análisis, la muestra se suspendió en etanol y se dispersó con ultrasonido. Para determinar el diámetro promedio de las partículas soportadas en cada muestra se analizaron las micrografías obtenidas con el software ImageJ.

4.3.- Pruebas exploratorias de fotocálisis heterogénea para la degradación de compuestos y producción de hidrógeno

Las pruebas de oxidación avanzada y producción de hidrógeno se efectuaron seleccionando la mejor escoria, producto de las mejores propiedades obtenidas por la caracterización fisicoquímica y óptica. La escoria seleccionada fue sometida a un procedimiento de reacción fotocatalítica en presencia de luz UV (15W) por un tiempo de 6 horas utilizando distintas de concentraciones de diversos agentes de sacrificio (metanol, etanol, propanol, glicerol, glucosa y sacarosa).

4.3.1.- Materiales, Reactivos y Sistemas Experimentales.

Reactor Photo-CREC-Water-II

Se trata de un sistema de reacción de mayor capacidad que los reactores reportados en la literatura (Carvajal 2010) (Gu 2012) con una menor versatilidad pero mayor infraestructura instalada. Se encuentra en la Universidad de Western Ontario, Canadá y permitió mediante una estancia de investigación de tres meses realizada de agosto a noviembre de 2013, escalar el sistema de producción de hidrógeno en las mejores condiciones probadas. Las características de este sistema se ilustran en la **Figura 20**.

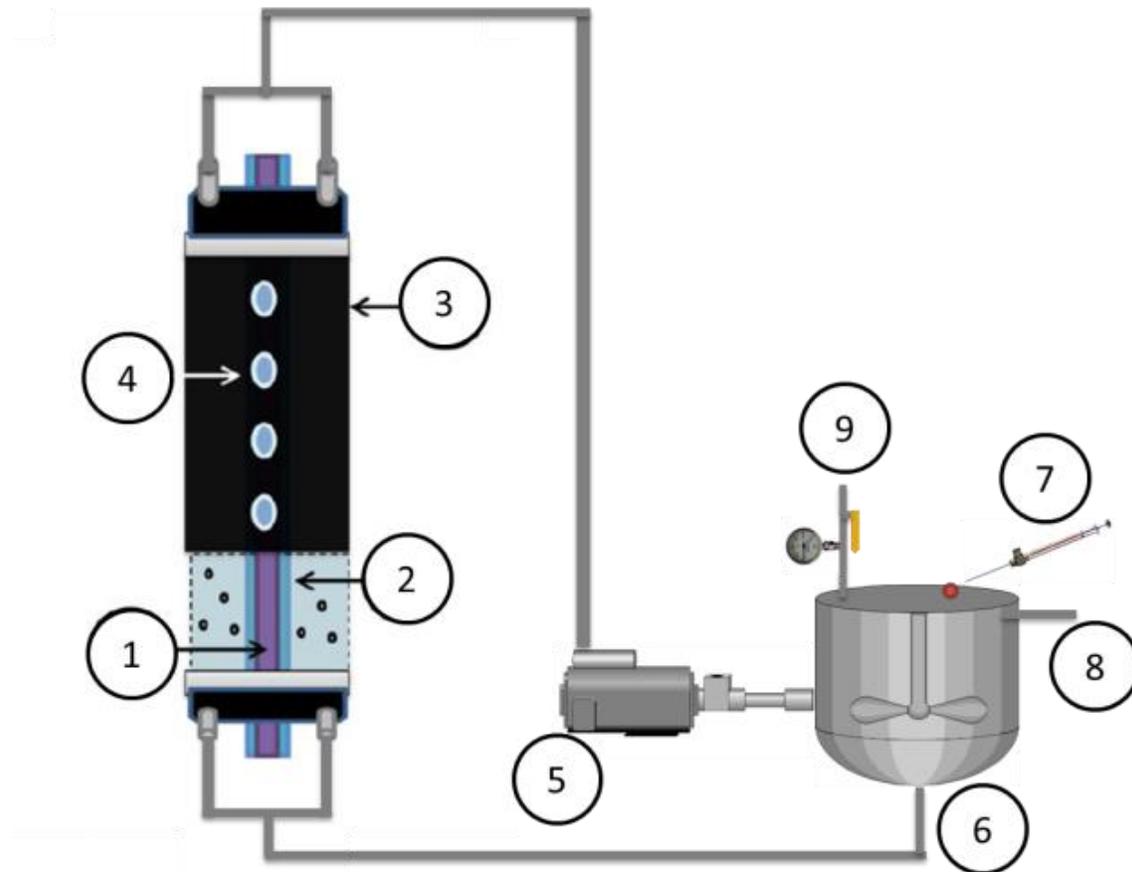


Figura 20 Reactor Photo-CREC-Water II. 1) Lámpara UV, 2) Cilindro interior de vidrio Pyrex, 3) Reactor Anular, 4) Ventanas, 5) Bomba, 6) Tanque de mezclado, 7) Puerto de muestreo de producción de gas, 8) Puerto de extracción de muestras líquidas, 9) Válvula de drenado de gas.

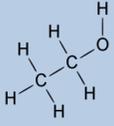
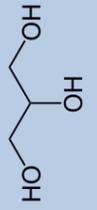
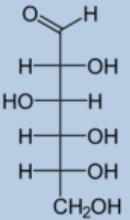
En la **Tabla 7** se enlistan las características detalladas del sistema de reacción Photo-CREC-Water-II.

Tabla 7 Características del reactor Photo-CREC-Water-II

Componente	Parámetro	Valor
	Largo (cm)	41.2
1) Lámpara UV (BLB USHIO)	Radio (cm)	1.75
	Potencia nominal de entrada (W)	15
	Rango de Emisión	340-410
	Largo (cm)	61
2) Cilindro interior (Vidrio Pyrex)	Radio Interno (cm)	1.505
	Radio Externo (cm)	1.75
	Espesor (cm)	0.22
	Altura (cm)	45
3) Reactor Anular	Radio Interno (cm)	1.75
	Radio Externo (cm)	5.5
4) Ventana	Diámetro (cm)	1
	Espesor (cm)	0.312
	Voltaje	115
	Amperes	1.7
5) Bomba (Little Giant Co.)	Hertz	60
	Caballos de Fuerza	1/20
	RPM	300
	Radio Interno (cm)	22.8
6) Tanque de mezclado	Radio Externo (cm)	31
	Altura (cm)	21
7) Puerto de muestreo de producción de gas		
8) Puerto de extracción muestras líquidas		

Se utilizaron para las pruebas exploratorias y de optimización de degradación de compuestos orgánicos y producción de hidrógeno un volumen de 6 L para el reactor Photo-CREC-Water-II. Los compuestos orgánicos seleccionados fueron: Etanol, Glicerol y Glucosa (Sigma –Aldrich 99.5%). Las características de estos compuestos se presentan en la **Tabla 8**.

Tabla 8 Características de compuestos orgánicos estudiados.

Nombre/Estructura química	 Etanol	 Glicerol	 Glucosa
Nombre IUPAC	Etanol	1,2,3-propanotriol	6-(hidroximetil) hexano -2,3,4,5-tetrol
Fórmula	C ₂ H ₆ O	C ₃ H ₈ O ₃	C ₆ H ₁₂ O ₆
Masa molecular	46,07 g/mol	92,09382 g/mol	180,1 g/mol
Punto de fusión	-114 °C	18 °C	146 °C
Punto de ebullición	78°C	290°C	-

4.3.2.- Diseño de experimentos de pruebas exploratorias

Se elaboró un diseño factorial para las pruebas de producción de hidrógeno con el uso del fotocatalizador Pt/TiO₂. Se consideran los principales factores de producción en presencia de luz, los cuales fueron; concentración del compuesto orgánico (mg/L) y el pH de la solución, los niveles naturales o no codificados se expresan en la **Tabla 9**.

Tabla 9 Factores a evaluar y sus niveles codificados para la producción de hidrógeno.

Factores	Niveles		
	-1	0	+1
Concentración de compuesto orgánico (mg/L)	500	1500	2500
pH	4	7	10

El número total de experimentos se calcula a partir de la ecuación 22 con un total de 6 experimentos con 2 repeticiones en el punto central para cada uno de los compuestos orgánicos, es decir, un total de 18 experimentos.

$$N = 2^k + n_c \quad (22)$$

Siendo

k= Número de factores en el diseño

N=Número de observaciones experimentales

n_c = Número de repeticiones en el punto central

Por medio del programa *Statgraphics Centurion XV* se calcularon las combinaciones del diseño factorial con dos repeticiones en el punto central. La **Tabla 10** se presenta la matriz con valores codificados y valores naturales.

Tabla 10 Matriz experimental con valores codificados y naturales.

Exp	Valores Codificados		Valores Naturales	
	pH	Concentración (ppm)	pH	Concentración (ppm)
1	-1	-1	4	500
2	0	0	7	1500
3	-1	1	4	2500
4	1	1	10	2500
5	0	0	7	1500
6	1	-1	10	500

4.3.3.- Protocolo experimental

La degradación de compuestos orgánicos y generación fotocatalítica de hidrógeno se realizó a condiciones normales de temperatura (25-31°C) y presión (1 atm). Cada experimento fue desarrollado de la siguiente manera: 1) un periodo de 30 minutos con lámpara apagada y argón continuamente circulando para remover cualquier residuo de oxígeno del aire y para permitir que se alcance el equilibrio de adsorción del agente de sacrificio sobre el catalizador, como lo demuestra Escobedo (2013) y Serrano (2010), 2) un periodo de 5.5 horas como mínimo con luz encendida alcanzando periodos de 30 horas de reacción. Durante el experimento se toma muestra líquida y gaseosa cada 30 minutos hasta finalizar la prueba.

Procedimiento:

- Alimentar la solución a una concentración de agente de sacrificio y catalizador dada.
- Pruebas de hermeticidad (NOM-002-SECRE-2003).
- Purgar 30 min con gas N₂.
- Tomar muestras líquidas cada media hora hasta terminar la reacción.
- Tomar muestras gaseosas cada media hora hasta terminar la reacción.
- Analizar la degradación de compuestos farmacéuticos en muestras líquidas mediante HPLC.
- Analizar la producción de H₂ en muestras gaseosas mediante GC.
- Interpretar resultados.

4.3.4.- Técnicas analíticas (Seguimiento de compuestos orgánicos)

Compuestos Gaseosos

Los equipos analíticos utilizados para analizar el efluente gaseoso producido en el reactor fueron dos cromatógrafos de gases Shimadzu. Uno de ellos, modelo GC-2010, equipado con una columna empacada Hayesep D 100/120 mallas, de dimensiones 9.1 m x 2 mm x 2 µm que cuenta con un detector de conductividad térmica (TCD), fue usado para separar H₂ del O₂ y N₂. El segundo cromatógrafo de gases modelo GC-2014 contiene una columna empacada Altech porapak-Q de 80/100 mallas, de dimensiones 1.83 x 3.175 mm x 21.59 mm y un detector de ionización de flama (FID), se empleó para la detección de CH₄, C₂H₆, CH₂O, C₂H₄O y C₂H₅OH.

Se utilizó Argón y Helio como gases de acarreo (Praxair 99.999%) para GC-2010 y GC-2014 respectivamente. El método de toma de muestras fue manual, inyectando en todos los

casos un volumen de 0.8 mL tomado del reactor con una jeringa Hamilton Co de 1 mL integrada con una válvula de seguridad.

La calibración de cada detector se realizó utilizando diversas mezclas de gases conocidos a distintas concentraciones. Los métodos analíticos de cada cromatógrafo son presentados en el Apéndice A de este documento.

Ácidos carboxílicos y alcoholes.

Se empleó un cromatógrafo líquido de alta resolución UFLC-Shimadzu HPLC con una columna Supelcogel C-610H de dimensiones 30 cm x 7.8 mm, para separar ácidos carboxílicos y alcoholes del agua, utilizando los detectores UV (LC-20AB) y RID-10 A para la cuantificación de especies químicas a distintos tiempos de irradiación con el objetivo de seguir la formación de ácido acético y la degradación de etanol durante la reacción de producción de hidrógeno. Cada muestra líquida fue filtrada con un filtro de jeringa PTFE GD/X de 13 mm marca Whatman de 0.2 μm antes de ser analizada.

Se usó un analizador de carbono orgánico total Shimadzu TOC-5050 para determinar la mineralización total de los compuestos orgánicos o agentes de sacrificio utilizados en cada experimento.

4.4.-Pruebas de eficiencia de sistemas de reacción

4.4.1.- Mediciones de radiación

Debido a que la cantidad de luz que incide sobre el fotocatalizador afecta directamente en la degradación del contaminante, es necesario realizar mediciones de los perfiles de emisión de la lámpara, los cuales se realizaron a lo largo de la misma para determinar la cantidad de energía absorbida por el catalizador.

Para la realización de las mediciones de radiación transmitida se utilizaron el reactor fotocatalítico Photo-CREC-Water II, un radiómetro, un espectrofotorradiómetro, una unidad de calibración, tres tubos colimadores absorbentes (de plástico) y tres tubos colimadores reflectores (de aluminio). Los tubos tienen longitudes de 2.31, 4.59 y 9.17 cm.

El radiómetro digital UVX-36 marca UVP mide el flujo de radiación total que alcanza el sensor circular de 0.9 cm de diámetro. Este modelo de radiómetro es capaz de detectar intensidades UV en el rango de 1.0×10^{-7} a 2.0×10^{-2} W/cm^2 con una precisión de $\pm 5\%$. Alternativamente, el espectrofotorradiómetro puede ser utilizado para hacer las mediciones de flujos espectrométricos y de radiación totales en el rango de 10^{-8} a $50 \text{ W}/\text{cm}^2/\text{nm}$.

4.4.1.1.- Tubos colimadores para la medición de la transmisión de la radiación.

Los tubos colimadores son colocados en las diferentes ventanas del reactor y también fijan la posición entre el sensor del radiómetro y la ventana del reactor (**Figura 21**). Los tubos de

aluminio tienen por objeto reflejar y dirigir la luz hacia el detector. El aluminio es muy efectivo en la reflexión de la luz ultravioleta; presenta una reflectancia superior al 94% para las longitudes de 200 a 400 nm y es la mejor opción para la detección efectiva de la radiación transmitida y reflejada hacia adelante. Los resultados obtenidos se usarán para determinar los coeficientes de extinción efectivos y para evaluar la transmisión de la radiación total a través de la suspensión a la salida del reactor.

Los colimadores de plástico se utilizan para determinar los coeficientes de extinción verdaderos, ya que su superficie no reflejante minimiza la radiación que sale del reactor y que alcanza al detector.

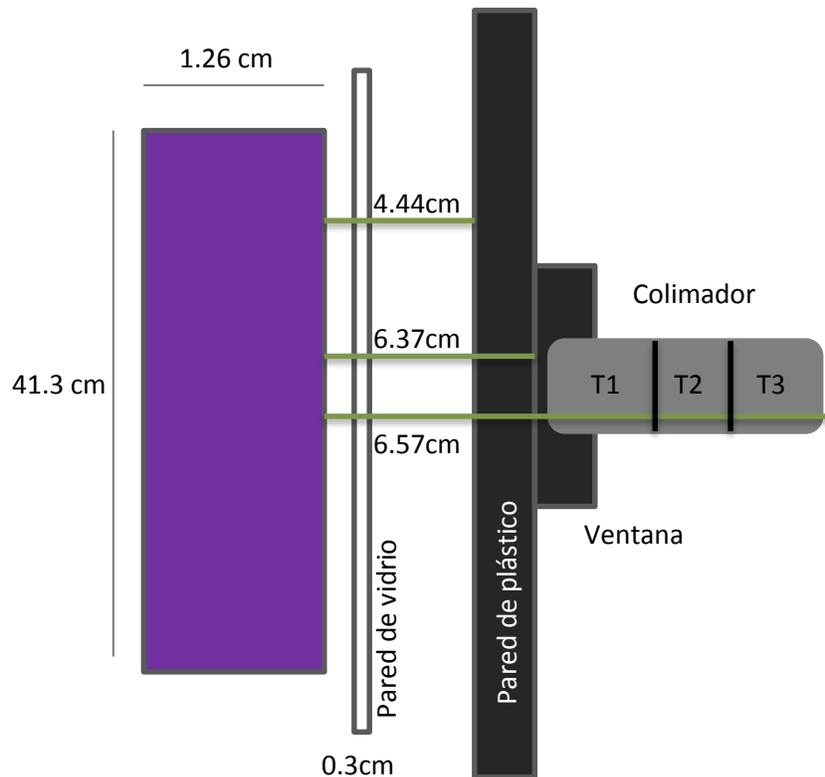


Figura 21 Dimensiones del reactor y longitudes desde el centro de la lámpara.

4.4.1.2.- Mediciones con el Radiómetro

El radiómetro está conectado a una unidad LTU (Lamp Testing Unit), la cual consiste en un dispositivo cerrado en el que se coloca la lámpara y contiene en la parte superior un riel separado del centro de la lámpara por 3.2 cm de altura y en el cual está montado el sensor del radiómetro que se encuentra a 1.67 cm de distancia de la lámpara. Este riel avanza a lo largo de la lámpara de punto a punto y se encuentra graduado cada centímetro, esto para estandarizar las mediciones y con lo cual se pueden detectar las emisiones de la lámpara a diferentes longitudes (**Figura 22**).

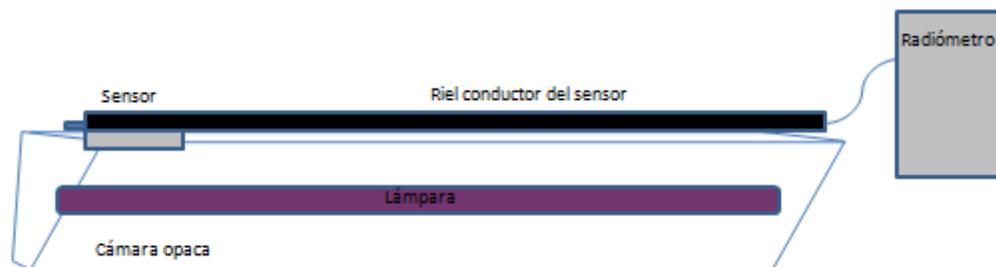


Figura 22 Representación esquemática de la unidad de calibración (LTU)

Se realizan mediciones en la unidad de calibración LTU a lo largo de la longitud axial con el radiómetro UV-X. Posteriormente, las mediciones se hacen en el reactor cuando el tubo interno de cuarzo no esté presente, utilizando los dos aparatos, radiómetro y espectrofotorradiómetro.

Posteriormente se coloca el tubo interno de cuarzo para hacer cálculos de transparencia de este material. Una vez realizado esto, se carga el reactor con agua destilada y se realizan las mediciones correspondientes para la transmisión de la radiación aumentando gradualmente la concentración del catalizador. Para este estudio se utilizó escoria metalúrgica de hierro en intervalos de tamaño de partícula de 0.105-0.074 mm, 0.074-0.063 mm, 0.063-0.044 mm y 0.044-0.037 mm.

4.4.1 Balance macroscópico de radiación

La técnica para determinar la radiación absorbida por el catalizador corresponde a una ecuación semiempírica de complejidad moderada que combina mediciones espectroscópicas con modelamiento para obtener información suficiente y determinar la distribución del campo de radiación en el reactor fotocatalítico (Serrano 2010).

La velocidad de absorción de fotones se determina mediante un balance de radiación macroscópica a un volumen de control situado en el reactor que contiene a la suspensión acuosa (**Figura 23**).

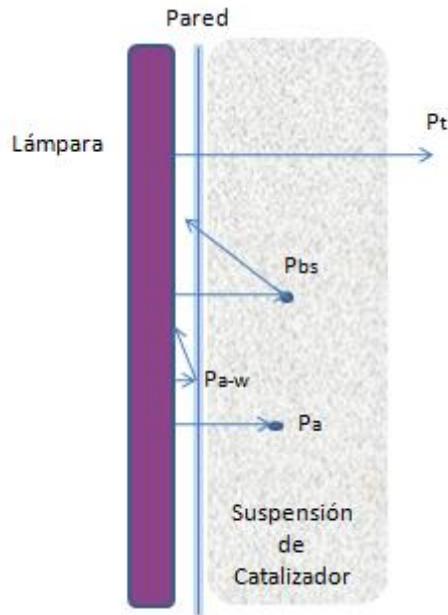


Figura 23 Comportamiento de fotones emitidos por la lámpara dentro del reactor.

La **Figura 23** nos muestra el comportamiento de los fotones emitidos por la lámpara, los cuales son: P_a es la velocidad de fotones absorbidos, P_{a-w} es la velocidad de fotones absorbidos en la pared del tubo de cuarzo, P_{bs} es la velocidad de fotones regresados hacia atrás y que salen del sistema y P_t es la velocidad de fotones transmitidos.

Para calcular P_i que es la velocidad de fotones que alcanzaron la superficie interna del reactor, se tiene la ecuación (23).

$$P_i = P_a + P_{bs} + P_t \quad (23)$$

Lo que se pretende obtener es la velocidad de fotones absorbidos por el catalizador, de forma que se requiere obtener el resto de los términos de la ecuación (23).

Cada término puede ser evaluado como sigue:

Velocidad de fotones que alcanzaron la superficie interna P_i :

Esta velocidad puede ser determinada de P_0 , la velocidad de fotones emitidos por la lámpara menos P_{a-w} , la velocidad de fotones absorbidos o reflejados hacia atrás por la pared cilíndrica interna, esto es:

$$P_0 = P_i + P_{a-w} \quad (24)$$

La velocidad de fotones emitidos por la lámpara ya se había determinado con anterioridad y se sabe (Badillo 2010) que aproximadamente el 4 % de la emisión total de la lámpara es absorbido por el vidrio P_{a-w} siendo ésta determinada por Salaices (Salaices 2002) con mediciones radiométricas pero colocando a la lámpara dentro del tubo de vidrio pyrex.

La intensidad reflejada hacia atrás (P_{bs}), fue aproximada a través de la ecuación (25):

$$P|_{c \rightarrow 0^+} = P_i - P_{bs} \quad (25)$$

$$P_{bs} = P_i - P|_{c \rightarrow 0^+} \quad (26)$$

Se reporta (Salaices 2002) que se ha encontrado experimentalmente que a muy bajas concentraciones de catalizador, la transmitancia de la radiación en la suspensión es menor a la del agua y esto se debe a una capa de catalizador que se adhiere a la superficie externa del vidrio interno provocando un efecto de espejo que refleja a la radiación la cual es llamada “radiación reflejada hacia atrás”.

El uso de esta ecuación incorpora tres suposiciones:

- (1) Los fotones dispersados hacia atrás saliendo del sistema son aquellos relacionados con el número de centros de dispersión formando una barrera que evita la absorción del fotón emitido y rechazándolo de nuevo hacia la lámpara, estos centros de dispersión están localizados en una capa límite de partículas muy próximas a la pared cilíndrica interna.
- (2) Una vez que el número máximo de centros de dispersión es alcanzado en esta capa límite no hay dispersión hacia atrás adicional de fotones abandonando el sistema.
- (3) El comportamiento de los fotones dispersados hacia atrás debidos al catalizador es indistinto para todos los catalizadores (Yurdakal, 2009).

5.- Resultados y discusión

Para realizar un análisis más eficiente de los resultados y ayudar a una discusión clara esta sección se divide en: 1) Caracterización, 2) Pruebas de radiación, 3) Pruebas exploratorias con Pt/TiO₂ y escoria metalúrgica, 4) Pruebas con Pt/TiO₂, 5) Pruebas con escoria metalúrgica y 6) Eficiencia Cuántica.

5.1.- Caracterización de fotocatalizadores

Esta sección presenta la caracterización de 4 diferentes escorias metalúrgicas y la selección de una de ellas para ser utilizada en las pruebas fotocatalíticas en base a las propiedades ópticas evaluadas. De igual manera se presenta la caracterización del fotocatalizador de referencia (Pt/TiO₂).

5.1.1.- Determinación de la energía de brecha (band gap) de 4 escorias metalúrgicas.

En la **Figura 24** se presentan los espectros UV-Vis obtenidos para cada una de las muestras de escoria analizadas, los cuales fueron utilizados para calcular la energía de brecha presentada en la **Tabla 11**.

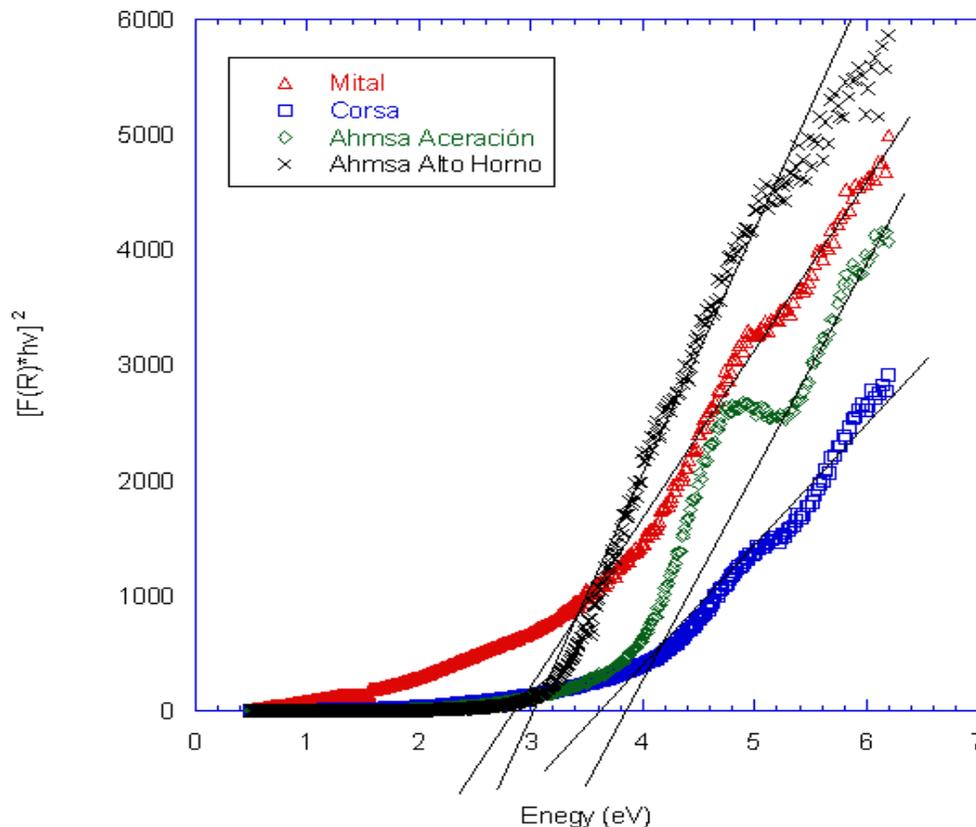


Figura 24 Espectros de absorción de UV-VIS de las escorias analizadas.

En la **Tabla 11** se presentan los valores de energía de brecha calculados con la función de Kubelka-Munk que se muestra en la ecuación 27.

$$F(R) = \frac{(1 - R)^2}{2R} \quad (27)$$

Siendo F(R) la función de reflectancia difusa o función de Kubelka Munk, y R la reflectancia difusa. Los valores de energía de brecha fueron obtenidos de graficar la función modificada de Kubelka Munk $(F(R) \cdot h\nu)^{1/2}$ en función de la energía de luz absorbida, E(eV). La escoria Mital presentó una menor energía de brecha facilitando de esta manera su activación en presencia de luz visible.

Tabla 11 Valores de energía de brecha (Band Gap) calculados para las escorias metalúrgicas evaluadas.

Muestra	Energía de brecha (Bandgap) (eV)
Mital	2.85
Corsa	3.6
Ahmsa Aceracion	3,8
Ahmsa Alto horno	3.0

Se ha elegido a la escoria Mital para ser empleado como catalizador en la producción fotocatalítica de hidrógeno debido a su gran contenido de óxidos de hierro y titanía como lo indica la **Tabla 2** y a su propiedad óptica de ser activado en presencia de luz visible, permitiendo de esta manera su uso en aplicaciones solares.

5.1.2.- Propiedades texturales del soporte TiO₂ y del catalizador Pt/TiO₂

En la **Figura 25** se presentan las isotermas de adsorción física de N₂ correspondientes a la titanía y los tres lotes de catalizador Pt/TiO₂ preparados. Todos los materiales presentaron una isoterma tipo II característica de sólidos macroporosos con una meseta que indica la alta presencia de mesoporos con ausencia de microporosidad a bajas presiones relativas. Es probable que los macroporos se formen por el contacto interpartícula ya que se trata de partículas de 21 nm las cuales formaron agregados formando poros en forma de rendija no uniforme, esto se confirma con la histéresis tipo H3 observada (Leofanti 1998).

Se empleó el modelo de Brunauer, Emmet y Teller (1938) para calcular el área específica (m²/g) de la muestra compuesta y el volumen total de poros (m³/g) los valores calculados se presentan en la **Tabla 12**.

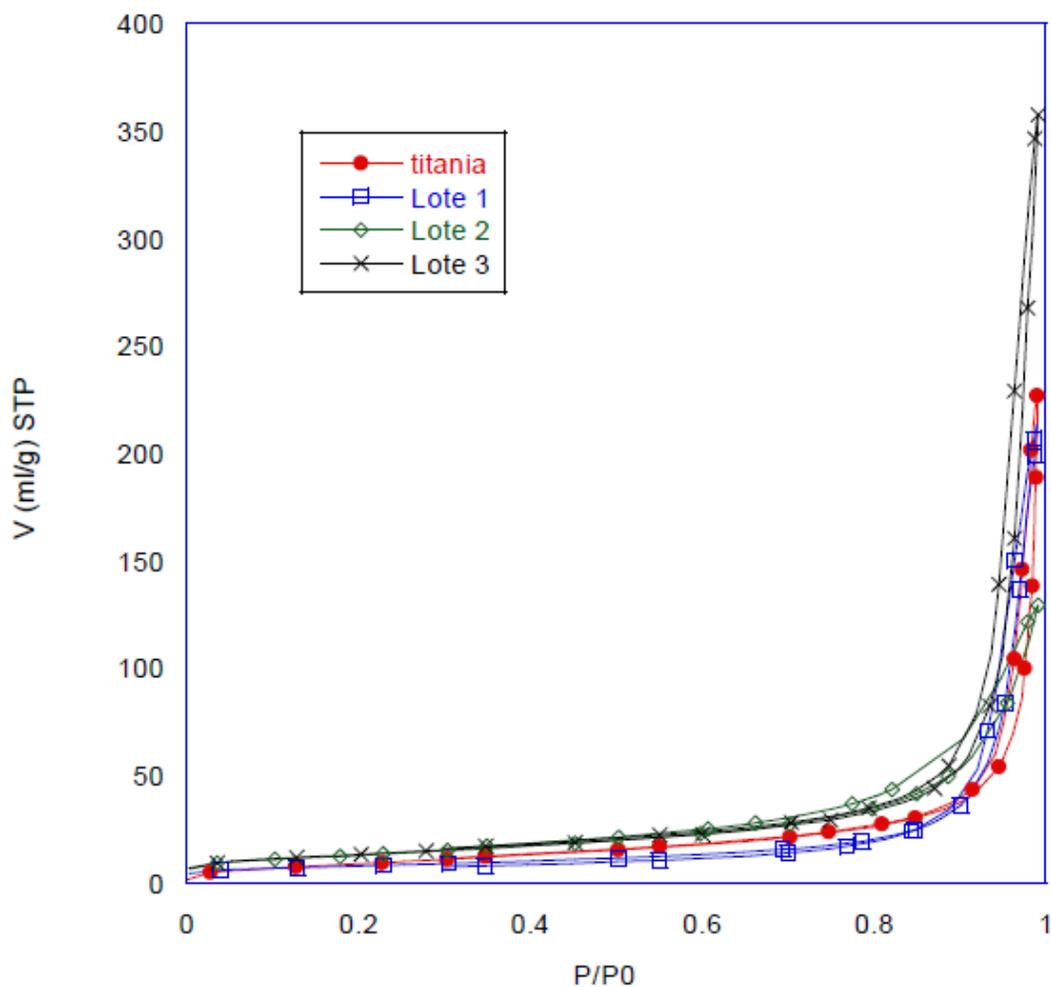


Figura 25 Isotermas de adsorción de N₂ del soporte (TiO₂) y de los tres lotes de los catalizadores (Pt/TiO₂).

Tabla 12 Parámetros texturales obtenidos mediante la ecuación BET.

Muestra	Área (m ² /g)	Volumen de poro (cm ³ /g)
TiO ₂	50±15	0.432±0.035
Pt/TiO ₂ (Muestra compuesta por los tres lotes)	46.798±0.506	0.502±0.006

5.1.3.- Determinación de la energía de brecha (band gap) del soporte TiO₂ y del catalizador Pt/TiO₂.

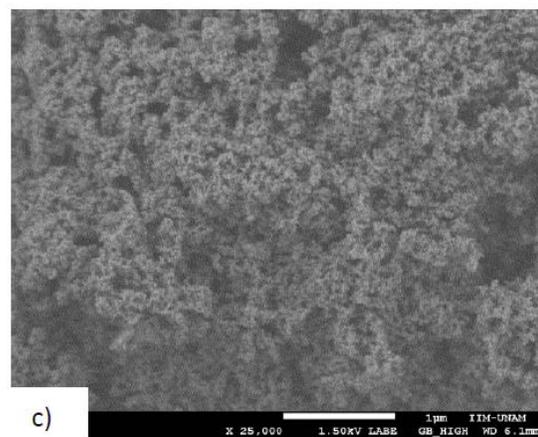
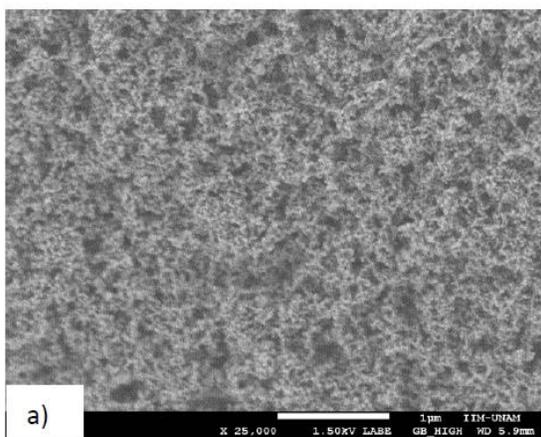
En la **Tabla 13** se presentan los valores de energía de brecha calculados con la función de Kubelka-Munk (Ecuación 27). La energía de brecha de los tres catalizadores fue cercana a 3.5 eV sin variaciones significativas, lo que sugiere que el método de impregnación presentó una buena reproducibilidad, por lo que los errores involucrados en la síntesis no tuvieron un efecto negativo sobre esta propiedad óptica del catalizador.

Tabla 13 Valores de energía de brecha (Band Gap) calculados para los materiales sintetizados.

Muestra	Energía de brecha (Bandgap) (eV)
Pt/TiO ₂ (Lote 1)	3.5
Pt/TiO ₂ (Lote 2)	3.5
Pt/TiO ₂ (Lote 3)	3.4
Pt/TiO ₂ (Muestra compuesta)	3.5

5.1.4.- Morfología del soporte TiO₂ y del catalizador Pt/TiO₂

En la **Figura 26** se observan las micrografías obtenidas con electrones secundarios por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB). En las **Figura 26 a)** y **b)** se observan los macroporos interpartículas formados por los aglomerados lo que corrobora los resultados obtenidos por adsorción física de N₂. Las micrografías **c)** y **d)** corresponden al catalizador Pt/TiO₂, no se observó un cambio significativo sobre la morfología del soporte debido a la deposición de las partículas de Pt.



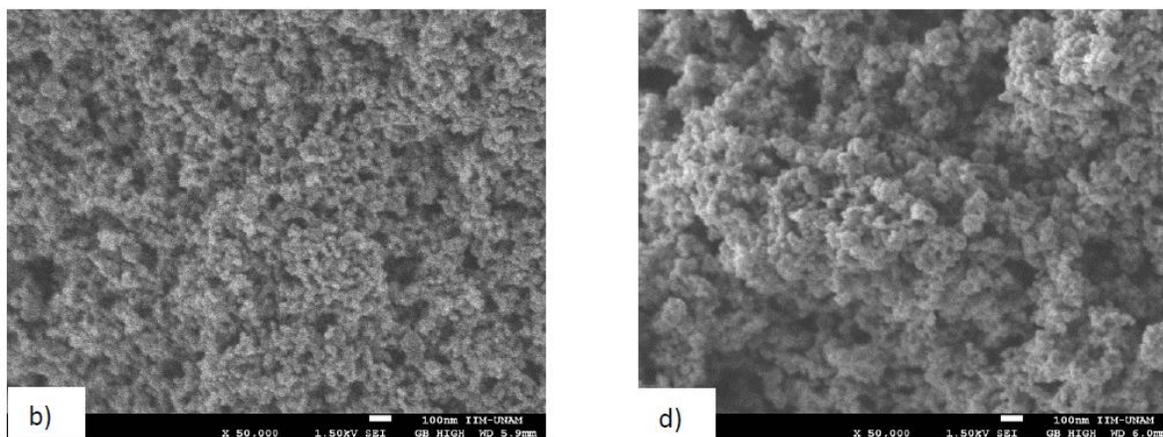


Figura 26 Micrografías obtenidas por MEB con electrones secundarios, a) y b) TiO_2 ; c) y d) Pt/TiO_2 (muestra compuesta).

5.1.5.- Tamaño de partícula de platino depositada sobre el soporte de titania

En la **Figura 27** se presentan las micrografías obtenidas por Microscopía Electrónica de Transmisión (MET) con electrones retrodispersados del catalizador Pt/TiO_2 en campo oscuro. En las micrografías obtenidas se observaron los cristales de titania con diámetro de 21 nm en promedio y sobre éstos, nanopartículas de Pt depositadas sobre la superficie de los cristales de titania.

En la micrografía 27a se observaron tres nanopartículas de Pt de tamaños 2.1, 1.3 y 1.1 nm respectivamente. En la micrografía 27b se observaron dos nanopartículas de Pt depositadas de tamaños 2.3 y 0.9 nm. Las observaciones sugieren que el método de síntesis empleado para el catalizador Pt/TiO_2 favoreció la formación de nanopartículas de Pt altamente dispersas.

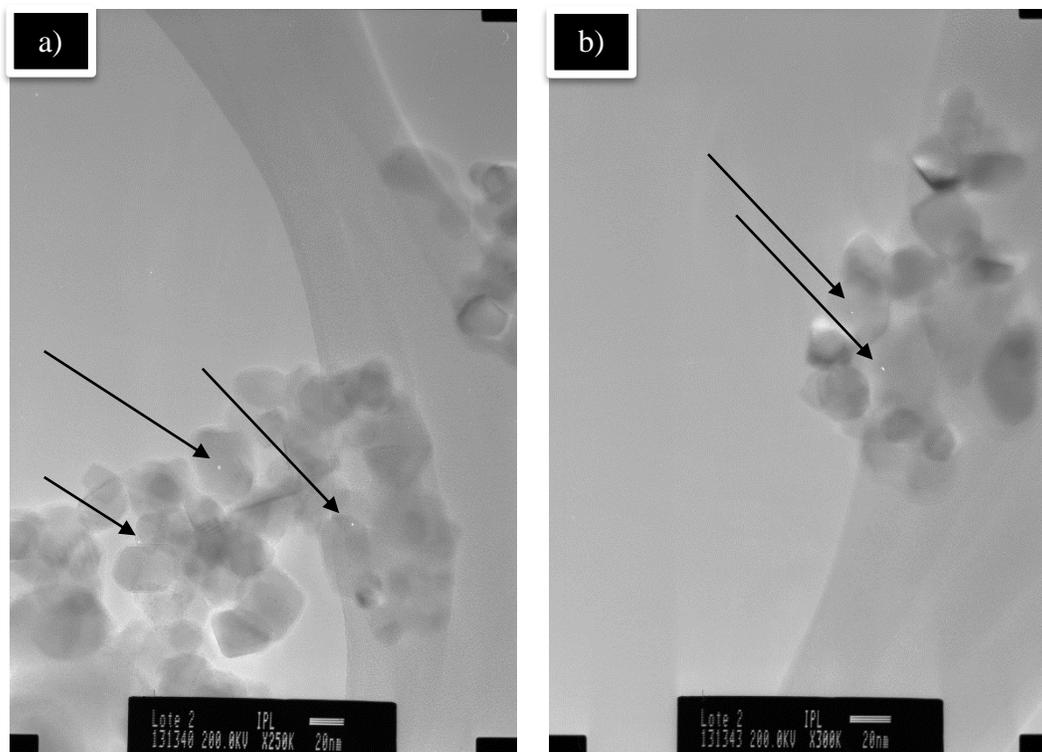


Figura 27 Micrografías obtenidas por MET con electrones retrodispersados del catalizador Pt/TiO₂ , a) 200 kV, X250K; b) 200kV, X300K.

5.1.6.- Reducción de la especie de platino

Debido a limitaciones en el equipo que se utilizó para realizar la etapa de reducción se montaron cargas de 1g aproximadamente. En todos los experimentos se monitoreó el proceso de reducción para cada carga utilizando un detector de conductividad térmica acoplado al equipo, cada perfil obtenido se muestra en el apéndice D.

En todos los perfiles obtenidos se observan dos ventanas de reducción, la primera de 50 a 150°C es asignada a la reducción del platino de acuerdo a la siguiente reacción:



La segunda ventana de reducción de 250 a 350 °C se asignó a desprendimiento de trazas de la sal precursora (Morales 2013).

5.1.7.- Dispersión de las partículas soportadas de platino por la técnica de pulso de quimisorción

Se determinó el pulso de quimisorción del catalizador Pt/TiO₂ (**Figura 28**) para estimar la dispersión y el tamaño de partícula del platino sobre la superficie de la titanía utilizando el equipo ChemBET PULSAR obteniendo el 91.34% de dispersión y 1.24 nm de tamaño promedio activo de partícula lo cual, mejora las características del catalizador reportado por Escobedo (Escobedo 2013) con 25% de dispersión y un tamaño promedio de 7.24 nm.

La disminución del tamaño de partícula y el incremento en su dispersión dentro del soporte mitigaron la recombinación de cargas aumentando la actividad del catalizador.

Un segundo análisis se obtuvo al duplicar el pulso de quimisorción después del primer análisis para la misma muestra donde se incrementó la temperatura a 700°C durante 2 horas en una atmósfera reductora, se obtuvo una disminución de la dispersión junto con un incremento en el tamaño de partícula (11.91% dispersión, 7.91 nm), características que afectan negativamente al catalizador y que resultan muy similares al catalizador reportado por (Escobedo 2013), lo cual muestra la importancia del control de la temperatura de reducción para obtener la mayor dispersión con el menor tamaño de partícula aumentando la actividad del catalizador.

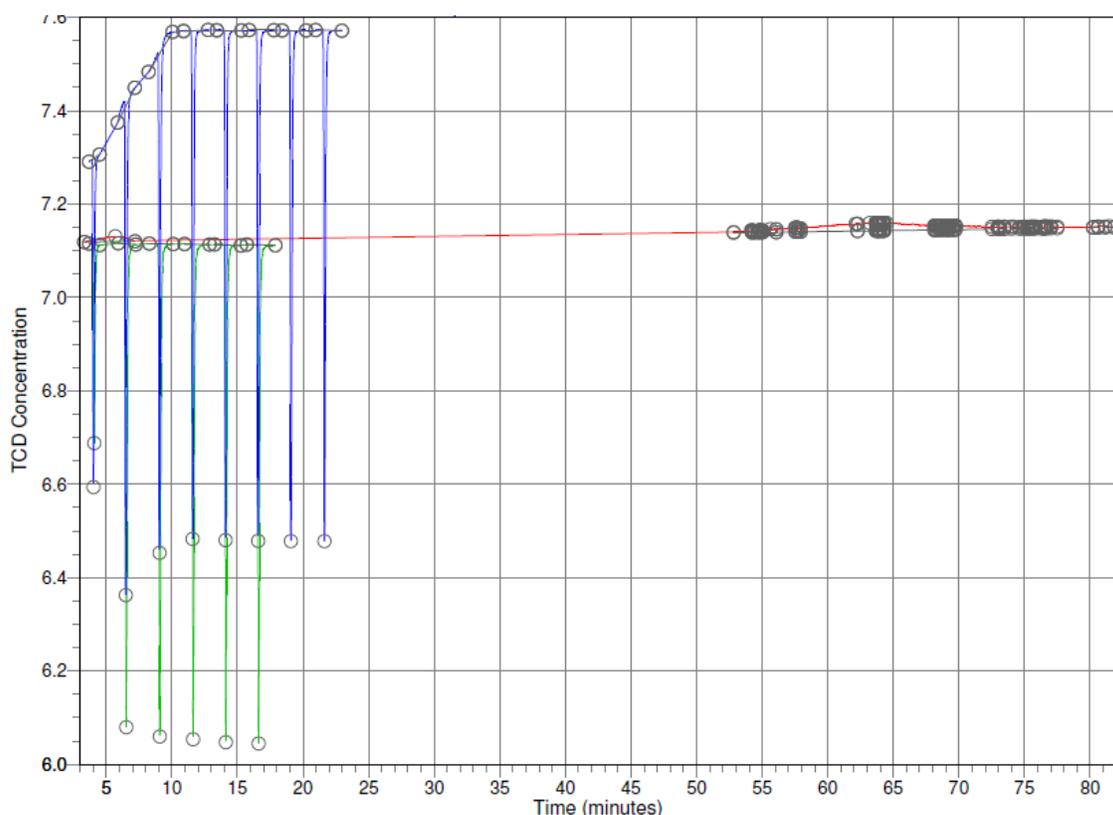


Figura 28 Pulso de quimisorción de H₂ para el fotocatalizador Pt/TiO₂ (muestra compuesta).

5.2 Pruebas de radiación

5.2.1 Mediciones con el radiómetro

Las mediciones realizadas en la unidad de calibración LTU a lo largo de la longitud axial se presentan en la **Figura 29** que muestra el perfil de iluminación obtenido con el radiómetro a una posición radial fija de 3.1 cm del eje de la lámpara o 1.84 cm desde la superficie de la lámpara.

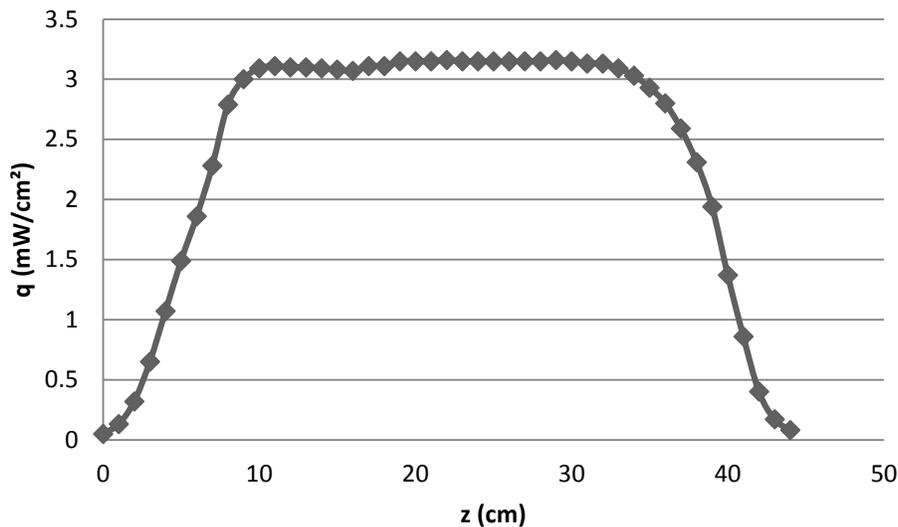


Figura 29. Distribución del flujo radiativo de la lámpara medido a una posición radial de 3.1 cm desde el centro.

Una vez obtenida la radiación total con el radiómetro para un punto de la lámpara, se puede construir un cilindro hipotético de 3.1 cm de radio, desde el centro de la lámpara situada en la unidad LTU y, suponiendo que el valor de la radiación es constante en todo el cilindro, se puede obtener el valor de la radiación total emitida desde este cilindro. El valor obtenido desprecia los efectos finales de emisión en los extremos de la lámpara consiguiendo un valor promedio de 3.15 W.

5.2.2.- Mediciones con el espectrofotoradiómetro

La **Figura 30** presenta un resultado típico de la medición con el espectrofotoradiómetro; indica valores de radiación a 6.57 cm del eje de la lámpara y a 22.25 cm de posición axial para la lámpara sin tubo de cuarzo en el reactor. Esta figura muestra que la lámpara emite principalmente en el rango de longitud de onda de 290-380 nm, con dos picos de este rango (315.2 y 365.5).

De esta manera las mediciones con el radiómetro permitieron establecer el perfil axial de iluminación total (para todas las longitudes de onda), mientras que las mediciones con el espectrofotoradiómetro permitieron obtener el espectro del flujo de radiación de la lámpara, que se muestra en la **Figura 30**, la cual indica la radiación para cada longitud de onda. La relación teórica entre las mediciones de ambos aparatos en un punto del reactor es:

$$q_{\theta,z,t} = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} q_{\theta,z,\lambda,t} d\lambda \quad (29)$$

Esto significa que la medición con el radiómetro ($q_{\theta,z,t}$) es la radiación total detectada en un punto para todas las longitudes de onda, y se obtiene al integrar el espectro obtenido con el espectrofotoradiómetro $q_{\theta,z,\lambda,t}$.

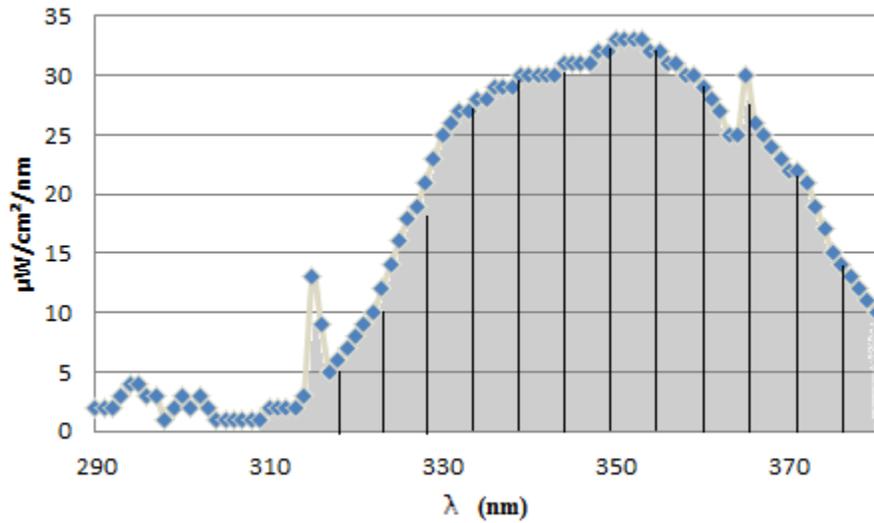


Figura 30. Espectro del flujo radiativo típico de la lámpara medido a un radio de 6.57 cm, usando el espectrofotoradiómetro.

La radiación total detectada por el espectroradiómetro, resultado de la integración de los puntos construidos en la **Figura 30**, presenta un valor de 1771.379 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$, al multiplicarlo por las dimensiones de la lámpara se puede calcular la potencia experimental total emitida.

$$P_{l0} = 1771.379 \mu\text{W}/\text{cm}^2 (2\pi * 6.57\text{cm} * 41.3\text{cm}) = 3.02\text{W}$$

La **Tabla 14** reporta el resumen de los valores estimados de los fotones emitidos totales por la lámpara, la radiación y su eficiencia considerando que el valor teórico reportado por el fabricante es de 15 W.

Tabla 14 Velocidad de emisión de la lámpara UV de 15 W en el reactor Photo-CREC-Water-II

P_{l0} (Einsteins/seg)	W_o (watts)	η_1
7.437×10^{-6}	3.02	20.13%

De acuerdo con los resultados obtenidos, la eficiencia de la lámpara nueva es de aproximadamente 20%.

5.2.3.- Balance de radiación

Debido a que el objetivo es determinar la energía o la velocidad de fotones absorbidos por el fotocatalizador se requiere obtener el resto de los términos de la ecuación (23). La **Tabla 15** resume los resultados de radiación experimentales detectados.

Tabla 15 Resumen de radiación calculada y detectada para las 4 granulometrías estudiadas de escoria Mital.

Símbolo	Granulometría (mm)				
	0.105-0.074	0.074-0.063	0.063-0.044	0.044-0.037	
Velocidad de transmisión de fotones totales	Pi	3.020 W	3.020 W	3.020 W	3.020 W
Velocidad de transmisión de fotones a través de la pared	Pio	2.880 W	2.880 W	2.880 W	2.880 W
Velocidad de transmisión de la radiación a través de la solución	Pt	1.880 W	1.530 W	1.260 W	1.140 W
Velocidad de transmisión dispersado hacia adelante	Pfs	1.222 W	0.994 W	0.819 W	0.741 W
Velocidad de transmisión no dispersada o directa	Ptns	0.658 W	0.535 W	0.441 W	0.399 W
Velocidad de transmisión de fotones dispersados hacia atrás	Pbs	0.307 W	0.307 W	0.307 W	0.307 W
Velocidad de transmisión de fotones a través de la pared en concentración cercano a 0	Pt c->0	2.573 W	2.573 W	2.573 W	2.573 W
Velocidad de absorción de fotones (W)	Pa	0.693 W	1.043 W	1.313 W	1.433 W
Velocidad de absorción de fotones (Einsteins/seg)	Pa	1.706 x10 ⁻⁶	2.568x10 ⁻⁶	3.23x10 ⁻⁶	3.528x10 ⁻⁶

La **Tabla 15** muestra que al disminuir el tamaño de partícula existe una mejor absorción de radiación, encontrándose además que las escorias en general poseen una baja absorción de radiación debido a que generan una gran dispersión de luz en comparación del catalizador Pt/TiO₂ que obtuvo una absorción de 6.021x10⁻⁶ Einsteins/s para el valor óptimo de concentración de 0.15 g/L, este valor fue muy cercano al reportado en la literatura (Escobedo 2013).

Cada término de la **Tabla 15** puede ser evaluado como sigue:

5.2.3.1- Velocidad de fotones emitidos por la lámpara

La velocidad de emisión de fotones por la lámpara P_l , llamada caracterización de la lámpara, se desarrolló en la unidad de calibración LTU. Una vez conocida la radiación total para un punto, $I=1771.379 \mu W/cm^2$, se construye un cilindro hipotético alrededor de la lámpara y de esta forma se estima la radiación emitida por ésta.

De igual forma se calcula la radiación que atraviesa la pared del reactor, $P_{pared}(t)$, y la que entra a la suspensión, $P_i(t)$. Para hacer esto se mide la radiación nuevamente usando el espectrofotoradiómetro, pero ahora poniendo la lámpara en el tubo de vidrio; la diferencia entre este resultado y aquél cuando no hay tubo de vidrio es la radiación absorbida por la pared, $P_{pared}(t)$.

La radiación que entra a la suspensión $P_i(t)$ puede ser estimada de la diferencia entre la velocidad de emisión de fotones de la lámpara, $P_l(t)$, y la velocidad de absorción de fotones de la pared interna de cuarzo, $P_{pared}(t)$.

$$P_i(t) = P_l(t) - P_{pared}(t) \quad (30)$$

De esta manera, la transmisión de fotones a través de la pared del tubo de cuarzo, (P_{i0}), 2.88 W, representa el 95.36% de la total emitida por la lámpara (P_{l0}) 3.02 W.

5.2.3.2.- Velocidad de transmisión de fotones

El tercer parámetro de la ecuación (23), $P_i(t)$, se determina con mediciones radiométricas de la transmisión de la radiación a través de la suspensión del catalizador en cada una de las posiciones de las ventanas.

La **Figura 31** ilustra la variación de la transmisión de la radiación al incremento de la concentración del catalizador e indica que al alcanzar una concentración mayor de 0.5 a 0.9 g/L (según el catalizador) los perfiles de radiación muestran un comportamiento estable y sin cambios al incremento de concentración, es decir, es la concentración límite para alcanzar la máxima absorción de luz para una granulometría dada.

La **Figura 31** muestra también que al decremento del tamaño de partícula se obtiene una mayor absorción de radiación.

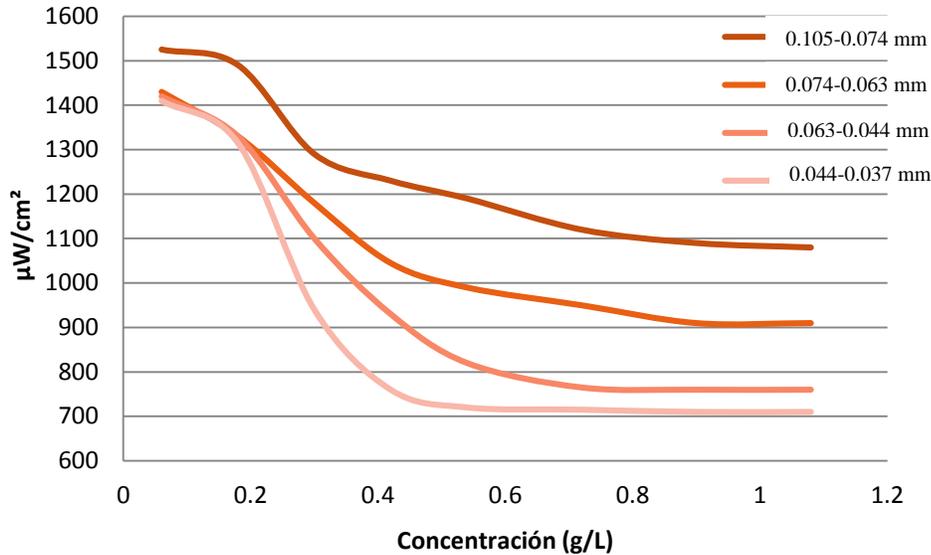


Figura 31. Perfiles de radiación percibida para diferentes granulometrías de escoria sin reducción.

Observaciones experimentales diagnostican que la mayor granulometría (0.105-0.074 mm) además de generar una baja absorción de luz, presenta sedimentación en el tanque de agitación, debido a su gran tamaño y densidad. Las granulometrías más pequeñas por su parte, no presentan el problema de la sedimentación y por el contrario, la escoria con granulometría (0.044-0.037 mm), presenta el inconveniente de la formación de grumos en la interface líquido-gas, por la aglomeración de partículas que no logran superar la tensión superficial del líquido. Para evitar esto se recomienda tomar una alícuota de la solución y adicionar el fotocatalizador formando una suspensión y finalmente agregar esta suspensión a la solución total.

$P_t(t)$ puede ser representada como la adición de la transmisión de la radiación no dispersada (directa) $P_{tms}(t)$ y la transmisión de la radiación dispersada hacia delante $P_{fs}(t)$ como:

$$P_t(t) = P_{fs}(t) + P_{tms}(t) \quad (31)$$

En esta ecuación $P_{fs}(t)$ puede ser estimado de la diferencia entre las mediciones de la radiación usando el colimador de aluminio reflejante de la radiación UV más corto y aquellas obtenidas mediante el uso del colimador de plástico absorbente más largo. De esta manera, de la ecuación 31 resulta:

$$P_{fs}(t) = P_t(t) - P_{tms}(t) \quad (32)$$

De esta forma, se tiene la posibilidad de estimar una cantidad abstracta como lo es la radiación dispersada hacia adelante. A continuación se presenta el cálculo de esta cantidad para la menor granulometría a la mejor concentración, y se continuará con este sistema como modelo ya que fue el que generó una mayor absorción de la radiación.

$$P_{fs}(t) = 690 \mu\text{W}/\text{cm}^2 - 230 \mu\text{W}/\text{cm}^2 = 460 \mu\text{W}/\text{cm}^2$$

$$P_{fs}(t) = 1.14 \text{ W} - 0.392 \text{ W} = 0.748 \text{ W}$$

5.2.3.3.- Velocidad de los fotones reflejados que salen del sistema

La velocidad de transmisión de fotones dispersados hacia atrás $P_{bs}(t)$ puede ser aproximada por la diferencia entre $P_i(t)$ y $P_t(t)$ cuando la concentración de masa del catalizador se aproxima a cero y se interpreta como la radiación que no entró a la suspensión porque fue reflejada hacia fuera por el catalizador adherido a la pared externa del tubo interno de vidrio.

$$P_{bs}(t) = P_i - P_t(t)|_{C \rightarrow 0} \quad (33)$$

Dado que el resultado de la medición de radiación a través de la solución cuando la concentración del catalizador se aproxima a cero es de 2.573 W se tiene lo siguiente:

$$P_{bs}(t) = 2.88W - 2.573W = 0.307W$$

Finalmente se puede obtener el valor de la radiación absorbida por el catalizador evaluado aplicando la ecuación 23.

$$P_a = P_{io} - P_{bs} - P_t$$

$$P_a = 2.88 W - 0.307 W - 1.14 W = 1.433 W$$

El mayor valor de radiación absorbida detectada para la escoria evaluada fue de 1.433 W, un valor inferior al alcanzado por el catalizador Pt/TiO₂ de 2.066 W, esto es debido a que el valor de radiación transmitida es inferior al que presenta la escoria con un valor de 0.507 W, por lo que el catalizador Pt/TiO₂ presenta una mayor eficiencia para la radiación emitida por la lámpara.

El análisis de radiación determinó finalmente que la escoria con mayor tamaño de partícula no es conveniente para su uso como fotocatalizador ya que presenta una baja absorción de radiación, mientras que se determina que la concentración adecuada para trabajar es de 0.54 g/L para la menor granulometría, 0.72 g/L y 0.9 g/L para las granulometrías de 200-250 y 250-325 respectivamente.

Por otra parte, se estima que se tendrá un menor rendimiento de producción de hidrógeno con el uso de escoria metalúrgica debido a su baja absorción de radiación con respecto al uso de Pt/TiO₂ como fotocatalizador.

5.3.- Pruebas exploratorias de fotocatalisis heterogénea

Se realizaron experimentos en las condiciones óptimas (0.15 g/L Pt/TiO₂ 0.1% peso, Etanol 2% v/v) reportadas (Escobedo 2013) con el sistema de reacción Photo-CREC-Water-II para probar el funcionamiento del equipo y tomar un valor comparativo de producción de hidrógeno para el sistema de reacción propuesto.

El experimento se llevó a cabo con una solución de etanol al 2% v/v con un pH de 4 en presencia del catalizador Pt/TiO₂ dopado al 1%, sintetizado en el Instituto de Ingeniería de la UNAM. La producción de hidrógeno en $\mu\text{mol}/\text{cm}^3$ se muestra en la **Figura 32** donde también se ilustra la producción alcanzada en la literatura a cada tiempo de reacción. Se indica la constante de velocidad aparente de orden cero denotado por (k), el procedimiento y justificación para la determinación de este parámetro se discuten en el apartado D.

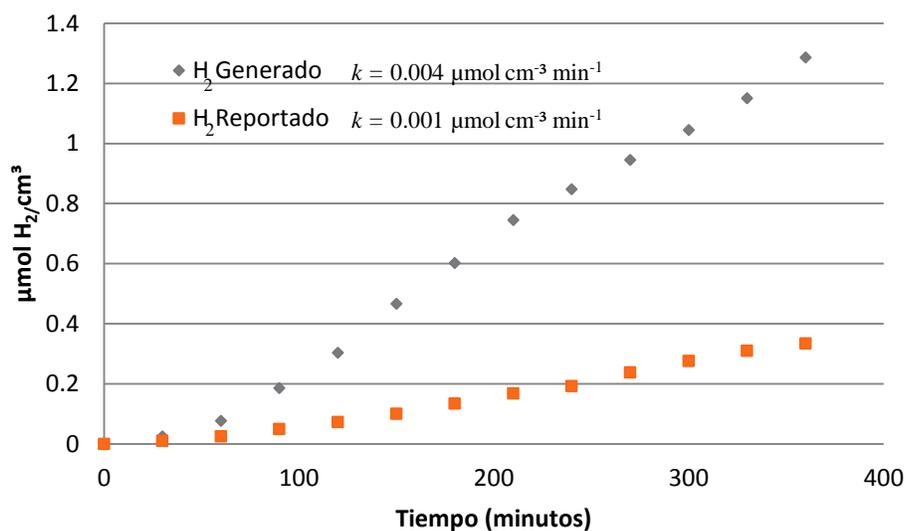


Figura 32. Gráfico comparativo de la producción de hidrógeno generado en este estudio y el reportado en la literatura a las mismas condiciones experimentales (Escobedo 2013).

La **Figura 32** muestra una mayor actividad para el catalizador elaborado en la UNAM que denominaremos (PTM) cuya técnica de síntesis es similar a la reportada por el centro de investigación CREC denominado (PTC), sin embargo, los cambios en la dispersión de la sal precursora durante la impregnación incipiente y los cambios en los pasos de calcinación-reducción, aumentaron la capacidad de producción de hidrógeno de este catalizador.

Por otra parte, la evidencia experimental que se muestra en la **Figura 33**, indica que las modificaciones en la técnica de síntesis también afectaron positivamente la estabilidad del catalizador a condiciones de pH no óptimos.

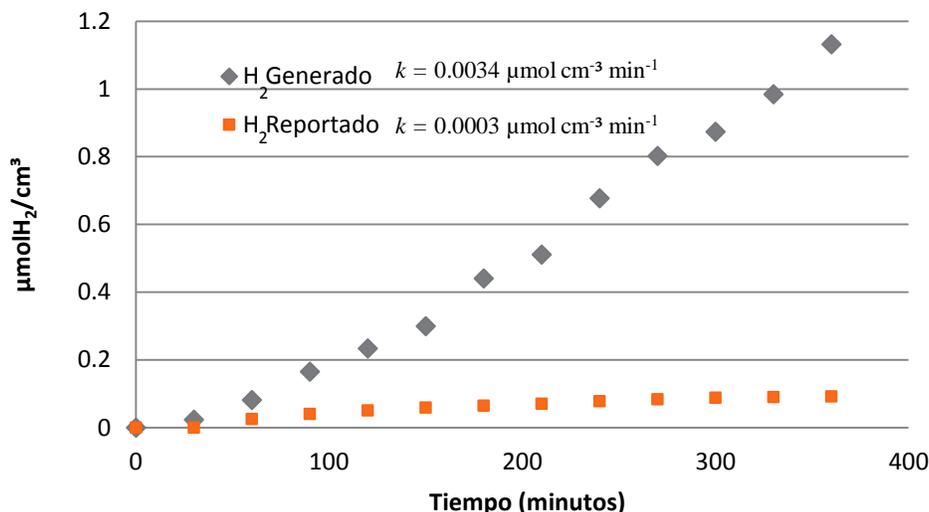


Figura 33 Gráfico comparativo de la producción de hidrógeno bajo pH 7 para cada catalizador.

La generación de hidrógeno alcanzada por el catalizador PTC a pH 7 con etanol al 2% v/v disminuye su velocidad de producción después de 3 horas de reacción, para después permanecer relativamente constante, lo cual no sucede con el catalizador PTM, que continúa con un comportamiento lineal de producción hasta las 6 horas de reacción con una mayor producción en todos los tiempos evaluados. Lo anterior, como ya se mencionó, podría sugerir el incremento de las capacidades de este catalizador en actividad y estabilidad.

La caracterización de ambos materiales mostró un menor tamaño de partícula depositado de platino y una mayor dispersión para el catalizador PTM, lo cual incrementa su actividad fotocatalítica, por lo que incrementa a su vez la producción de hidrógeno. Lo anterior también sugiere la importancia que representa la etapa de reducción en la síntesis de este catalizador.

5.3.1.- Efecto del pH

La actividad por su parte, es función del pH de la solución puesto que en esta propiedad reside la disponibilidad de protones que pueden ser usados para la generación de gas hidrógeno. La **Figura 34** muestra las variaciones debidas al cambio de pH a valores de 4, 7 y 10.

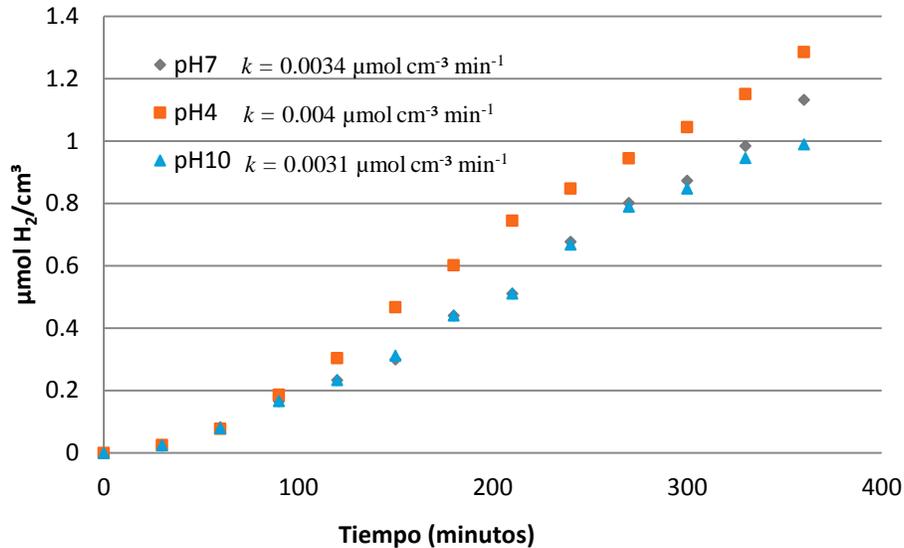


Figura 34 Efecto del pH en la producción de hidrógeno para el sistema PTM -Etanol 2% V/V.

La **Figura 34** muestra un incremento en la actividad del catalizador PTM a pH 4 para el uso de etanol como agente de sacrificio, el incremento de la actividad en este sistema es debido principalmente a la disponibilidad de protones fotoconvertibles a hidrógeno gas, mientras que a pH 10 se comporta de manera muy similar a la producción obtenida a pH 7.

Para determinar la reproducibilidad experimental se realizaron tres réplicas a pH 7 las cuales se muestran en la **Figura 35**.

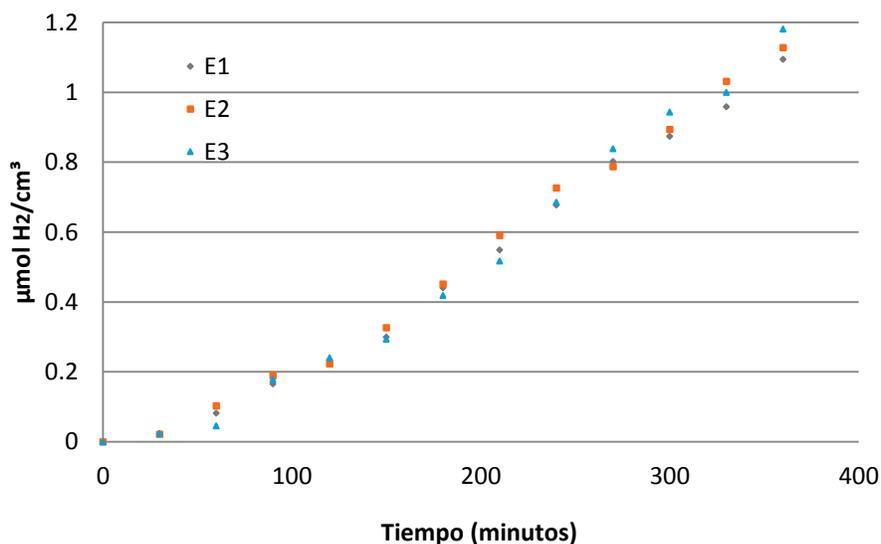


Figura 35 Dispersión de pruebas experimentales realizadas con Pt/TiO₂ (PTM) a condiciones de pH 7 y Etanol 2% v/v.

El error experimental estimado en la **Figura 35** es del 3% o $\pm 0.04 \mu\text{mol H}_2/\text{cm}^3$ obtenido a partir del error relativo más grande alcanzado, este valor proporciona certeza a las mediciones y da validez a observaciones y conclusiones que se presentan en este documento.

Otro aspecto de sumo interés es determinar el comportamiento del sistema a periodos prolongados de reacción y determinar de esta manera la desactivación del catalizador y su estabilidad, esta evaluación se realizó a 29 horas de reacción para el sistema PTM aplicado a una solución de 2% de etanol a pH 4 y es representado en la **Figura 36**.

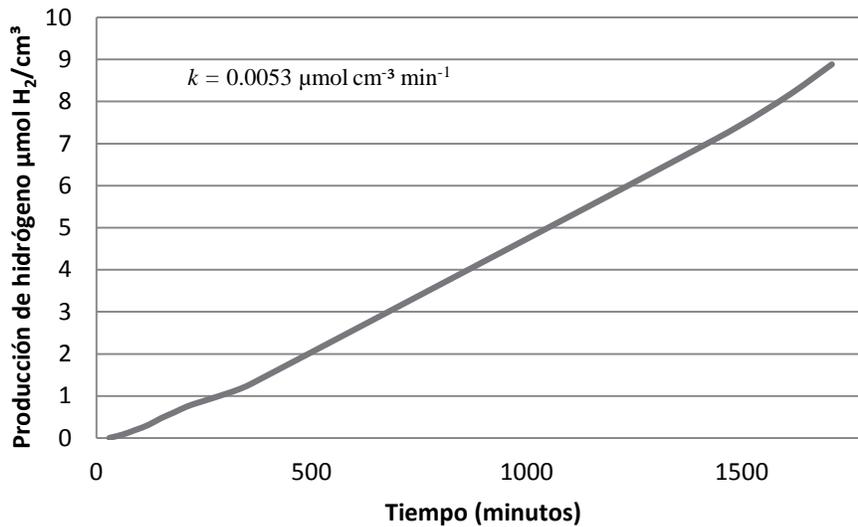


Figura 36. Producción de hidrógeno a 29 horas de reacción a condiciones óptimas de referencia.

La producción continua y lineal de hidrógeno al tiempo de 29 horas de reacción indica que el fotocatalizador posee estabilidad y gran actividad obteniendo al término de la prueba $8.89 \mu\text{mol H}_2/\text{cm}^3$, si a este valor se le multiplica por los 5000 mL de la cámara de gas se obtiene 0.04445 moles H_2 , y por medio de la ecuación del gas ideal y utilizando la temperatura (31°C) y la presión final del sistema de 18.7 psi o 1.27 atmósferas, se puede determinar de la siguiente forma el porcentaje de hidrógeno en la mezcla gaseosa.

$$\frac{PV}{RT} = n \quad (34)$$

$$\frac{1.27\text{atm}(5\text{L})}{0.0821 \frac{\text{atm L}}{\text{mol K}} (304.15 \text{ K})} = 0.2542\text{mol gas}$$

$$\frac{0.04445 \text{ mol H}_2}{0.2542 \text{ mol gas}} * 100 = 17.48\%$$

El porcentaje de hidrógeno en la mezcla gaseosa no es despreciable dado que se prevé que al avanzar la reacción este porcentaje incrementa, así mismo dentro de la mezcla gaseosa se tienen otros gases inflamables que lograron ser detectados como el metano y el etano, así como CO_2 producto de la mineralización del agente de sacrificio. El seguimiento de estos compuestos se presenta en la **Figura 37**.

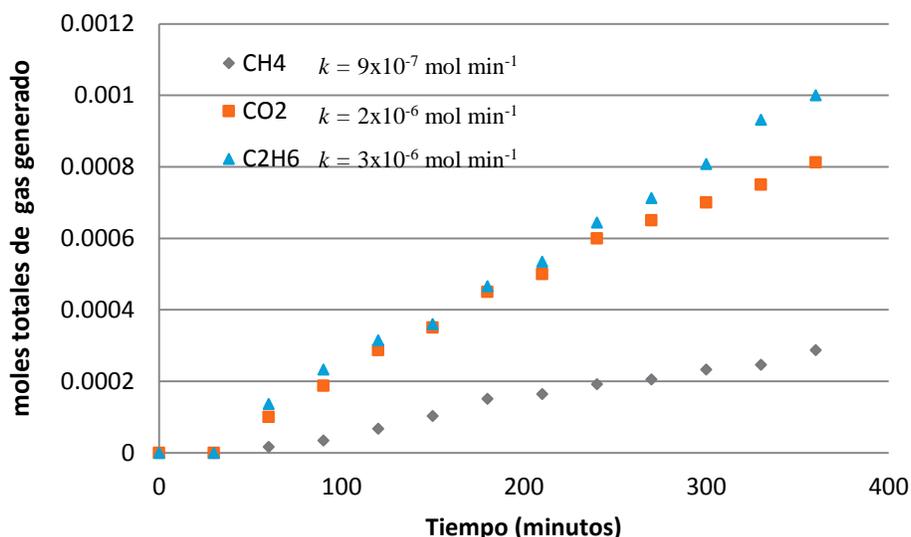


Figura 37 Intermediarios detectados en la mezcla gaseosa durante la reacción a condiciones óptimas.

Al alcanzar 29 horas de reacción se tiene una mezcla de 17.48% de hidrógeno, 0.6% de metano, 2 % de etano y 1.4 % de dióxido de carbono.

La mezcla líquida por su parte, está constituida por etanol y ácido acético cuyas gráficas se presentan en las **Figura 38** y **Figura 39**.

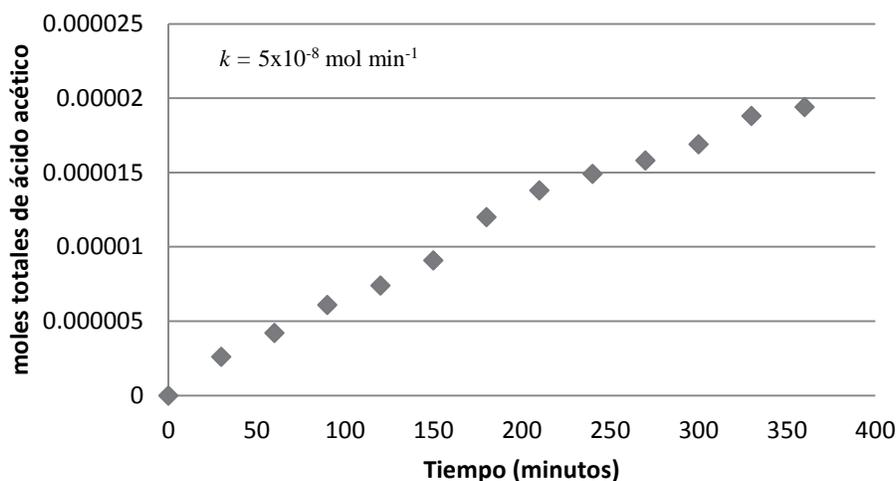


Figura 38 Generación de ácido acético a condiciones óptimas de referencia.

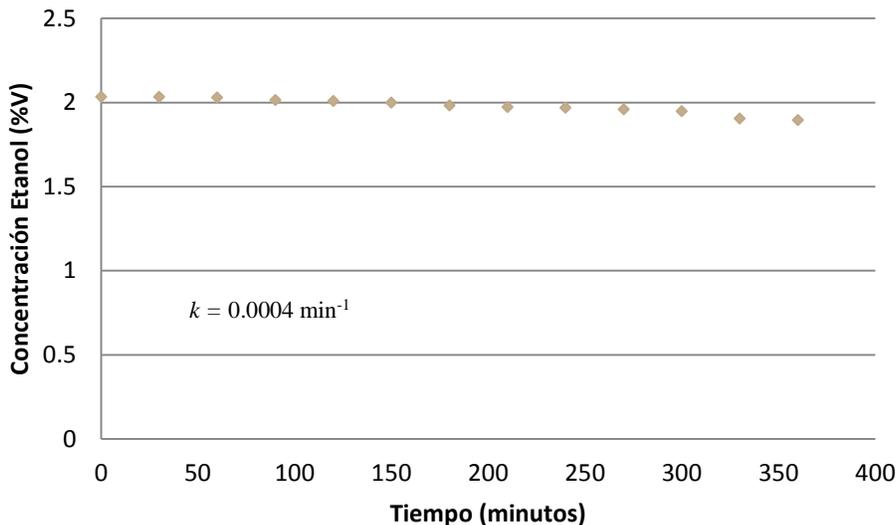


Figura 39 Concentración de etanol durante la reacción a condiciones óptimas de referencia.

La degradación fotocatalítica del etanol se ve disminuida por la ausencia de oxígeno, lo que conlleva a la reacción de producción de hidrógeno. El etanol, aunque se consume, su degradación no es significativa con respecto a su gran concentración, lo cual es importante tener en cuenta si se quisiera hacer uso de este compuesto como agente de sacrificio a nivel industrial o en una comunidad ya que su bajo consumo disminuye los costos de operación.

5.3.2.-Agentes de sacrificio

El papel del etanol como el de otros agentes de sacrificio a altas concentraciones es aún poco claro para la fotoreacción, y sin embargo necesario para llevar a cabo la producción de hidrógeno. Para corroborar esta aseveración se llevó a cabo una prueba con el catalizador PTM a pH neutro solo en presencia de agua sin producción alguna de hidrógeno.

Así mismo, se realizaron distintos experimentos a diversas concentraciones de dos agentes de sacrificio; naproxeno y etanol. A continuación se presenta el diseño de experimentos realizado para estas pruebas y un análisis de los resultados obtenidos.

Se efectuó un diseño factorial para la cuantificación de hidrógeno. Se consideran los principales factores de producción en presencia de luz UV y el uso del catalizador PTM, los cuales fueron; agente de sacrificio, concentración de agente de sacrificio (ppm) y pH, los niveles naturales o no codificados se expresan en la **Tabla 16**.

Tabla 16 Factores a evaluar y sus niveles codificados para la producción de hidrógeno con el sistema de reacción Photo-CREC-Water II para los 2 catalizadores evaluados.

Factores	Niveles		
	-1	0	+1
Agente de sacrificio	Etanol		Naproxeno
[] Agente (ppm)	30	815	1600
pH	4		7

El número total de experimentos fue de 8 y 2 experimentos en los puntos centrales de cada bloque, sin variación de resultados.

Por medio del programa *Statgraphics Centurion XV* se calcularon las combinaciones del diseño factorial. La **Tabla 17** representa la matriz con valores codificados y valores naturales.

Tabla 17 Matriz experimental con valores codificados y naturales para los dos catalizadores evaluados.

Valores Codificados				Valores Naturales			Respuesta
Exp	Concentración	pH	Compuesto	Concentración (ppm)	pH	Compuesto	Hidrógeno $\mu\text{ mol/ cm}^3$
1	1	1	1	1600	7	Naproxeno	0.03
2	1	-1	1	1600	4	Naproxeno	0.05
3	1	-1	-1	1600	4	Etanol	0.1
4	-1	-1	1	30	4	Naproxeno	0
5	1	1	-1	1600	7	Etanol	0.08
6	-1	1	-1	30	7	Etanol	0
7	-1	-1	-1	30	4	Etanol	0
8	-1	1	1	30	7	Naproxeno	0

Los resultados experimentales efectuadas con el Naproxeno a 6 horas de reacción denotan un descenso de actividad con respecto a la reacción efectuada en condiciones óptimas de referencia (0.15 g/L Pt/TiO₂ 0.1%, Etanol 2%v/v), sin embargo, al llevar al compuesto farmacéutico a concentraciones mayores de las efectuadas podría representar problemas de solubilidad, de igual manera, las pruebas realizadas señalan que a concentraciones bajas no puede ser llevada a cabo la producción de hidrógeno.

Los experimentos realizados otorgan información importante respecto a la tendencia de las condiciones óptimas en función de los 3 parámetros evaluados, dicha información se presenta en la **Figura 40** mediante un gráfico de Pareto donde la simbología AC, AB y BC representa la interacción de efectos (A: Concentración, B: pH y C: Compuesto).

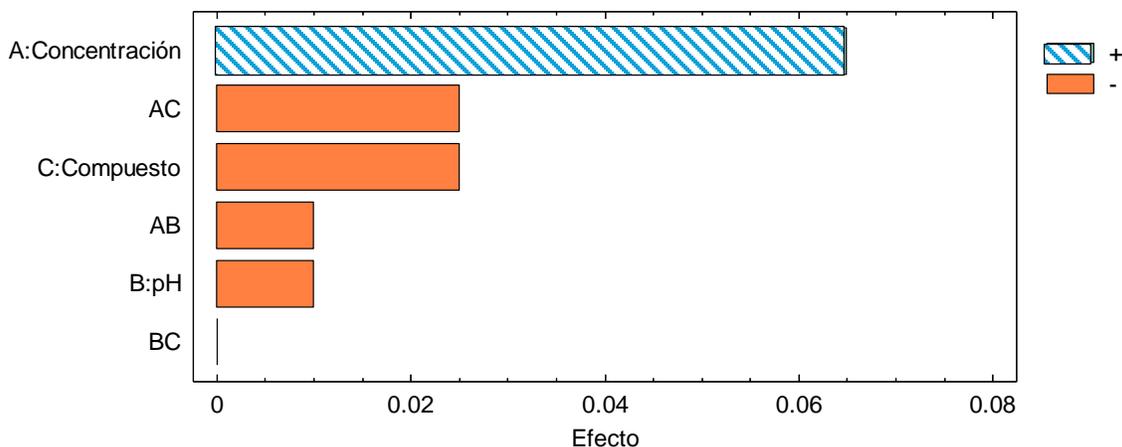


Figura 40 Gráfico de Pareto para la producción de hidrógeno.

Debido a la baja producción en general de hidrógeno en todos los experimentos, el diseño refleja que ningún parámetro es estadísticamente significativo a esas concentraciones de agentes de sacrificio, sin embargo, atribuye un mayor efecto positivo a la concentración del compuesto y predice que a pH bajo y utilizando etanol se tienen las mejores condiciones de reacción para este diseño.

Se presenta en la **Figura 41** un gráfico comparativo de la producción de hidrógeno para naproxeno y etanol utilizando pH 4 y una concentración de 1600 ppm.

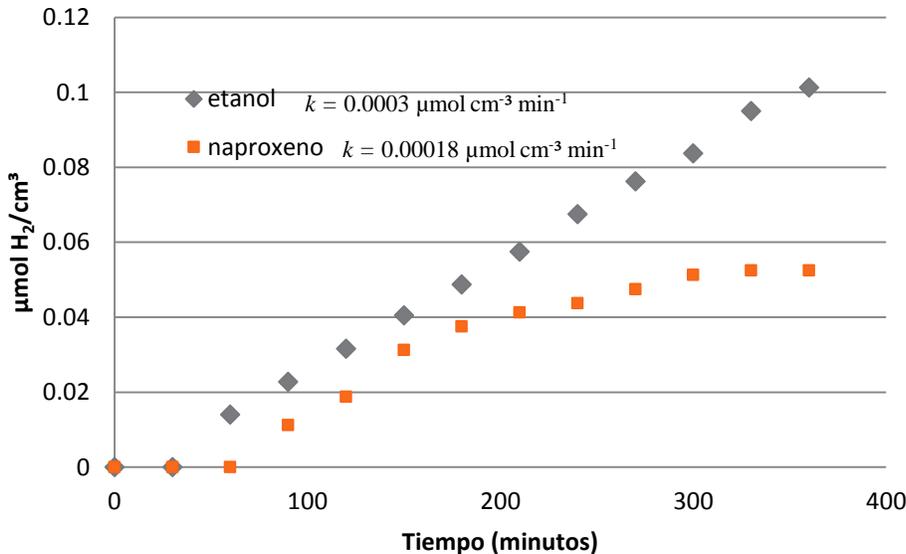


Figura 41 Gráfico comparativo de producción de hidrógeno para etanol y naproxeno a 1600ppm y pH de 4 con el uso del catalizador Pt/TiO₂ (PTM).

Los perfiles de concentración de hidrógeno de la **Figura 41** indican que posiblemente se desarrolla una cinética diferente usando etanol o naproxeno. Mientras que el etanol consigue una mayor producción lineal en todos los tiempos, el naproxeno comienza la producción a mayor tiempo de reacción, disminuyendo su velocidad de producción a las 4 horas de iniciado el experimento.

La producción de hidrógeno con el uso de naproxeno podría estar favorecida con la formación de etanol como intermediario. El seguimiento de la producción de metano y etanol en moles totales es reportado en la **Figura 42**.

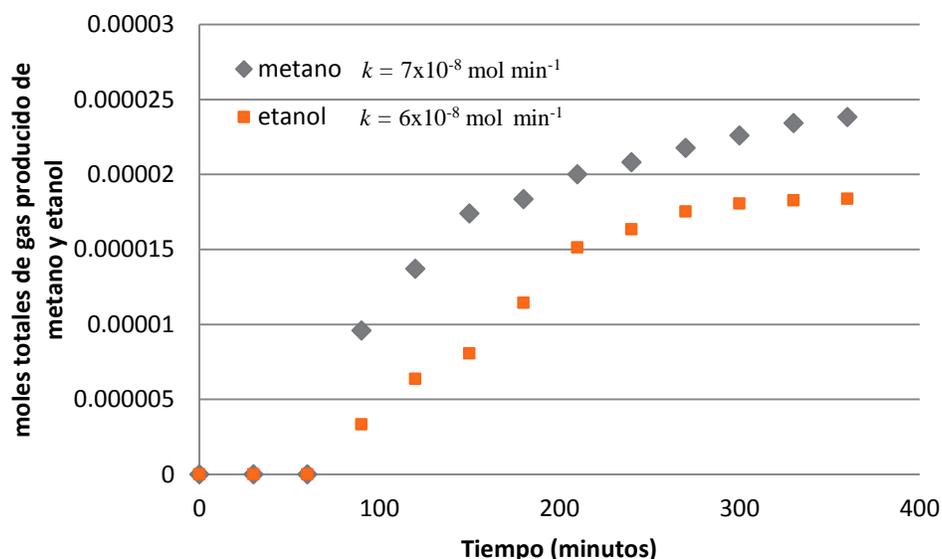


Figura 42 Intermediarios detectados en la mezcla gaseosa durante la reacción con el uso de naproxeno a 1600ppm y pH 4 con el uso del catalizador Pt/TiO₂ (PTM).

La correlación de la producción de hidrógeno con la formación de alcoholes durante la degradación del agente de sacrificio es aún poco clara, sin embargo, es necesario realizar experimentos con otros agentes de sacrificio para determinar la validez de esta conclusión.

Dado lo anterior se determinó realizar experimentos con el uso de fenol, glucosa, sacarosa, metanol, etanol, propanol, naproxeno y glicerol; el fenol por su parte es un contaminante que se puede encontrar a grandes concentraciones en efluentes industriales y que durante su degradación no produce alcoholes sino ácidos carboxílicos. Por otro lado, la glucosa y la sacarosa son reactivos de fácil adquisición para cualquier comunidad, y durante su degradación desprende etanol y otros alcoholes, por lo que una comparación a altas concentraciones entre estos compuestos podría servir para determinar el papel de los alcoholes en la producción fotocatalítica de hidrógeno.

5.3.3.- Escoria metalúrgica Mital

Se realizaron pruebas con escoria metalúrgica como fotocatalizador variando su granulometría, y sin manipulación del pH ya que a condiciones ácidas la escoria es propensa a la lixiviación, y pese al carácter básico de la escoria (10 en solución) el pH se mantuvo en 8 en presencia de etanol.

Se utilizó etanol al 2 % v/v ya que se ha comprobado su efectividad, y es necesario de manera aislada probar la actividad de la escoria como fotocatalizador. La concentración de

escoria para cada granulometría se determinó mediante un balance macroscópico de radiación.

Los resultados obtenidos para las cuatro granulometrías evaluadas (0.105-0.074 mm, 0.074-0.063 mm, 0.063-0.044 mm y 0.044-0.073 mm) fueron negativos, sin producción de hidrógeno a las condiciones de reacción presentando baja conversión de etanol.

Dado que las pruebas efectuadas de dosimetría a las escorias metalúrgicas han determinado que este material posee actividad fotocatalítica en virtud de su contenido en semiconductores es posible considerar que su falta de actividad en la producción de hidrógeno es debida a la ausencia de especies metálicas (agentes antena) capaces de retener al electrón fotogenerado y donarlo selectivamente a los protones presentes en solución.

Debido a lo anterior, se decidió llevar a condiciones de reducción las escorias metalúrgicas para obtener una mayor cantidad de especies metálicas dentro del catalizador. La reducción se llevó a cabo a 400 °C durante 3 horas con flujo 1 cm³/seg de hidrógeno. Se evaluó la actividad fotocatalítica de los catalizadores resultantes la cual se discute en la sección 5.5.

5.4.-Pruebas con Pt/TiO₂

Se realizaron pruebas experimentales con ocho compuestos orgánicos (metanol, etanol, propanol, glicerol, glucosa, sacarosa, naproxeno y fenol) utilizando para su análisis un diseño factorial con dos factores (pH y concentración) y dos repeticiones en el punto central con un total de 6 experimentos para cada compuesto, la matriz experimental se muestra en la **Tabla 18**. La concentración del catalizador se fijó en 0.15 g/L debido a que se sabe (Escobedo 2013) que ésta es la concentración óptima.

Tabla 18 Matriz experimental con valores codificados y naturales.

Exp	Valores Codificados		Valores Naturales	
	pH	Concentración (ppm)	pH	Concentración (ppm)
1	-1	-1	4	500
2	0	0	7	1500
3	-1	1	4	2500
4	1	1	10	2500
5	0	0	7	1500
6	1	-1	10	500

Se aumentó el factor de la concentración para incrementar la respuesta, así como se amplió el rango de los niveles estudiados para la concentración y de esta forma aumentar el área experimental analizada. Los niveles se establecieron de 500 a 2500 ppm con base en los datos analizados en la fase preliminar discutida en la sección anterior.

La **Figura 43** se muestra el gráfico de Pareto para el diseño factorial de alcoholes y azúcares analizados, expresa los efectos estandarizados de las variables estudiadas así como predice si estos afectan de manera positiva o negativa en la producción fotocatalítica de hidrógeno, de igual manera identifica si estas variables no son estadísticamente significativas en el intervalo explorado.

El diagrama de Pareto muestra un comportamiento distinto para los alcoholes sencillos como etanol y metanol donde el pH ácido favorece la producción de hidrógeno mientras que para el glicerol, la glucosa y la sacarosa el pH básico facilitó una mayor respuesta.

Esto predice que se llevan a cabo bajo mecanismos distintos, mientras un pH ácido favorece la concentración de protones necesarios para la producción de hidrógeno para unos compuestos, el pH básico proporciona una gran concentración de iones ^+OH a la solución que al reaccionar con el hueco fotogenerado producen radicales hidroxilo que al degradar el compuesto orgánico desprenden protones que son utilizados en la producción de hidrógeno, en este último caso, el aprovechamiento de los huecos impide la recombinación de cargas aumentando el rendimiento de la reacción.

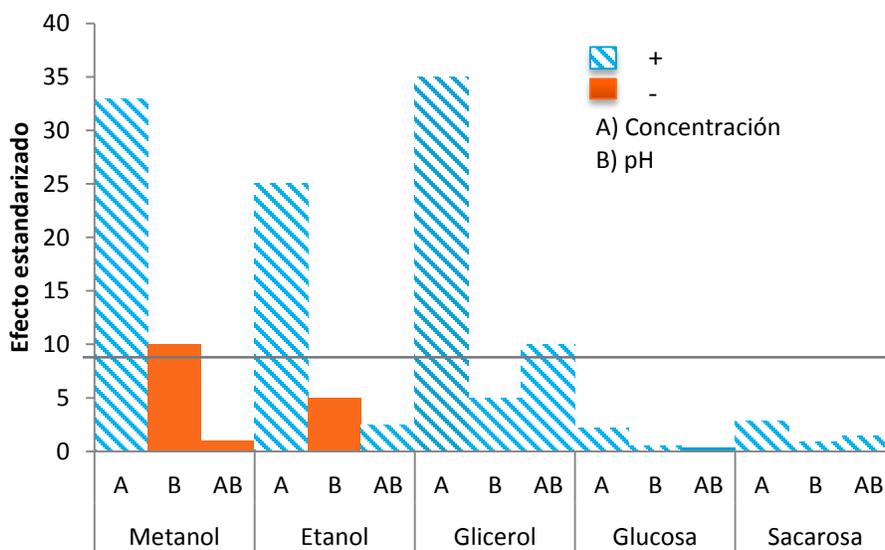


Figura 43 Gráfico de Pareto para diseño factorial de diferentes agentes de sacrificio.

El incremento de concentración de cualquier agente de sacrificio en la reacción proporciona un aumento en la respuesta, sin embargo, sólo resultó estadísticamente significativo para los alcoholes debido a que el espacio experimental analizado para los azúcares está fuera del rango de su producción óptima ya que éstos requieren una mayor concentración de la estudiada como se ilustra en la **Figura 44**.

El glicerol es el compuesto que reporta mayor efecto estandarizado para la concentración y esto se debe a la alta reproducibilidad de los resultados y a la gran influencia de este factor en la producción de hidrógeno. Es además, el compuesto que más producción de hidrógeno reportó a cualquier concentración, esto se muestra en la **Figura 44** que representa el comportamiento de la producción de hidrógeno con el uso de distintos agentes de sacrificio a una concentración de 1500 ppm y pH neutro.

La **Figura 44** muestra también la gran posibilidad del uso de azúcares como agentes de sacrificio que pese a que la concentración analizada no es la adecuada, obtienen una mayor respuesta con respecto a los alcoholes simples sugiriendo una relación estrecha entre la producción de hidrógeno y las especies R-OH presentes en cada molécula.

Un análisis de la información reportada en literatura (Fu 2008) respalda esta hipótesis donde se señala al ión hidrógeno proveniente del enlace R-O-H, como participante directo en la producción de hidrógeno gas, que al aceptar el electrón fotogenerado produce al radical $H\cdot$ mientras que la molécula $R-O\cdot$ restante presenta una reacción con el hueco fotogenerado, evitando de esta manera la recombinación de cargas.

Otro aspecto a analizar de la **Figura 44** es la actividad tardía de la sacarosa al paso de la reacción obteniendo producción de hidrógeno al cabo de 210 minutos, esto se debe a que es un polisacárido formado por la unión de la glucosa y la fructuosa. Para lograr la producción de hidrógeno, como se logra en el caso de la glucosa, debe primero ser capaz de disociarse en estas dos moléculas. Al pasar el tiempo en que este polisacárido alcanza la disociación tiene un comportamiento similar al presentado por la glucosa al inicio de la reacción.

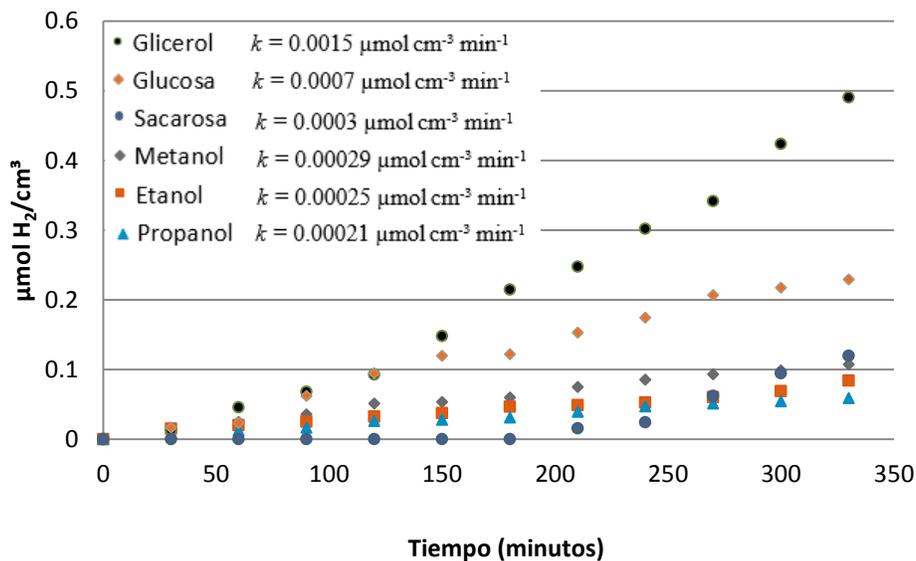


Figura 44 Gráfico del comportamiento de producción de hidrógeno de diversos agentes de sacrificio a 1500 ppm.

Pese a que los azúcares presentaron una mayor producción de hidrógeno que los alcoholes sencillos, éstos no lograron superar la producción obtenida con el uso de glicerol como agente de sacrificio. La molécula de glicerol compuesta por tres átomos de carbono que cuentan cada uno de ellos con un enlace $-OH$, confiere a este alcohol dos propiedades importantes, la primera es tener una gran cantidad de enlaces oxígeno-hidrógeno en su estructura necesarios para su conversión a hidrógeno gas.

Otra propiedad del glicerol es que esta gran cantidad de iones hidrógeno disponibles se encuentra en una molécula con sólo tres carbonos, que hacen a la molécula compacta y capaz de llevar a cabo con mayor facilidad el mecanismo de transporte interno a través del fotocatalizador, generar menos intermediarios y a su vez tener una gran solubilidad en medio acuoso (Gennadiy 2013).

El análisis anterior también puede señalar otra generalidad, la complejidad de la molécula juega un papel importante en la producción de hidrógeno (**Tabla 8**). Esta aseveración se ilustra en la **Figura 45** donde al comparar al metanol, etanol y propanol, se tiene una mayor producción de hidrógeno conforme se tiene menor cadena de carbonos dentro de la molécula del agente de sacrificio.

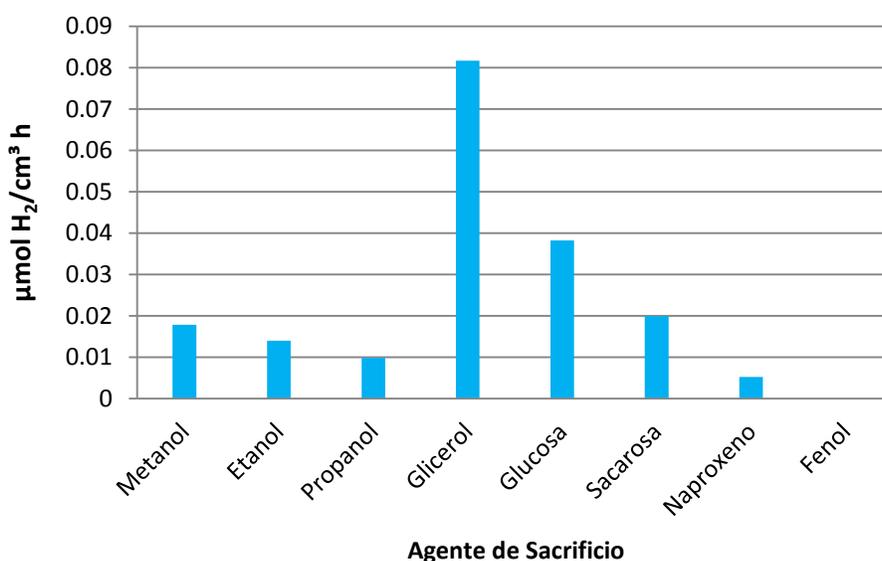


Figura 45 Velocidad de producción de hidrógeno para diversos agentes de sacrificio a 1500 ppm y $\text{pH}=7$.

El gráfico de la **Figura 45** muestra la velocidad de producción de hidrógeno, obtenida a partir de la degradación de cada uno de los compuestos analizados en esta sección y en la sección 5.3.

Se puede identificar que el uso de moléculas complejas tales como fenol y naproxeno que tienen dentro de su estructura anillos aromáticos, generan una baja o nula velocidad de producción de hidrógeno, esto debido a que pese a que puedan tener un grupo $R-O-H$, al remplazar la cadena R por un anillo aromático Ar , confiere a la molécula cierta estabilidad

que impide que el protón del enlace O-H sea sustraído y aprovechado para la producción de hidrógeno.

El glicerol presentó la mayor velocidad de producción de los compuestos analizados, inclusive, por más del doble de producción, lo cual presenta a esta molécula como un buen agente de sacrificio con la ventaja de poder utilizar un compuesto que representa un problema para la industria del biodiesel como se discutió en la sección “2.4.3- Contaminantes orgánicos como agentes de sacrificio”.

El uso del glicerol crudo proveniente del proceso de producción de biodiesel, utilizado para la producción fotocatalítica de hidrógeno podría aumentar la rentabilidad del proceso de biodiesel, disminuir gastos energéticos y mitigar los efectos contaminantes causados por la liberación del glicerol sin tratar (Vasileia 2009).

Es importante de esta forma, describir con mayor detalle las variables que afectan la reacción de producción fotocatalítica de hidrógeno con el uso de este compuesto; es por eso que se planteó un nuevo diseño central compuesto con 5 repeticiones en el punto central, dando un total de 13 experimentos y se incrementó el rango de concentración de 2500 a 4500 ppm. La **Tabla 19** muestra los valores codificados y naturales de la matriz experimental.

Tabla 19 Matriz experimental del diseño central compuesto con valores codificados y naturales de las pruebas de optimización para la degradación de glicerol y producción de hidrógeno mediante el proceso fotocatalítico heterogéneo con Pt/TiO₂.

Exp	Valores Codificados		Valores Naturales		Respuesta
	pH	Concentración inicial de glicerol (ppm)	pH	Concentración inicial de glicerol (ppm)	Producción de hidrógeno (μ mol/ cm ³)
1	0	0	7	3500	0.97
2	-1	1	4	4500	1.014
3	0	0	7	3500	0.95
4	1.41421	0	13	3500	0.91
5	0	-1.41421	7	2085	0.62
6	0	1.41421	7	4915	1.35
7	1	1	10	4500	1.24
8	1	-1	10	2500	0.74
9	0	0	7	3500	0.96
10	-1.41421	0	1	3500	0.83
11	0	0	7	3500	0.97
12	-1	-1	4	2500	0.74
13	0	0	7	3500	0.96

La **Figura 46** muestra el diagrama de Pareto del diseño experimental utilizando glicerol, una vez más se obtuvo que tanto la concentración como el pH son variables estadísticamente significativas para la respuesta, siendo la concentración la variable de mayor importancia y señalando que se obtiene una mayor producción con el uso de pH básico.

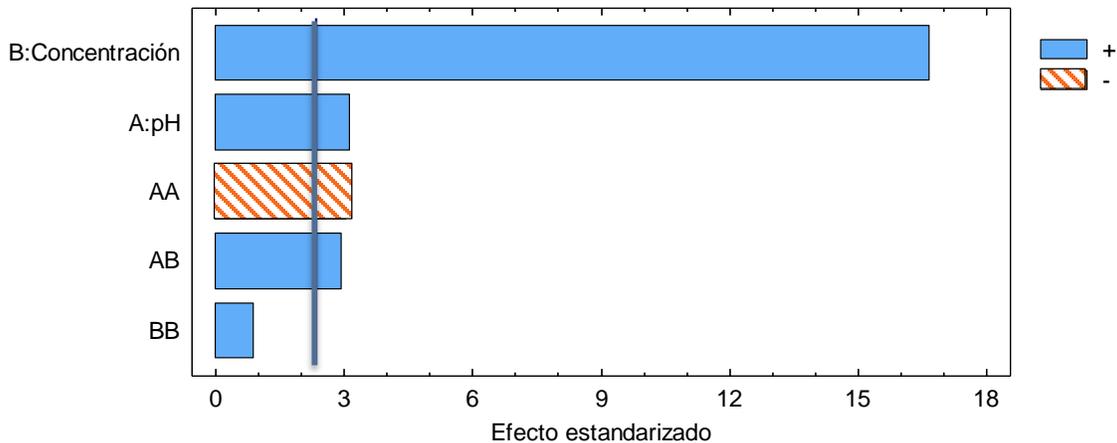


Figura 46 Gráfico de Pareto para el diseño central compuesto utilizando glicerol y Pt/TiO₂.

La superficie de respuesta del diseño experimental se presenta en la **Figura 47** en la que se muestra que la máxima producción de hidrógeno se obtiene a altas concentraciones y pH básico.

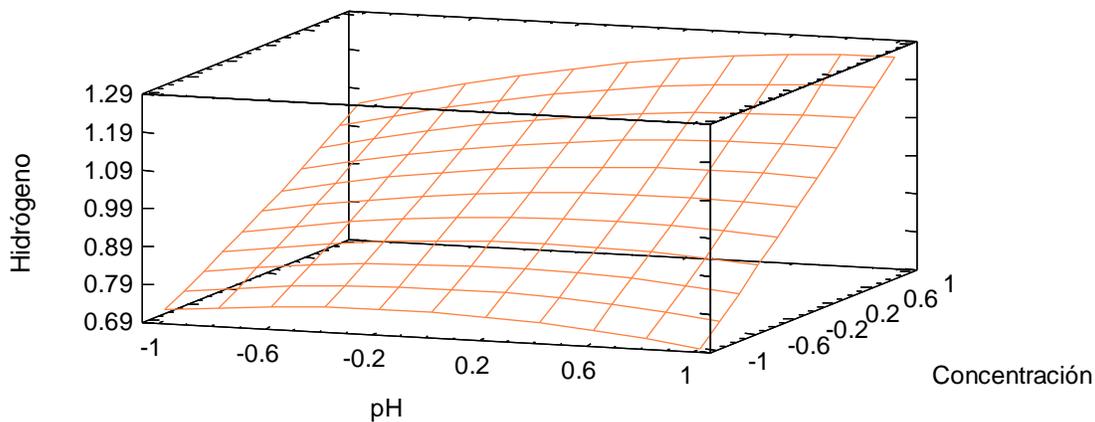


Figura 47 Superficie de respuesta estimada para la producción de hidrógeno a partir de la degradación de glicerol por el proceso fotocatalítico con Pt/TiO₂.

El análisis estadístico ANOVA determinó que la concentración es la variable de mayor importancia, esto se puede ilustrar en la **Figura 48** que muestra la producción de hidrógeno a lo largo de la reacción para distintas concentraciones de glicerol a pH neutro.

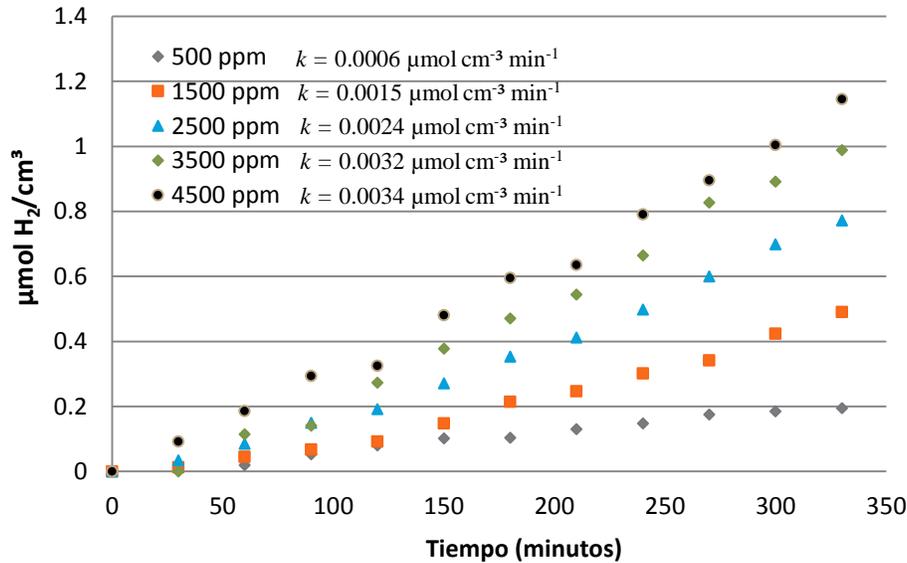


Figura 48 Comportamiento de la producción de hidrógeno obtenido a partir de la degradación fotocatalítica de soluciones de glicerol a pH 7 a diversas concentraciones iniciales.

Es evidente que un incremento de la concentración aumenta la velocidad de producción de hidrógeno, sin embargo, la diferencia en la velocidad de producción es más grande al incrementar la concentración en la región de bajas concentraciones respecto a la de altos contenidos debido a que en la región de bajas concentraciones se experimenta un control por transferencia de masa desde el seno del líquido hasta la superficie del semiconductor, al incrementar la concentración se presenta un comportamiento asintótico para esta variable como se observa en la **Figura 49**, en la que se representa la velocidad de producción de hidrógeno a diferentes concentraciones, desde 500 hasta una concentración de 16500 ppm.

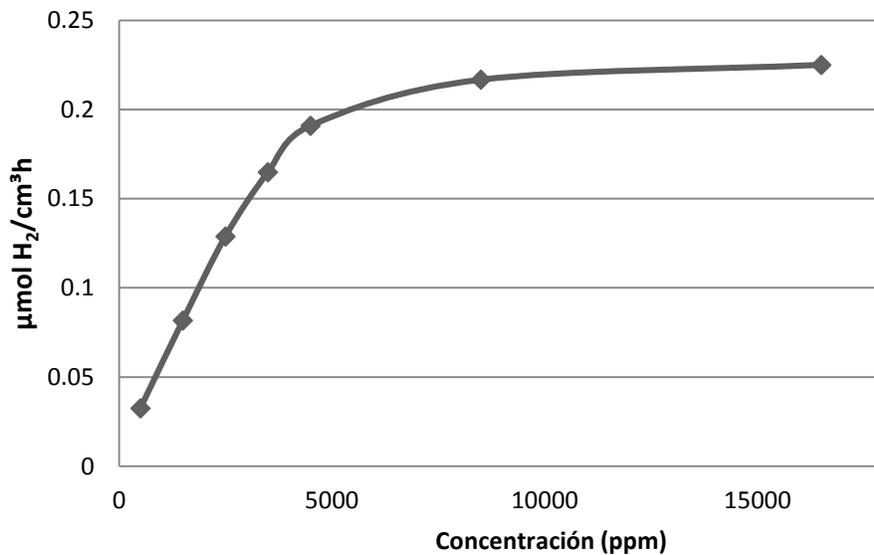


Figura 49 Gráfico de velocidad de producción de hidrógeno obtenida a partir de la degradación fotocatalítica con Pt/TiO₂ de soluciones de glicerol a diferentes concentraciones iniciales y pH= 7.

La **Figura 49** muestra que aunque el aumento de concentración del glicerol incrementa la producción de hidrógeno, a concentraciones mayores de 4500 ppm el incremento en la velocidad de producción es menor que el observado en la región de bajas concentraciones, y como resultado de esto se obtuvo un comportamiento asintótico. La concentración de 4500 ppm se puede utilizar para evaluar el efecto del pH inicial de la solución en la producción de hidrógeno como se analiza en la **Figura 50**.

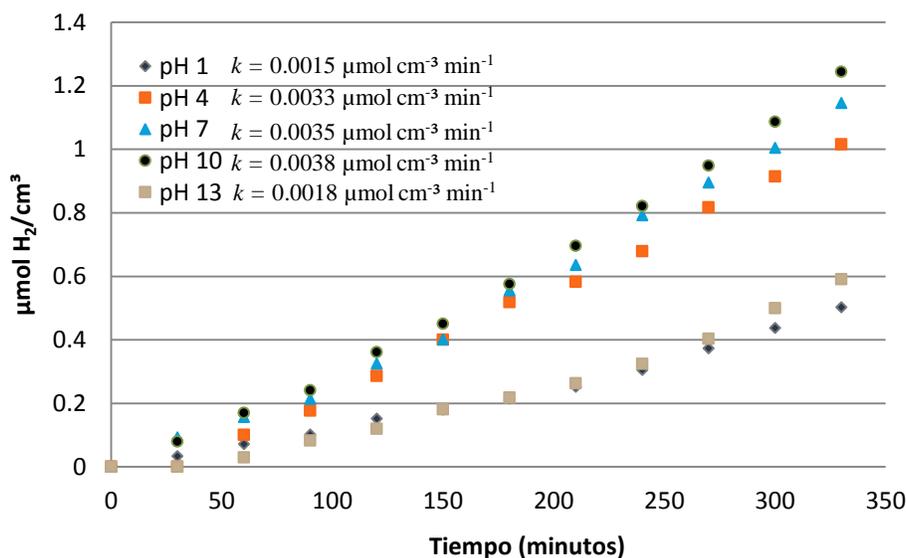


Figura 50 Comportamiento de la producción de hidrógeno a diversos valores de pH obtenida a partir de la degradación fotocatalítica con Pt/TiO₂ de una solución de glicerol de 4500 ppm.

El comportamiento de la producción de hidrógeno con la variación del pH presentado en la **Figura 50** muestra un descenso significativo en la actividad del fotocatalizador Pt/TiO₂ a valores extremos y alcanzando a pH 10 la máxima producción.

La **Figura 51** ilustra con mayor claridad la variación de la velocidad de producción de hidrógeno en función del valor de pH, y si bien es cierto que dentro del intervalo de 4 a 10 se obtienen resultados muy cercanos, el valor óptimo de operación para este parámetro es próximo a 10 para el sistema estudiado, donde se generó la mayor cantidad de hidrógeno en el espacio experimental analizado.

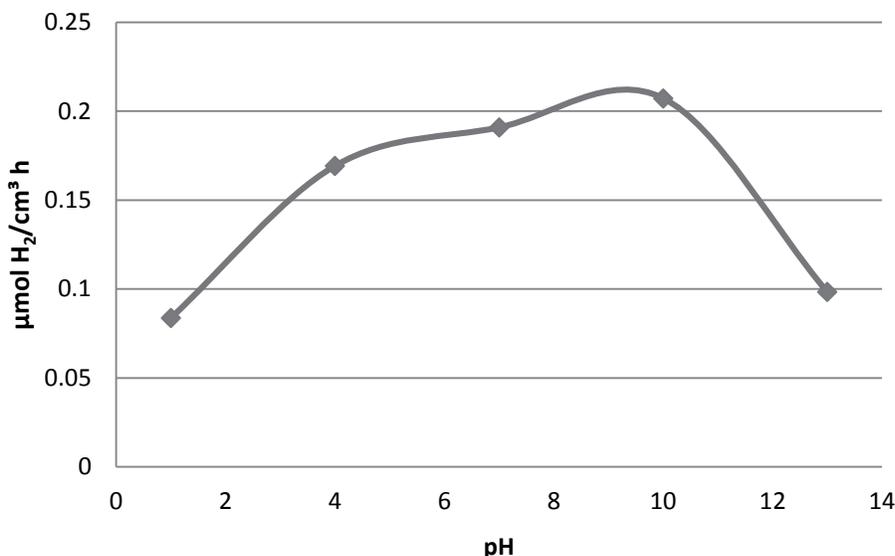


Figura 51 Velocidad de producción de hidrógeno a diversos pH obtenida a partir de la degradación fotocatalítica con Pt/TiO₂ de una solución de glicerol de 4500 ppm.

Otro aspecto relevante a analizar relacionado con el pH de la solución es que éste determina el mecanismo de reacción y, por lo tanto, los intermediarios generados en la reacción, la degradación del agente de sacrificio y su mineralización.

Un análisis de los intermediarios detectados durante la reacción con glicerol a una concentración de 4500 ppm se presenta en las **Figura 52, Figura 53, Figura 54, Figura 55, Figura 56, y Figura 57**, en las que se ilustra el comportamiento de los principales productos o compuestos gaseosos generados, esto indicará el papel que juega el pH en el mecanismo de reacción.

La **Figura 52** presenta el comportamiento de generación de CO₂ en la reacción para pH 4, 7 y 10. Las producciones de CO₂ alcanzadas en pH 4 y 7 son muy similares, mientras que a pH 10 aumenta la velocidad de producción de este gas debido a la gran degradación de glicerol que se obtuvo a estas condiciones, prediciendo además, la disminución en la generación de compuestos intermediarios.

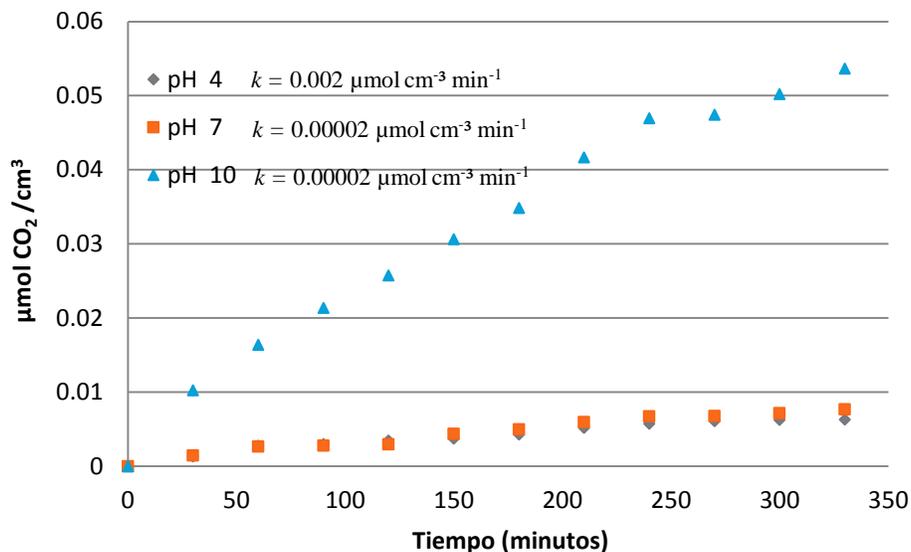


Figura 52 Generación de CO_2 obtenida a distintos valores de pH a partir de la degradación fotocatalítica con Pt/ TiO_2 de una solución de 4500ppm de glicerol.

La generación de metano para distintos valores de pH a una concentración inicial de 4500 ppm de glicerol se muestra en la **Figura 53** donde se aprecia un cambio en el tiempo inicial de generación según el pH de la solución, obteniendo un retraso en la generación de este subproducto al incrementar este parámetro, y siendo a pH básico las condiciones que menor producción tiene al finalizar la reacción.

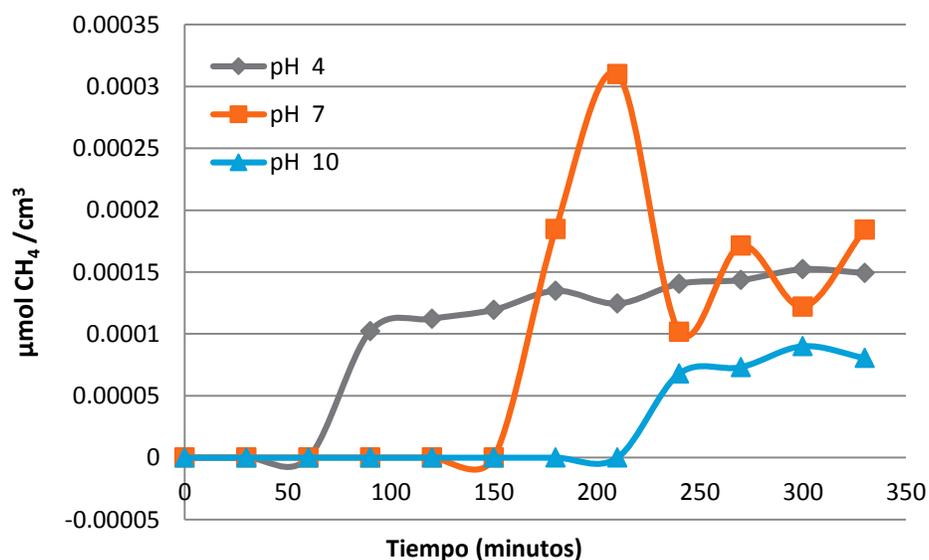


Figura 53 Generación de metano obtenida a distintos valores de pH a partir de la degradación fotocatalítica con Pt/ TiO_2 de una solución de 4500ppm de glicerol.

La **Figura 54** muestra la generación de formaldehído, siendo este subproducto el único que presenta mayor producción a pH básico; la estequiometría indica que su formación

promueve la generación de hidrógeno durante la reacción, sin embargo su velocidad de producción es muy baja para todos los casos.

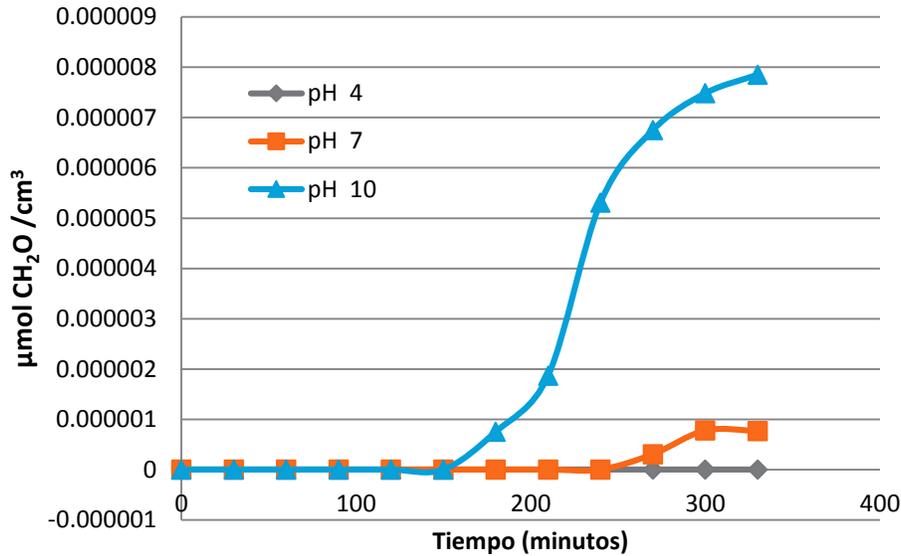


Figura 54 Generación de formaldehído obtenida a distintos pH a partir de la degradación fotocatalítica con Pt/TiO₂ de una solución de 4500ppm de glicerol.

Un comportamiento opuesto al anterior se presenta en la generación de etano mostrada en la **Figura 55** donde la mayor producción de este subproducto se alcanza a pH ácido, sin embargo su generación al igual que el formaldehído es muy poca en comparación con la formación de otros compuestos.

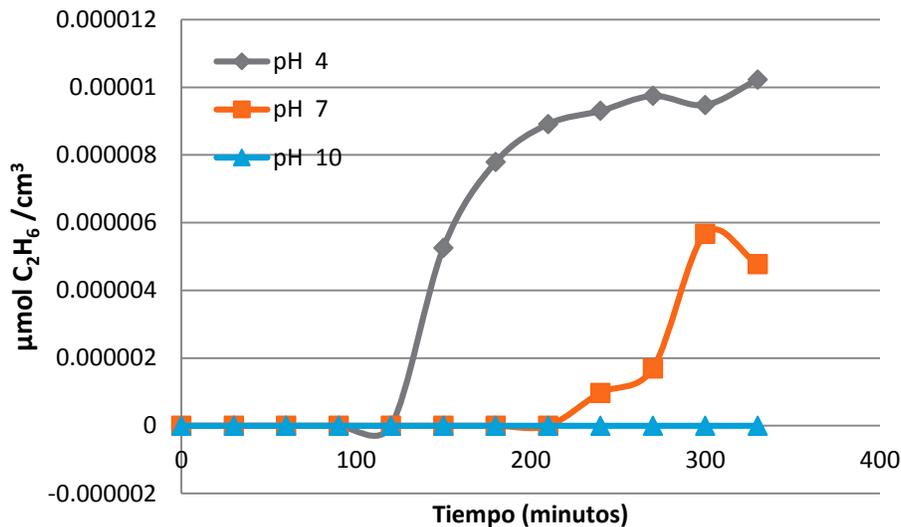


Figura 55 Generación de etano obtenida a distintos pH a partir de la degradación fotocatalítica con Pt/TiO₂ de una solución de 4500ppm de glicerol.

La **Figura 56** muestra la generación de acetaldehído encontrando que se produce para cualquier pH al inicio de la reacción, sin embargo, alcanza una producción menor a pH básico.

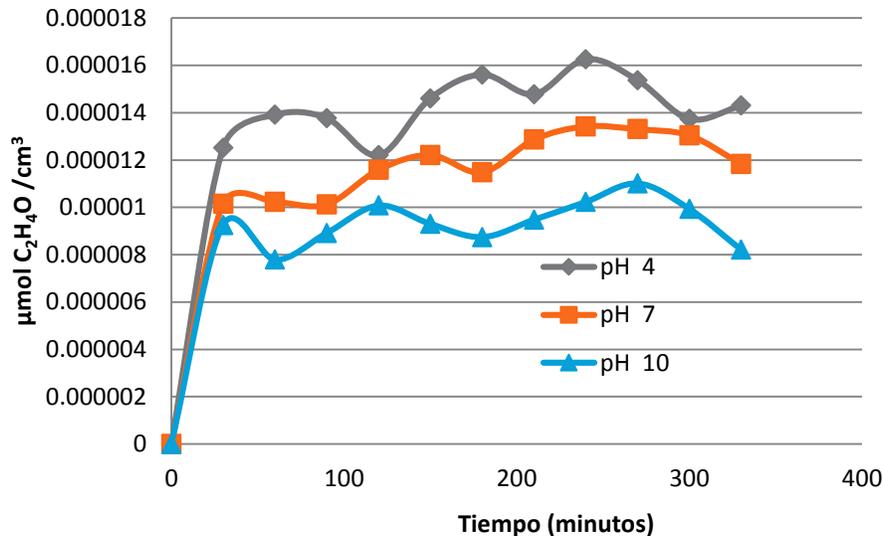


Figura 56 Generación de acetaldehído obtenida a distintos pH a partir de la degradación fotocatalítica con Pt/TiO₂ de una solución de 4500 ppm de glicerol.

Se cuantificó la generación de etanol a distintos pH (**Figura 57**) encontrando que al igual que otros intermediarios, presenta una menor producción de este compuesto a pH básico, además se detectó que la mayor producción de etanol en todos los casos se presentó dentro de las primeras horas de reacción para después consumirse.

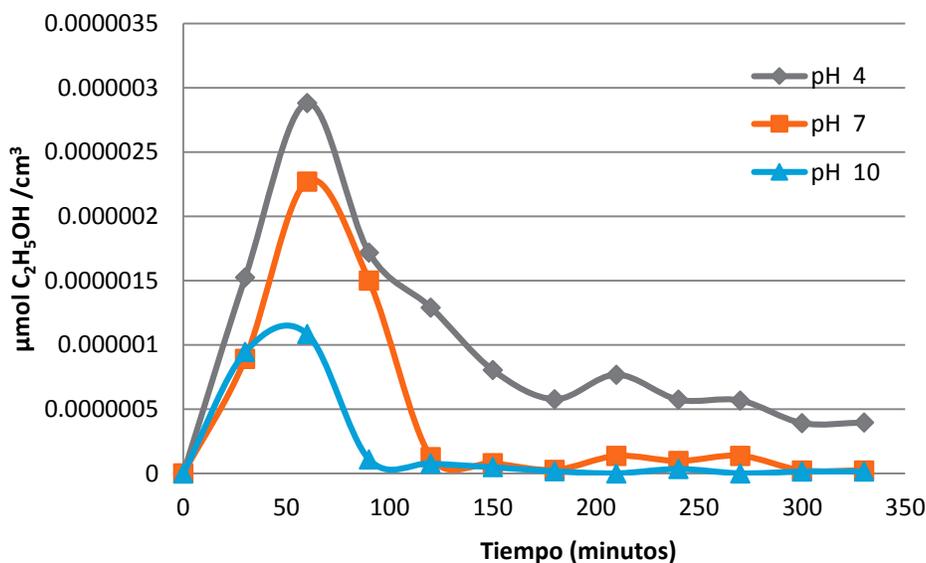


Figura 57 Generación de etanol obtenida a distintos valores de pH a partir de la degradación fotocatalítica con Pt/TiO₂ de una solución de 4500 ppm de glicerol.

El carbono orgánico total también fue analizado durante la reacción (**Figura 58**) obteniendo que efectivamente a pH 10 se presenta una mayor mineralización de los compuestos dentro de la reacción, como ya se había previsto al observar la variación de la generación de intermediarios en función del valor de pH.

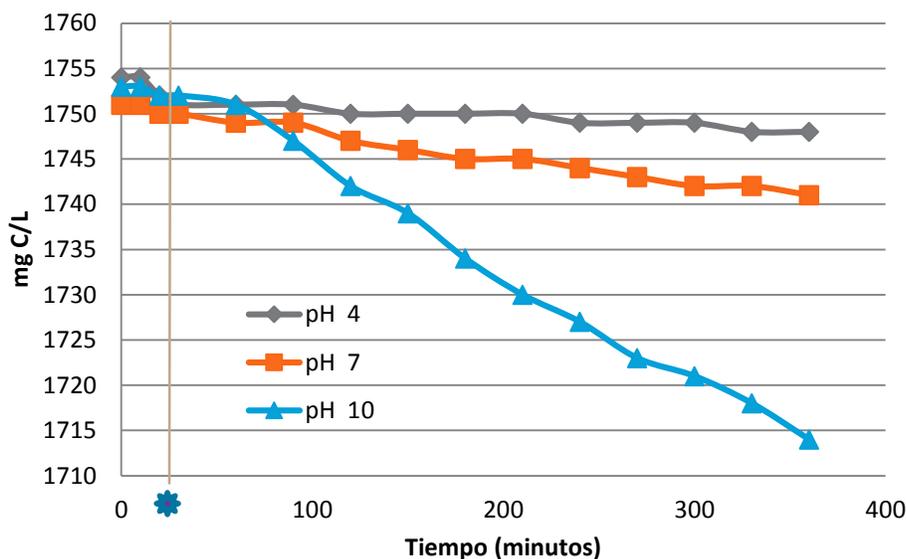
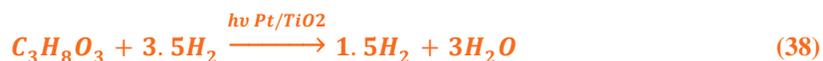
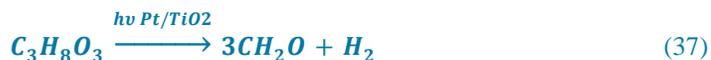


Figura 58 Seguimiento del carbono orgánico total para la reacción de degradación fotocatalítica con Pt/TiO₂ de una solución de 4500 ppm de glicerol y diferentes valores de pH.

El incremento de los iones –OH en la solución no sólo permitió aumentar el rendimiento de la reacción al lograr una mayor producción de hidrógeno, sino también incrementar el porcentaje de mineralización obtenida debido a la mayor generación de radicales hidroxilo encargados de degradar al agente de sacrificio y sus intermediarios, minimizando la generación de estos últimos y aumentando la conversión directa del glicerol a CO₂ e hidrógeno. Las ecuaciones de reacción 35-40 se presentan a continuación basadas en la literatura y los productos detectados (Ishiyama 2013).



La estequiometría de reacción de la **Ecuación 35** y **Ecuación 37** permiten la formación de hidrógeno mientras que las **Ecuaciones 36, 38, 39 y 40** lo consumen y son estas últimas las que se dan con mayor incidencia en pH 4, mientras que al utilizar pH básico en la solución el mecanismo de reacción global se realiza a través de la **Ecuación 1 y 3**.

El pH neutro no logra tener un comportamiento ampliamente definido debido a que compiten diferentes mecanismos limitando la producción de hidrógeno y alcanzando una velocidad de producción de hidrógeno semejante a la alcanzada por el pH ácido y formación de intermediarios y subproductos de ambos mecanismos.

Las pruebas experimentales, el análisis de intermediarios, de subproductos, la generación de hidrógeno y la revisión de la información publicada (Ishiyama 2013) han derivado en un mecanismo de reacción propuesto en la **Figura 59** que fue realizado con el uso del software *ACD/ChemSketch* versión de evaluación.

El mecanismo general presentado en la **Figura 59** se divide en dos vertientes posibles derivadas del uso de diferentes pH de la solución, mientras que el mecanismo de mayor incidencia a pH 4 se ilustra de color naranja, el seguido a pH 10 se muestra en color azul.

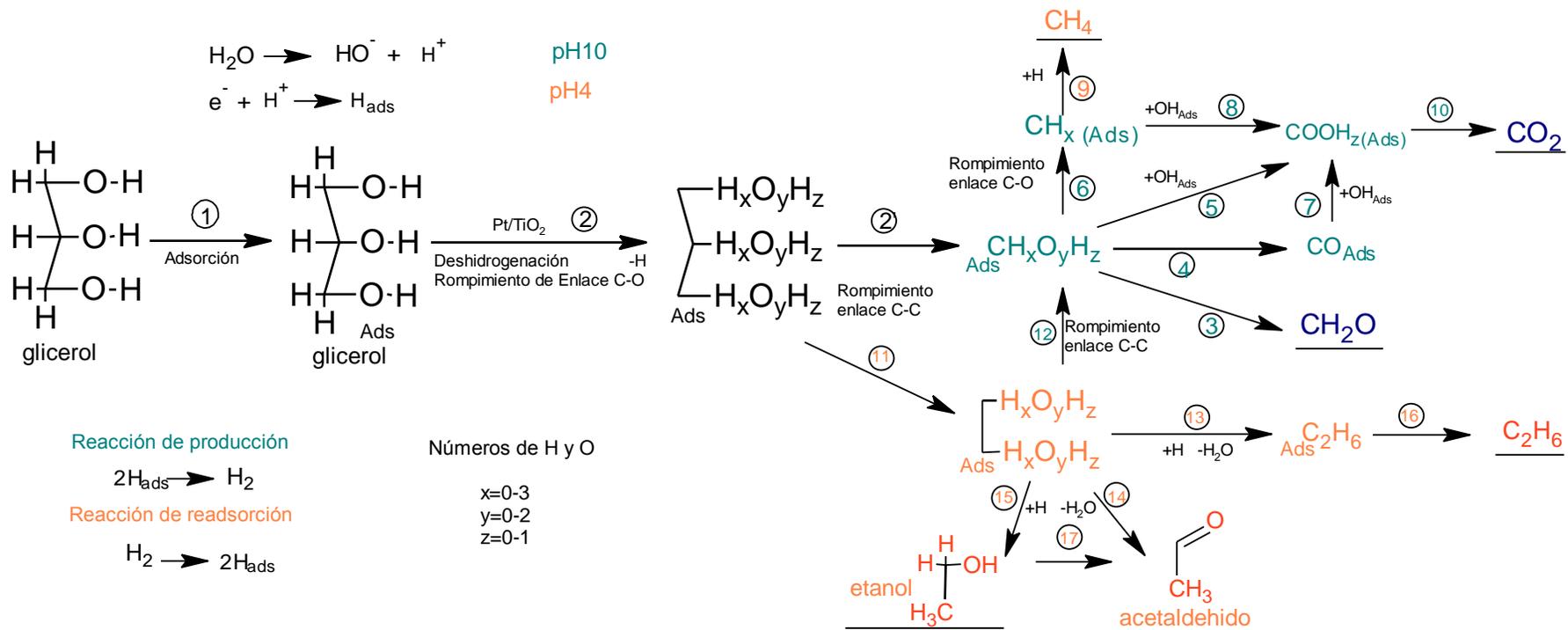


Figura 59 Mecanismo de degradación fotocatalítica con Pt/TiO₂ de glicerol con producción de hidrógeno.

5.5.- Pruebas de fotocatalisis heterogénea con escoria metalúrgica reducida

Se realizaron experimentos con escoria proveniente de un horno de arco eléctrico de la industria metalúrgica, su caracterización se presentó en la **Tabla 2** y sección “5.1.- Caracterización” y se determinó la concentración óptima de acuerdo a cada granulometría en la sección “5.2.3.- Balance de radiación”.

Ante los resultados negativos en la sección “5.3.- Pruebas exploratorias” donde no se obtuvo producción alguna de hidrógeno debido a que carecía de especies metálicas que retuvieran al electrón fotogenerado, se determinó reducir las escorias metalúrgicas a 400 °C (Asharaf 2004) en atmósfera de hidrógeno a un flujo de 1 cm³/seg por un periodo de 3 horas para cada granulometría.

El material resultante de dicha reducción se probó como fotocatalizador en el reactor Photo-CREC-Water-II con el uso de etanol a 2% v/v sin ajuste del pH durante 6 horas de reacción. Los resultados de la producción de hidrógeno a dichas condiciones para diversas granulometrías se muestra en la **Figura 60** en donde cada granulometría se expresa como tamaño promedio de partícula.

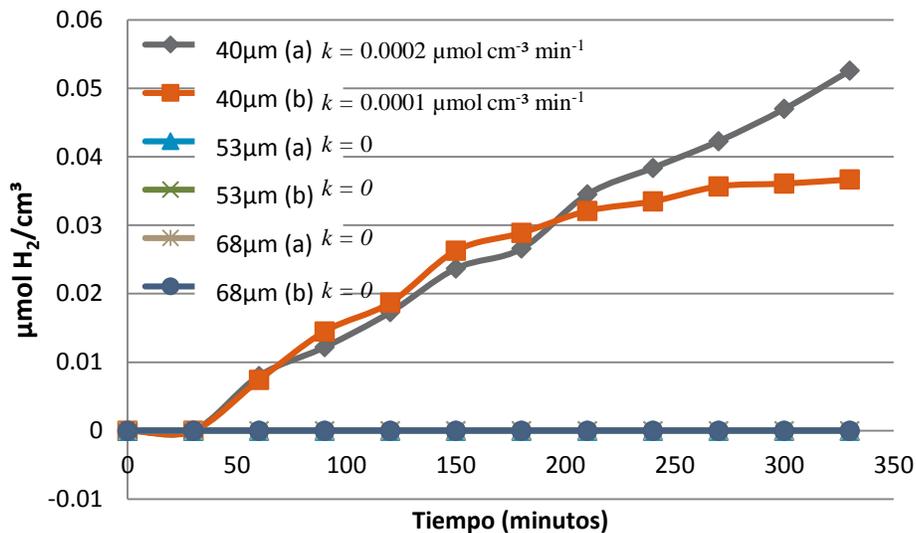


Figura 60 Producción de hidrógeno utilizando una solución de etanol a 2% v/v y escoria reducida a 400°C con diversas granulometrías.

Los resultados obtenidos para las tres granulometrías evaluadas con una réplica experimental para cada una reflejaron que solamente la menor granulometría presentó producción de hidrógeno, esto debido a que al paso del tiempo las granulometrías de mayor tamaño se depositan en distintos puntos del reactor como resultado de su gran densidad, disminuyendo su actividad fotocatalítica debido a que éstas ya no tienen interacción con los fotones irradiados por la lámpara.

Dado lo anterior se determinó utilizar la menor granulometría para las siguientes pruebas experimentales donde se exploró la concentración del agente de sacrificio en el mismo rango que el estudiado para el catalizador Pt/TiO₂ utilizando de igual manera al glicerol debido a la conveniencia en su empleo en este proceso discutido en la sección “2.4.3- Contaminantes orgánicos como agentes de sacrificio”, así mismo se estudió el pH de la solución, entre 7 y 13 dado que la escoria presenta lixiviación a pH ácido, y la temperatura de reducción que se varió alrededor de la primera aproximación de 200 a 600°C durante el mismo tiempo y flujo del gas reductor.

Se siguió un diseño central compuesto para las 3 variables evaluadas con 5 repeticiones en el punto central con un total de 19 experimentos. Los valores codificados y naturales de la matriz experimental se presentan en la **Tabla 20**.

Tabla 20 Matriz experimental con valores codificados y naturales de las variables evaluadas en las pruebas de degradación fotocatalítica una solución de glicerol y escoria de 65 μm reducida a 400°C.

Exp	Valores codificados			Valores naturales			Producción de hidrógeno ($\mu\text{mol}/\text{cm}^3$)
	pH	Concentración	T Reducción	pH	Concentración (ppm)	T. Reducción (°C)	
1	-1.6818	0	0	2	3500	400	0
2	-1	1	-1	7	4500	200	0
3	0	0	0	10	3500	400	0
4	1	1	1	13	4500	600	0
5	0	0	1.68179	10	3500	736	0
6	1	0	0	13	3500	400	0
7	0	-1.68179	0	10	1818	400	0.011
8	0	1.68179	0	10	5181	400	0.173
9	0	0	0	10	3500	400	0
10	1	-1	-1	13	2500	200	0
11	1	-1	1	13	2500	600	0
12	0	0	0	10	3500	400	0.084
13	-1	1	1	7	4500	600	0
14	1	1	-1	13	4500	200	0
15	-1	-1	-1	7	2500	200	0
16	0	0	0	10	3500	400	0.051
17	0	0	-1.68179	10	3500	64	0
18	-1	-1	1	7	2500	600	0
19	0	0	0	10	3500	400	0.09

El valor codificado de 1.68179 de pH no es posible evaluarlo debido a que sale de la escala de pH.

En general, pocas pruebas de este diseño experimental obtuvieron producción de hidrógeno resaltando el hecho que sólo aquellas con temperatura de reducción de 400 °C presentaron actividad.

La temperatura de reducción es fundamental ya que al incrementarla hasta un punto tal en el que se tendría ausencia de semiconductores y aglomeraciones de los metales presentes, imposibilitando a estas condiciones la generación del par de cargas necesario para la fotoreacción. Por otra parte, una temperatura baja no producirá cambio alguno en la estructura, obteniendo un catalizador propenso a una alta tasa de recombinación de cargas debida a la ausencia de especies metálicas en su estructura que puedan ser empleadas como agentes antena.

Las pruebas experimentales efectuadas además de presentar escasos resultados con producción de hidrógeno, tuvieron baja o nula reproducibilidad por lo que el diagrama de Pareto presentado en la **Figura 61** determina que ningún efecto es estadísticamente significativo.

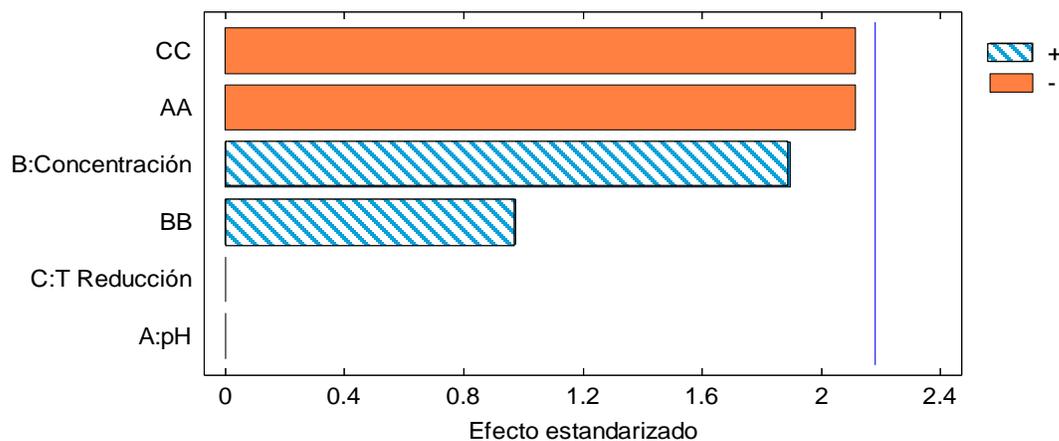


Figura 61 Gráfico de Pareto de los resultados del diseño central compuesto obtenidos utilizando glicerol y escoria metalúrgica.

A pesar de los escasos resultados, se pudo determinar la tendencia de lo obtenido y que se ilustra en la **Figura 62**, concluyendo que la temperatura de reducción de 400 °C y un pH de 10 son las mejores condiciones que promueven la reacción. En esa figura también se observa que el incremento de concentración del agente de sacrificio favorece el aumento de la velocidad de producción de hidrógeno.

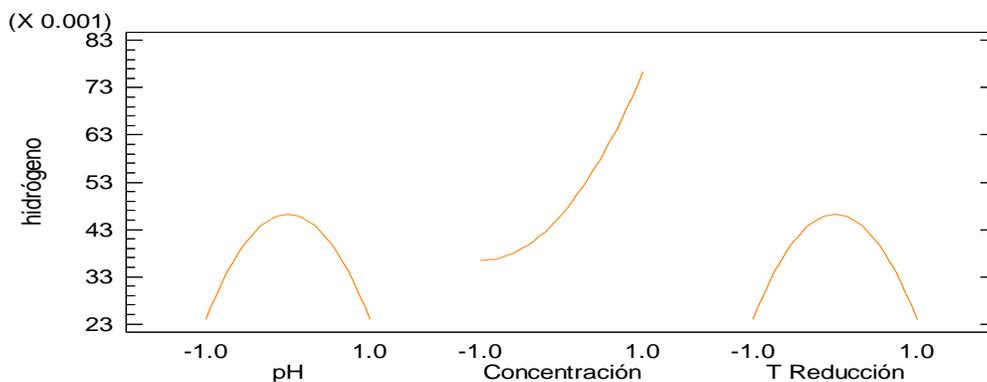


Figura 62 Gráfico de los principales efectos en la producción de hidrógeno utilizando glicerol y escoria metalúrgica.

Dado que las primeras pruebas con etanol presentaron una mayor reproducibilidad que los resultados obtenidos con glicerol se decidió realizar 5 réplicas de cada compuesto a concentración de 3500 ppm y pH 10, considerando estas condiciones como las más propicias para la producción de hidrógeno. Lo anterior pretende descartar la idea de que la baja reproducibilidad del diseño experimental planteado se debe al agente de sacrificio seleccionado.

Los resultados experimentales de estas pruebas comparativas entre ambos compuestos se presentan en la **Figura 63** señalando con la letra G las pruebas realizadas con glicerol y con la letra E las realizadas con etanol.

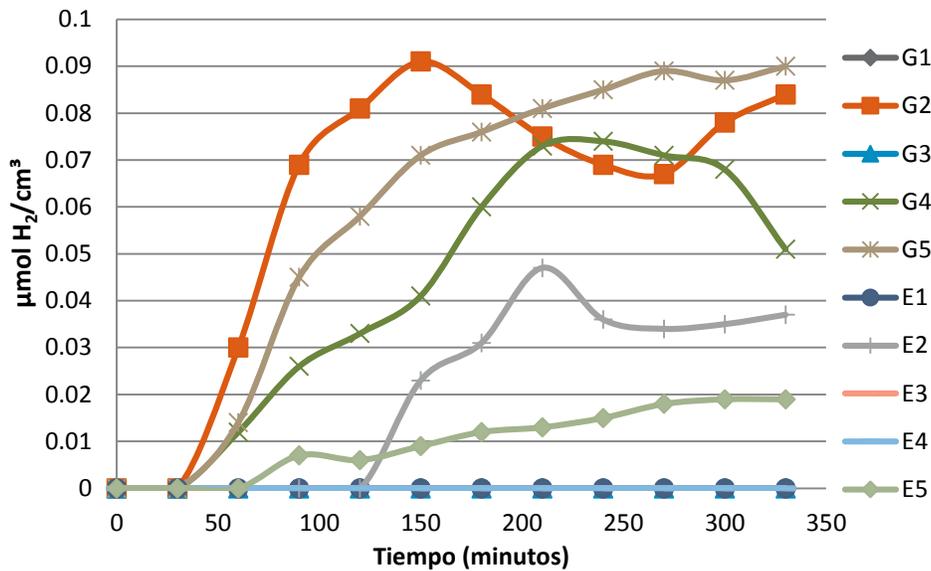


Figura 63 Gráfico comparativo de la producción de hidrógeno obtenida a partir de la degradación fotocatalítica de soluciones de etanol y glicerol a 3500 ppm a pH 10 utilizando escoria metalúrgica reducida a 400°C.

Las pruebas realizadas comprobaron la poca reproducibilidad de la producción fotocatalítica de hidrógeno con el uso de escoria metalúrgica a las condiciones de reducción estudiadas utilizando ambos agentes de sacrificio. En algunos casos presenta un descenso en la concentración de hidrógeno detectado lo cual solo representa la posibilidad de una readsorción en la superficie del catalizador para su posterior consumo al formar especies intermediarias.

Otro aspecto de interés que muestra la **Figura 63** es que el glicerol presenta una mayor velocidad de producción que el etanol para los casos que reportaron generación de hidrógeno, lo cual confirma los resultados obtenidos en la **Figura 45** y presumiblemente los haría extensivos en el caso de otros fotocatalizadores.

La falta de reproducibilidad en las pruebas fotocatalíticas con la escoria metalúrgica se debe principalmente a la falta de homogeneidad en su composición ya que este material es una combinación de óxidos, de fundentes, de carga metálica, de ceniza y de revestimiento del horno (SEMARNAT-CANACERO. 2004), que si bien en sus componentes principales

conserva proporciones similares entre distintas muestras, contiene gran cantidad de especies en pequeñas concentraciones.

El principal inconveniente de tener heterogeneidad en un catalizador es que las pequeñas cantidades de un compuesto en la estructura de éste puede aumentar, disminuir o evitar la producción de hidrógeno, al tener una gran cantidad de compuestos en esta estructura no se puede tener la seguridad a qué especie se debe un determinado efecto.

Un claro ejemplo de lo anterior es la presencia de pequeños porcentajes de platino en la estructura de la titania, que por sí sola no es capaz de promover la reacción de producción de hidrógeno, pero al dopar al catalizador con pequeñas cantidades de platino (1%), éste hace posible la generación de este combustible, sin embargo, si este porcentaje aumenta disminuye la velocidad de producción, al igual que si este porcentaje disminuye. Las pequeñas variaciones en el dopaje de catalizadores son responsables de su actividad.

La **Figura 64** representa la estructura molecular de una monocelda de la hematita, el Fe_2O_3 o hematita, es el compuesto que presenta el mayor porcentaje en la composición de la escoria metalúrgica. Este semiconductor, como se discutió en la sección “2.2.2.- Nuevos semiconductores”, presenta actividad fotocatalítica en presencia inclusive del espectro de luz visible, sin embargo, es susceptible a sufrir una auto-oxidación por la acumulación de huecos fotogenerados, por lo que es necesaria la presencia de especies metálicas que proporcionen estabilidad al fotocatalizador.

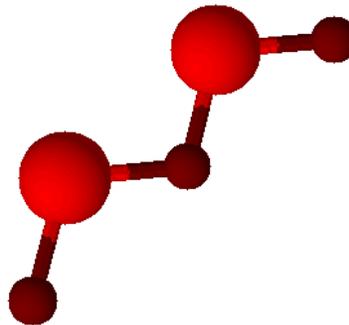


Figura 64 Representación tridimensional de la molécula de la hematita.

La inclusión de especies conocidas a la estructura de la hematita puede conferirle ciertas propiedades: aumentar su área superficial, retener cargas y donarlas selectivamente, disminuir la brecha energética y con ello aumentar la actividad fotocatalítica; sin embargo, algunas otras especies pueden disminuir su actividad, consumiendo espacios activos, aumentando la brecha energética del catalizador, acelerando la recombinación de cargas o limitando la interacción entre el catalizador, los compuestos orgánicos y la luz.

Al aumentar la concentración de especies en el semiconductor, éstas juegan un papel de mayor importancia en la actividad de manera positiva o negativa, y cuando se trata de más de una especie en la estructura del catalizador, su composición es variable o se desconoce, no será posible establecer en este caso un mecanismo de reacción puesto que la incertidumbre de la reacción proviene de la identidad de cada muestra empleada de fotocatalizador.

La **Figura 65** realizada con el software *ACD/ChemSketch* pretende ilustrar la presencia de sólo dos componentes adicionales a la estructura de la escoria (magnesia y cal viva) que constituyen junto con la hematita los principales componentes de este material, como se describe en la **Tabla 2**. Lo anterior solamente para facilitar la visualización del acomodo molecular, dado que se conocen al menos 6 óxidos más presentes en la composición de la escoria y cabe la posibilidad de especies metálicas desconocidas en pequeñas concentraciones.

La distribución de los óxidos metálicos en la red cristalina es un factor de importancia en la actividad del catalizador y dado que la escoria metalúrgica es una mezcla de compuestos de diferentes etapas de un proceso, su distribución no es homogénea, como tampoco lo es su composición.

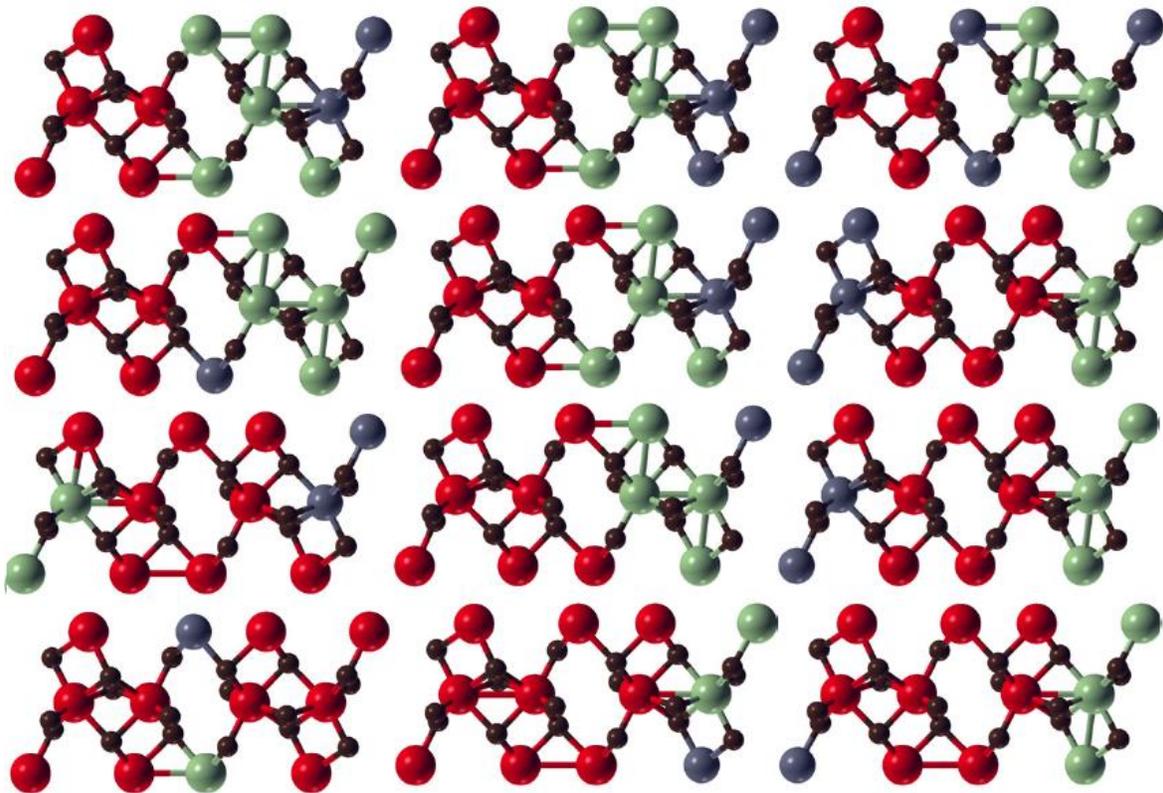


Figura 65 Representación de la múltiple composición de la escoria metalúrgica.

De acuerdo con lo anterior, la principal razón de la falta de reproducibilidad en las pruebas experimentales es precisamente que no se trata de un material completamente homogéneo, sin embargo, ha demostrado actividad y sería importante evaluar la comparación de las pruebas que resultaron positivas con los resultados obtenidos para el catalizador Pt/TiO_2 , dicha comparación se efectúa en la **Figura 66**, donde se presenta la producción de hidrógeno obtenido con el uso de ambos catalizadores, el empleo de glicerol a 3500 ppm y pH de solución de 10.

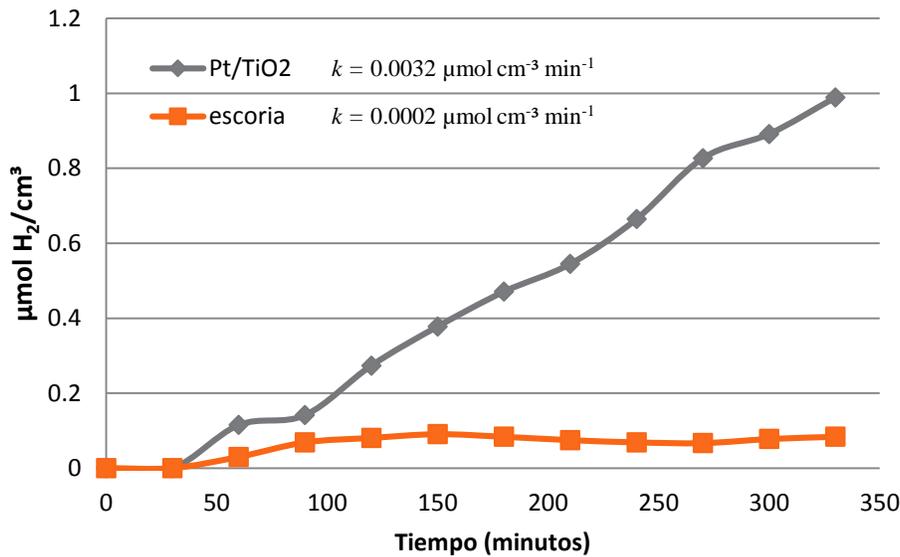


Figura 66 Gráfico comparativo de la producción de hidrógeno con el uso de glicerol a 3500 ppm, pH 10 y dos fotocatalizadores.

La actividad presentada por el fotocatalizador Pt/TiO₂ fue superior a la mostrada por la escoria metalúrgica con 10 veces más producción de hidrógeno, una tendencia lineal sin encontrar descenso en la velocidad de producción y estabilidad del catalizador para todo el tiempo de reacción, sin embargo, la actividad mostrada por la escoria metalúrgica es similar a la publicada en la literatura (Escobedo 2013).

En las pruebas realizadas en este estudio, la escoria metalúrgica no presentó gran actividad fotocatalítica, estabilidad y falta de reproducibilidad, aunque no se descarta la posibilidad de mejorar a este fotocatalizador mediante un pretratamiento, principalmente un mayor estudio de la etapa de reducción y separación de algunas especies indeseables; sin embargo, es necesario conocer el efecto en la actividad de la escoria de cada uno de sus componentes, sus interacciones y diseñar una técnica que logre separar los compuestos que disminuyen la producción de hidrógeno.

De ser posible lo anterior, se deberá pensar de igual manera en realizar un estudio económico del costo del proceso de producción de hidrógeno ya que la viabilidad costo-beneficio se podría ver comprometido al someter a la escoria metalúrgica a procesos de acondicionamiento y depuración para incrementar su actividad.

5.6.- Eficiencias cuánticas

El reciente interés en la investigación fotocatalítica para la producción de hidrógeno ha repercutido en un gran inconveniente para la publicación de dichos resultados: las tasas de producción de hidrógeno son obtenidos con diferentes catalizadores, diferentes fuentes de excitación con amplia gama de intensidades y longitudes de onda, distinta superficie activa, varias geometrías del reactor, etc (Languer 2013). Esto dificulta la comparación

cuantitativa entre los catalizadores y sistemas de reacción, es por esto que es necesario el uso de un parámetro que sea capaz de considerar intrínsecamente las condiciones de reacción con la producción obtenida.

La eficiencia cuántica, rendimiento cuántico o Quantum Yield (QY) en inglés, es un parámetro que permite: I) comparar la actividad de diferentes catalizadores para la misma reacción II) estimar la viabilidad de diferentes reacciones y III) comparar los resultados obtenidos en diferentes reactores.

La definición de la eficiencia cuántica (ϕ) para la producción de hidrógeno se define como la proporción de moléculas $H\bullet$ producidas para el número de fotones absorbidos por el catalizador, de esta forma y al medir la absorción de radiación del catalizador dentro del sistema de reacción, es posible reportar un resultado que permita realizar una comparación real a distintas variaciones del sistema de reacción (Lasa 2004).

$$\phi = \frac{\text{número de moléculas } H\bullet \text{ producidas}}{\text{número de fotones absorbidos}} \quad (41)$$

La ecuación anterior se puede relacionar con el balance macroscópico de radiación efectuado en la sección 5.2.3.- Balance de radiación y expresar de manera porcentual como lo indica la ecuación 34.

$$\% \phi = \frac{\frac{dH\bullet}{dt}}{P_a} \times 100 \quad (42)$$

Donde $\frac{dH\bullet}{dt}$ es el número de radicales libres $H\bullet$ producidas en un determinado tiempo de reacción, para ello se utiliza los datos experimentales recabados en las secciones anteriores considerando que para obtener este número de moléculas de $H\bullet$ producidas se deberá restar a cada punto experimental el valor del punto inmediato anterior y dividirlo entre 30 minutos que es el lapso de tiempo entre cada punto, esto se realiza debido a que se trata de una producción acumulada.

Finalmente se deberá multiplicar el valor obtenido por 2, considerando que una molécula de hidrógeno es formado a través de la interacción de dos radicales $H\bullet$ producidos y multiplicar este valor, que está dado en concentración, por el volumen de la cámara de gas, que para el reactor Photo-CREC-Water-II es de 5716 cm^3 .

El término P_a de la ecuación 34, como ya se mencionó en la sección 5.2.3, se obtiene del balance macroscópico de radiación, los valores de P_a para cada semiconductor en su valor de concentración óptima se resumen en la **Tabla 21** y fueron calculados de la misma manera que se obtuvieron en la **Tabla 15**, los valores de la escoria con menor granulometría y el catalizador Pt/TiO₂ aparecen marcados ya que son los que fueron empleados en la fase experimental.

Tabla 21 Valores de P_a para cada semiconductor analizado en su valor óptimo de concentración.

Símbolo	Granulometría de escoria (mm)				Pt/TiO ₂ 1%	
	0.105-0.074	0.074-0.063	0.063-0.044	0.044-0.037		
Velocidad de absorción de fotones (Einsteins/seg)	P_a	1.706×10^{-6}	2.568×10^{-6}	3.23×10^{-6}	3.528×10^{-6}	6.021×10^{-6}

Con estos datos y los adquiridos en las secciones anteriores se obtuvo la eficiencia cuántica para los 4 factores más importantes estudiados (agente de sacrificio, concentración del agente de sacrificio, pH y fotocatalizador utilizado).

5.6.1.- Agente de sacrificio

La **Figura 67** muestra la eficiencia cuántica total para la producción de hidrógeno de los agentes de sacrificio analizados en la **Figura 44**.

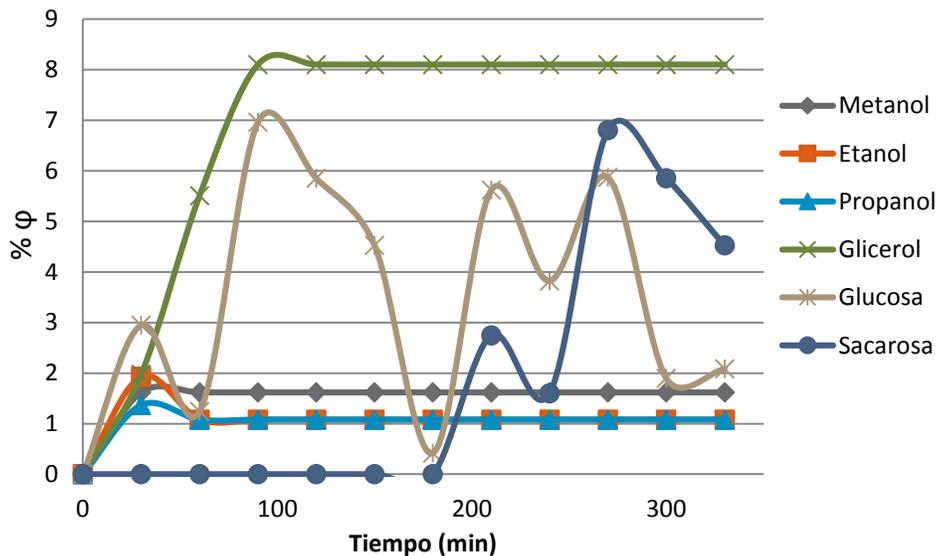


Figura 67 Eficiencia cuántica total para la producción de hidrógeno obtenida a partir de la degradación fotocatalítica de diversos agentes de sacrificio o compuestos orgánicos a 1500 ppm.

El comportamiento de la eficiencia cuántica mostrada por los alcoholes en la **Figura 67** presenta un incremento en los primeros 30 minutos para después permanecer en el mismo intervalo de valores, esto debido a que al alcanzar cierto equilibrio dentro de los primeros minutos, la reacción se lleva a cabo con la misma velocidad de reacción durante las 5 horas restantes para el uso de alcoholes, mientras que con el uso de azúcares existen grandes

fluctuaciones en la velocidad de producción de hidrógeno debidas a la formación de intermediarios afectando de esta manera la eficiencia cuántica.

La mayor eficiencia cuántica se obtiene con el uso de glicerol como agente de sacrificio alcanzando alrededor de 8% de eficiencia cuántica para esa concentración, lo cual representa un valor muy cercano a la eficiencia reportada en la literatura con el mismo catalizador utilizando otros agentes de sacrificio a mayor concentración (Escobedo 2013).

5.6.2.- Concentración del agente de sacrificio

Las eficiencias cuánticas totales de la producción de hidrógeno con el uso del glicerol a diversas concentraciones se muestran en la **Figura 68**.

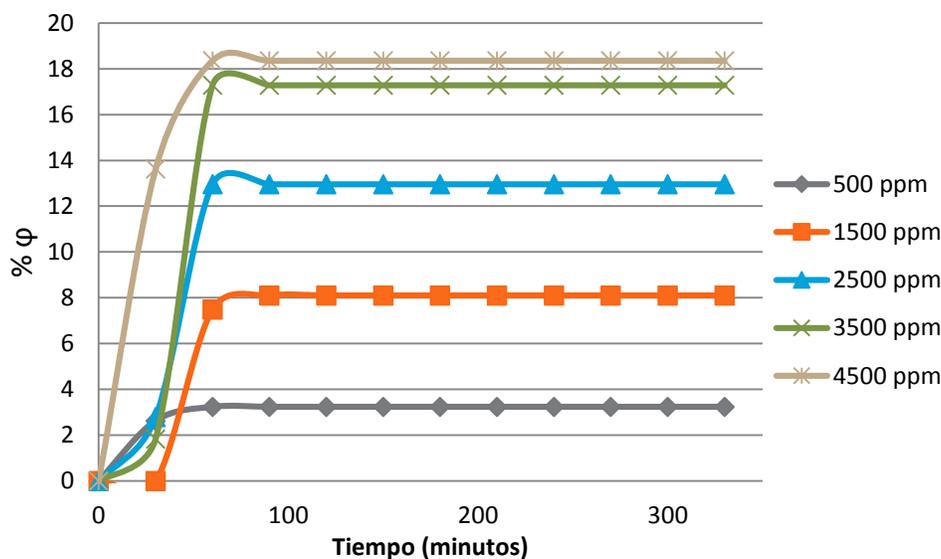


Figura 68 Eficiencia cuántica para la producción de hidrógeno obtenida a partir de la degradación fotocatalítica del glicerol a pH 7 a diversas concentraciones iniciales.

El comportamiento de la eficiencia cuántica para todas las concentraciones es muy similar, difiriendo entre sí por el porcentaje de eficiencia cuántica alcanzado, siendo éste, dependiente de la velocidad de producción, es por esto que la diferencia de $\% \phi$ para las 2 mayores concentraciones no es muy distinto uno del otro, debido a que la velocidad de producción de hidrógeno a estas concentraciones comienza a mostrar un comportamiento asintótico como se discutió en la **Figura 49**.

La mayor eficiencia cuántica se obtuvo a la mayor concentración, alcanzando un 18 % ϕ , lo cual supera el valor reportado por Escobedo (4% ϕ) a partir de la degradación fotocatalítica de una solución de etanol a 2 % v/v (Escobedo 2013).

5.6.3.- pH de la solución

El efecto de la variación del pH sobre la eficiencia cuántica para la producción de hidrógeno se ilustra en la **Figura 69**.

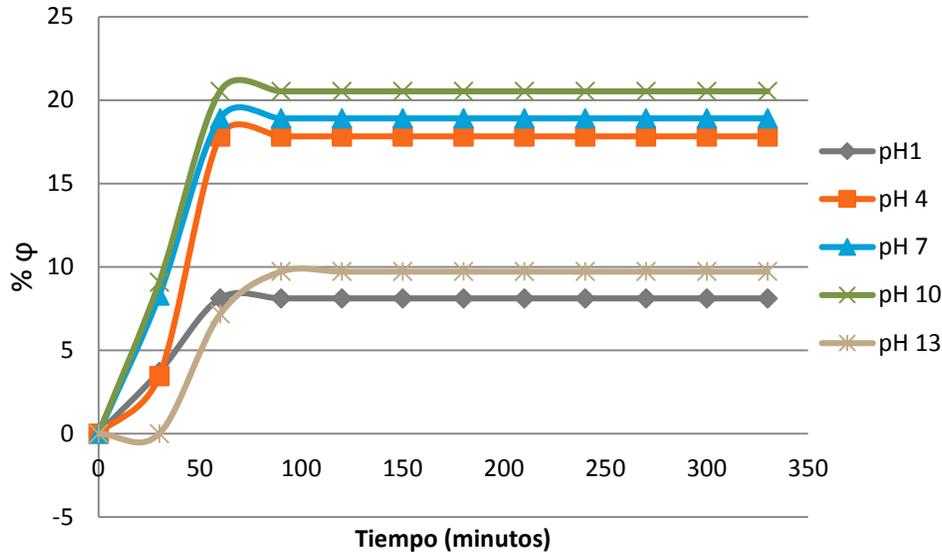


Figura 69 Eficiencia cuántica para la producción de hidrógeno obtenida a diversos pH a partir de la degradación fotocatalítica de una solución de glicerol a una concentración inicial de 4500 ppm.

Los valores extremos de pH presentan un descenso considerable en la eficiencia cuántica que alcanza porcentajes similares en el rango de 4 a 10, obteniendo el máximo en pH 10 de 20.5 % ϕ .

5.6.4.- Tipo de fotocatalizador

La comparación de la eficiencia cuántica total para la producción de hidrógeno con el uso de escoria metalúrgica reducida a 400°C y el catalizador Pt/TiO₂, evaluado a las mismas condiciones de reacción (pH 10 y glicerol a 3500 ppm) se ilustra en la **Figura 70**.

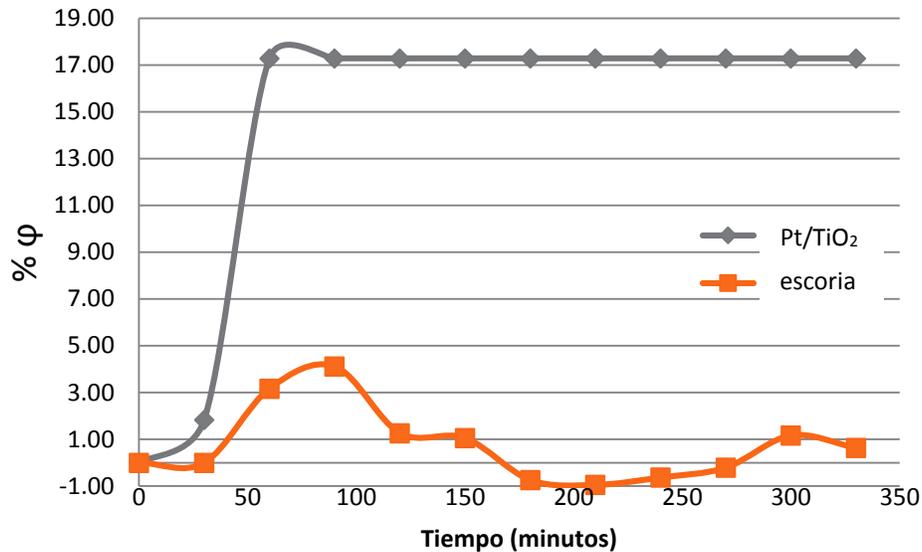


Figura 70 Eficiencia cuántica para la producción de hidrógeno obtenida a partir de la degradación fotocatalítica de una solución de glicerol a 3500 ppm, pH 10 y para dos fotocatalizadores.

La diferencia en el comportamiento obtenido de la eficiencia cuántica para cada catalizador es notoria, mientras que el catalizador Pt/TiO₂ sintetizado en la UNAM presentó estabilidad, alta actividad fotocatalítica y alta producción de hidrógeno reflejada en un mayor porcentaje de eficiencia. La escoria metalúrgica careció de estabilidad, mostró baja actividad y produjo reacciones que involucran el consumo de hidrógeno. Debido a eso, presentó un descenso en su eficiencia cuántica, al punto de llegar a valores negativos que se interpretan como intervalos de descenso en la concentración del hidrógeno detectado, probablemente causado por el consumo de este gas durante las múltiples reacciones que se llevan a cabo en el proceso.

Dado lo anterior, las características del fotocatalizador Pt/TiO₂ sintetizado en la UNAM lo hacen el mejor material a emplear para la producción de hidrógeno, a partir de glicerol, alcanzando a su vez la mayor eficiencia cuántica total obtenida en el espacio experimental analizado.

6.- Estimación económica de la producción de los catalizadores

Una vez realizado el análisis técnico del uso de dos catalizadores para la producción fotocatalítica de hidrógeno, resulta importante efectuar un estudio económico que señale la factibilidad global en la puesta en marcha de dicho proyecto. En este apartado se presentan la evaluación de costos del catalizador Pt/TiO₂ y de la evaluación económica de escoria metalúrgica denominada Mital, este análisis se efectuó considerando un estudio de caso particular, en el cual se delimita el mercado a la industria del biodiesel para el tratamiento de su efluente de glicerol, utilizándolo como agente de sacrificio para la producción de hidrógeno. Un análisis económico detallado para cada catalizador junto con los antecedentes del estudio de caso se presentan en el apéndice E.

Las bases generales para el desarrollo del plan de negocios fueron las siguientes:

El estudio de mercado se basó en que la demanda se delimita a la industria del biodiesel.

Se consideraron regalías de 3% para la UNAM como se prevé en análisis anteriores efectuados por el equipo de investigación (Morales 2013).

No se realizaron prevenciones sobre el costo de la continuación de la investigación, del desarrollo tecnológico o del escalamiento dado que no forma parte de este estudio.

Se supuso una infraestructura con base en los equipos y etapas utilizadas en el análisis técnico.

Se propuso arrendar un local para fabricar, administrar y comercializar los catalizadores.

Se estimó el costo del equipamiento, costos fijos y variables para cada catalizador.

Se determinó el punto de equilibrio, costo y tasa de recuperación para cada catalizador.

La **Tabla 22** presenta un resumen de las estimaciones efectuadas en el apéndice E para costos de inversión, costos mensuales, precio estimado de producción, punto de equilibrio y tasa de recuperación de la inversión para cada catalizador.

Tabla 22 Resumen del análisis económico realizado a los catalizadores Pt/TiO₂ y escoria metalúrgica.

Catalizador	Costos de inversión	Costos Mensuales	Precio Unitario	Punto de equilibrio	Tasa de recuperación de la inversión
Pt/TiO ₂	\$3,256,000.00	\$147,033.00	\$37.00	3045 g	1.47 años
Escoria	\$1,722,000.00	\$63,329.00	\$6.00	10333 g	1.59 años

El análisis económico de cada catalizador determinó un costo unitario (C_u) de 37 \$/g para el catalizador Pt/TiO₂ mientras que para el catalizador de escoria metalúrgica el costo solo fue de 6 \$/g. A simple juicio, estos datos representarían una mayor conveniencia económica en la producción de la escoria metalúrgica, sin embargo, es necesario realizar la comparación de estos catalizadores teniendo en cuenta el consumo de estos por litro de glicerol crudo tratado.

Al realizar el análisis del costo por litro tratado se debe recordar que el análisis técnico determinó que se requieren 0.54 g de escoria metalúrgica para tratar un litro de glicerol crudo (D_c =Demanda de catalizador), mientras que para el catalizador Pt/TiO₂ solo se emplean 0.15 g/L, este hecho afecta también al cálculo del punto de equilibrio puesto que para satisfacer las necesidades de tratamiento del efluente de una planta de biodiesel deberá consumir mayor cantidad de catalizador tipo escoria metalúrgica que en el caso del catalizador Pt/TiO₂. A continuación se detallan los cálculos para determinar el costo por litro tratado considerando un factor de redondeo.

Escoria Metalúrgica

$$D_c * C_u = 0.54 \frac{g}{L} * 6 \frac{\$}{g} = 3.24 \frac{\$}{L} = 4 \$/L$$

Pt/TiO₂

$$D_c * C_u = 0.15 \frac{g}{L} * 37 \frac{\$}{g} = 5.55 \frac{\$}{L} = 6 \$/L$$

Los cálculos anteriores señalan de nuevo la conveniencia en la producción de la escoria metalúrgica como catalizador, en especial si sólo se trata del tratamiento del efluente de glicerol crudo, sin embargo, si este análisis se efectuara en función de la cantidad de hidrógeno producido se debería tener en cuenta que el catalizador Pt/TiO₂ tiene una velocidad de producción de hidrógeno mayor a la que presenta la escoria metalúrgica con valores máximos de 0.2 $\mu\text{mol H}_2/\text{cm}^3 \text{ h}$ para el catalizador Pt/TiO₂ y de 0.008 $\mu\text{mol H}_2/\text{cm}^3 \text{ h}$ para la escoria. A continuación se detallan los cálculos considerando un factor de redondeo, 4 días de reacción y una cámara de gases de 5 L y 40 L de tratamiento.

Escoria Metalúrgica

$$\begin{aligned}
 & 0.54 \frac{g}{L} * 6 \frac{\$}{g} * \frac{1}{0.008 \mu mol \frac{H_2}{cm^3 h}} * \frac{1}{96h} * \frac{1}{5000 cm^3} * 40L * \frac{1000 \mu mol H_2}{1 mmol H_2} \\
 & = 33.75 \frac{\$}{mmol H_2} = 34 \frac{\$}{mmol H_2}
 \end{aligned}$$

Pt/TiO₂

$$\begin{aligned}
 & 0.15 \frac{g}{L} * 37 \frac{\$}{g} * \frac{1}{0.2 \mu mol \frac{H_2}{cm^3 h}} * \frac{1}{96h} * \frac{1}{5000 cm^3} * 40L * \frac{1000 \mu mol H_2}{1 mmol H_2} \\
 & = 2.31 \frac{\$}{mmol H_2} = 3 \$/ mmol H_2
 \end{aligned}$$

Estos últimos resultados sólo son una estimación del costo que representaría para la producción de 1 mmol de hidrógeno, esto a su vez implicaría la implementación de un sistema de mayor tamaño para el tratamiento de mayor cantidad de glicerol crudo y el uso de mayor cantidad de catalizador para el caso de la escoria metalúrgica.

En síntesis, si sólo se trata del tratamiento del efluente de glicerol crudo y no se pretende hacer énfasis en la producción de hidrógeno como factor comercial o de autoconsumo, la escoria metalúrgica estudiada podría representar una atractiva herramienta para disponer de este desecho de la industria del biodiesel, sin embargo, si se pretende obtener una buena producción de hidrógeno es conveniente el uso del catalizador Pt/TiO₂.

7.- Conclusiones

En este estudio se determinó que es factible la producción de hidrógeno a partir de la degradación de compuestos orgánicos, mediante el proceso de fotocatalisis heterogénea, utilizando como fotocatalizador una escoria metalúrgica de hierro, bajo las condiciones óptimas determinadas.

- Se seleccionó la escoria denominada Mital de entre un grupo de cuatro escorias metalúrgicas, por su baja brecha energética de 2.85 eV y su alto porcentaje de óxidos de hierro (41.7%), que puede promover la reacción fotocatalítica con irradiación del espectro visible.
- Para los dos fotocatalizadores evaluados se estableció que el glicerol fue el mejor agente de sacrificio debido a que presentó la mayor constante aparente de velocidad de producción de hidrógeno ($0.0015 \mu\text{mol H}_2/\text{cm}^3 \text{ min}$) para el diseño experimental planteado. Este resultado se atribuye al alto contenido de grupos OH en su estructura y a la mayor susceptibilidad de ser oxidado mediante el proceso de fotocatalisis.
- Se concluye que para ambos fotocatalizadores las variables de influencia significativa fueron el pH y la concentración del agente de sacrificio para ambos catalizadores estudiados. La concentración del agente de sacrificio fue la variable de mayor influencia estadística, su incremento en el rango de 500 a 4500 mg/L aumentó 10 veces la velocidad de producción de hidrógeno debido probablemente a que para esas concentraciones se podría limitar la reacción por fenómenos de transferencia de masa desde el seno del líquido hasta la superficie del catalizador. El pH determina el mecanismo de reacción a seguir, obteniendo una mayor degradación a pH 10, debido a que probablemente se obtuvo una mayor generación de radicales encargados de degradar al agente de sacrificio y sus intermediarios; en consecuencia, esto minimizó la generación de estos últimos compuestos y aumentó la conversión directa del glicerol a CO_2 e hidrógeno.
- Se estableció que las mejores condiciones de degradación y producción de hidrógeno fue a pH 10 y con la máxima concentración (4500 mg/L) de glicerol como agente de sacrificio para los dos fotocatalizadores estudiados.
- Se concluye que el sistema fotocatalítico con mayor eficiencia cuántica (17%) fue el del fotocatalizador Pt/TiO₂ sintetizado en la UNAM, respecto al valor de la escoria metalúrgica (4%); lo anterior se debió a que este material presentó en este estudio una mejor estabilidad y actividad para la producción de hidrógeno, en comparación al residuo evaluado.

- Se determinó que el sistema fotocatalítico más económico fue el del fotocatalizador Pt/TiO₂ debido a que la escoria metalúrgica empleada, a las condiciones aplicadas en este trabajo, generó una menor cantidad de hidrógeno y requirió una mayor cantidad de fotocatalizador; sin embargo, el sistema fotocatalítico con escorias metalúrgicas podría aumentar su viabilidad o rentabilidad al incrementar la actividad de la escoria metalúrgica utilizada en este trabajo por reducción de este material a temperatura controlada o utilizando otro tipos de escorias metalúrgicas. Esos residuos, que deberán presentar en su composición un metal de transición y un agente antena, podrían ser escorias metalúrgicas de la industria del cobre, plata, zinc entre otras.

Recomendaciones

De acuerdo con los resultados y las conclusiones antes mencionadas se presentan las siguientes recomendaciones para trabajos futuros:

- Estudiar el uso de escoria Mital a condiciones de reducción más controladas en un intervalo de 300 a 500 °C para mejorar su estabilidad como fotocatalizador.
- Trabajar con otras escorias que contengan mayor cantidad de hierro u otros metales como oro, plata y cobre, que contribuyan a mejorar la actividad fotocatalítica y la estabilidad del catalizador.
- Elaborar un diseño de experimentos explorando con el uso de glicerol concentraciones mayores a las estudiadas en esta tesis, similares a las concentraciones que presenta la solución de glicerol crudo como subproducto de la producción de biodiesel y estudiar el uso del efluente de glicerol crudo como agente de sacrificio.
- Monitorear y detectar cada uno de los intermediarios provenientes de la degradación del glicerol con el fin de establecer un mecanismo de reacción con mayores bases experimentales y finalmente, con esta información, determinar la cinética general de producción de hidrógeno utilizando el modelo Langmuir-Hinshelwood.
- Realizar pruebas de producción fotocatalítica de hidrógeno con el empleo de luz solar. Al lograr producción en condiciones solares disminuirían los costos operativos del proceso.

Referencias

- Abe, R., et al. «Dye-sensitized photocatalysts for efficient hydrogen production from aqueous I⁻ solution under visible light irradiation.» (Journal of Photochemistry and Photobiology A), n° 115-122 (2004).
- Arrojo, S. «Application of salicylic acid dosimetry to evaluate hydrodynamic cavitation as an advanced oxidation process.» (Ultrasonics Sonochemistry) 14, n° 343-349 (2007).
- Arvelo, R., et al. «El hidrógeno: un vector energético no contaminante.» (Revista transporte, Desarrollo y Medio Ambiente) (2005).
- Asharaf, M., et al. «Laser induced photo-catalytic oxidation/splitting of water over Fe₂O₃, WO₃, TiO₂ and NiO catalysts: activity comparison.» (Chemical Physics Letters) 385 (2004).
- Avery, H. *Cinética química básica y mecanismos de reacción*. Barcelona: Editorial Reverte (2000) p. 60-90 .
- Badillo, M. «Síntesis por la Técnica Sol-Gel del Catalizador Dióxido de Titanio Puro y Dopado con Hierro para su Empleo en la Degradación Fotocatalítica de Fenol usando el Reactor Photo.Crec Water II.» Tesis presentada como requisito para recibir el título de ingeniero químico: UAZ, (2010).
- Borse, H., et al. «Photocatalytic and photoelectron-chemical investigations of Fe/Sn/Nb containing oxides for energy application: Comparative study.» (Journal of Physics), n° 500-505 (2012).
- Boumaza, S. «Photocatalytic hydrogen production over NiO modified silica under visible light irradiation.» (International Journal of Hydrogen Energy), n° 4908-4914 (2012).
- Carvajal, H., et al. «Estudio sobre producción de H₂ con hidroelectricidad para una economía en Colombia.» (Ingeniería y Competitividad), n° 31-42 (2010).
- Chen, H., et al. «Effect of Pt/TiO₂ characteristics on temporal behavior of o-cresol decomposition by visible light-induced photocatalysis.» (Water Research) 41 (2007).
- Cheng, X., et al. «Cauliflower-like α -Fe₂O₃ microstructures: Toluene–water interfaceassisted synthesis, characterization, and applications in wastewater treatment and visible-light photocatalysis.» (Chemical Engineering Journal) 236 (2014).
- Chiarello, G., et al. «Hydrogen production by photocatalytic steam reforming of methanol on noble metal-modified TiO₂.» (Journal of Catalysis), n° 182-190 (2010).

- Choi, H., et al. «Hydrogen production from methanol/water decomposition in a liquid photosystem using the anatase structure of Cu loaded TiO₂.» (International Journal of Hydrogen Energy), n° 3841-3848 (2007).
- Corredor, L., et al. «Revisión de los materiales fotocatalíticos para la producción de hidrógeno a partir de H₂S.» (Instituto Colombiano del Petróleo), n° 171-195 (2010).
- Cui, W., et al. «CdS-sensitized K₂LaTi₃O₁₀ composite: A new photocatalyst for hydrogen evolution under visible light irradiation.» (Catalysis Today), n° 1420-1431 (2012).
- Curry, M., et al. *Water treatment (Principles and practices of water supply operations)*. Colorado: American Water Works Association, (1984).
- Daskalaki, B., et al. Vasileia M., «Efficient production of hydrogen by photo-induced reforming of glycerol at ambient conditions.» (Catalysis Today) 144 (2009).
- Escobedo, S., Serrano, B., de Lasa, H. «Quantum yield with platinum modified TiO₂ photocatalyst for hydrogen production.» (Applied Catalysis B: Environmental) 140-141 (2013).
- Fu, X., et al. «Photocatalytic reforming of biomass: A systematic study of hydrogen evolution from glucose solution.» (International journal of hydrogen energy) 33 (2008).
- Fujishima, K., Honda. «Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode.» (Nature) 238, n° 5358 (1972).
- García, J., et al. «Análisis comparativo de las propiedades de combustión de las mezclas metano-hidrógeno con respecto al metano.» (Ingeniería & Desarrollo) (2006).
- Gennadiy, I., et al. «Volume properties of liquid mixture of water + glycerol over the temperature range from 278.15 to 348.15 K at atmospheric pressure.» (Thermochimica Acta) 570 (2013).
- Gernjak, W., et al. «Pilot-plant treatment of olive mil wastewater (OMW) by solar TiO₂ photocatalysis and solar photo-Fenton.» (Plataforma solar de Almería- CIEMAT Spain), n° 567-572 (2004).
- Gondal, M., et al. «Production of hydrogen and oxygen by water splitting using laser induced photo-catalysis over Fe₂O₃.» (Applied Catalysis) 268 (2004).
- Gu, Q., et al. «Enhanced Hydrogen Production over C-Doped CdO Photocatalyst in Na₂S/Na₂SO₃ Solution Under Visible Light Irradiation.» (International Journal of Photoenergy), n° 141-147 (2012).
- Gutiérrez, F., et al. «Estudio de los efectos de la reflexión solar para diversos materiales Reynolds.» (Universidad de Cádiz), n° 31-35 (2008).
- Halmann, M. *Photodegradation of water pollutants*. Israel: CRC Press, (1995) p. 200-260.

- Helia, P., et al. «Steam Reforming of sunflower oil for Hydrogen gas production.» (Energy and Resources Research Institute), n° 103-132 (2007).
- Hu, X., et al. «Numerical investigation of catalyst-liquid slurry in the photocatalytic reactor for hydrogen production based on algebraic slip model.» (International Journal of Hydrogen Energy), n° 7065-7072 (2010).
- Huang, C., et al. «Development of efficient photoreactors for solar hydrogen production.» (Solar Energy), n° 19-27 (2011).
- Ikeue, K., et al. «Ag-doped Mn-Cd sulfide as a visible-light-driven photocatalyst for H₂ evolution.» (Applied Catalysis B: Environmental), n° 84-88 (2012).
- INEGI. *Encuesta Industrial Anual*. (2012).
- Ishiyama, K., et al. «Glycerol electro-oxidation on a carbon-supported platinum catalyst at intermediate temperatures.» (Journal of Power Sources) 225 (2013).
- Jang, J., et al. «Fabrication of CdS nanowires decorated with TiO₂ nanoparticles for photocatalytic hydrogen production under visible light irradiation.» (International Journal of Hydrogen Energy), n° 5975-5980 (2008).
- Jin, Z., et al. «5.1% Apparent quantum efficiency for stable hydrogen generation over eosin-sensitized CuO/TiO₂ photocatalyst under visible light irradiation.» (Catalysis Communications), n° 1267-1273 (2007).
- Jing, D., et al. «Efficient photocatalytic hydrogen production under visible light over a novel W-based ternary chalcogenide photocatalyst prepared by a hydrothermal process.» (International Journal of Hydrogen Energy) (2011).
- Jing, D., et al. «Efficient solar hydrogen production by photocatalytic water splitting: From fundamental study to pilot demonstration.» (International Journal of Hydrogen Energy), n° 7087-7097 (2010).
- Jing, D., et al. «Photocatalytic hydrogen production under direct solar light in a CPC based solar reactor: Reactor design and preliminary results.» (Energy Conversion and Management), n° 2919-2926 (2009).
- Jing, D., et al. «Study on photocatalytic hydrogen production in simulated organic pollutants over cadmium sulfide composite photocatalyst» Journal of Fuel Chemistry and Technology.» (Journal of Fuel Chemistry and Technology), n° 135-139 (2011).
- Kandiel, A., et al. «Photonic efficiency and mechanism of photocatalytic molecular hydrogen production over platinumized titanium dioxide from aqueous methanol solutions.» (Catalysis Today), n° 196-201 (2011).
- Kang, M., et al. «Synthesis of Fe/TiO₂ photocatalyst with nanometer size by solvothermal method and the effect of H₂O addition on structural stability and

- photodecomposition of methanol.» (Journal of Molecular Catalysis A: Chemical), n° 173-183 (2003).
- Karunakaran, C., et al. «Fe₂O₃-photocatalysis with sunlight and UV light: Oxidation of aniline.» (Electrochemistry Communications) 8 (2006).
- Karunakaran, C., et al. «Solar photocatalysis: oxidation of aniline on CdS.» (Solar Energy), n° 505-512 (2006).
- Kermode, R., et al. «Hydrogen from Fossil fuels, in Hydrogen: Its Technology and Applications.» (Cox Eds CRC Press) 1977.
- Kimi, M., et al. «Photocatalytic hydrogen production under visible light over Cd_{0.1}Sn_xZn_{0.9-2x}S solid solution photocatalysts.» (International Journal of Hydrogen Energy), n° 9453-9461 (2011).
- Koca, A., et al. «Photocatalytic hydrogen production by direct sun light from sulfide/ sulfite solution.» (International Journal of Hydrogen Energy), n° 363-367 (2005).
- Lanese, V., et al. «Hydrogen production by photoreforming of formic acid in aqueous copper/TiO₂ suspensions under UV-simulated solar radiation at room temperature.» (International Journal of Hydrogen Energy) 38 (2013).
- Languer, M., et al. «Photo-induced reforming of alcohols with improved hydrogen apparent quantum yield on TiO₂ nanotubes loaded with ultra-small Pt nanoparticles.» (International journal of hydrogen energy) 38 (2013).
- Lasa, H., et al. *Photocatalytic Reaction Engineering*. London, Canada: Springer, (2004) p. 25-48.
- Lee, S., et al. «TiO₂ photocatalyst for water treatment applications.» (Journal of Industrial and Engineering Chemistry) 19 (2013).
- Leofanti, G., et al. «Surface área and pore texture of catalysts.» (Catalysis today) 41 (1998).
- Li, D., et al. «Photocatalysis of sprayed nitrogen-containing Fe₂O₃-ZnO and WO₃-ZnO composite powders in gas-phase acetaldehyde decomposition.» (Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry) 160 (2003).
- Li, Q., et al. «High-efficient photocatalytic hydrogen evolution on eosin Y-sensitized Ti-MCM₄₁ zeolite under visible-light irradiation.» (Catalysis Today), n° 147-163 (2009).
- Li, Y., et al. «Formation of multilayer-Eosin Y-sensitized TiO₂ via Fe³⁺ coupling for efficient visible-light photocatalytic hydrogen evolution.» (International Journal of Hydrogen Energy), n° 5629-5636 (2010).
- Li, Y., et al. «Photocatalytic production of hydrogen in single component and mixture systems of electron donors and monitoring adsorption of donors by in situ infrared spectroscopy.» (Chemosphere) 12 (2006).

- Li, Y., et al. «Photocatalytic hydrogen generation and decomposition of oxalic acid over platinumized TiO₂.» (Applied Catalysis A: General) 214, n° 2 (2001).
- Li, Y., et al. «Photocatalytic transformation of rhodamine B and its effect on hydrogen evolution over Pt/TiO₂ in the presence of electron donors.» (Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry) 152 (2002).
- Lianos, P., et al. «Production of electricity and hydrogen by photocatalytic degradation of organic wastes in a photo electrochemical cell, the concept of the Photo-fuel-cell: A review of a re-emerging research field.» (Journal of Hazardous Materials), n° 575-590 (2011).
- Linsebigler, A., et al. «Photocatalysis on TiO₂ surfaces: Principles, mechanisms, and selected results.» (Chemical Reviews) 95 (1995).
- Logan, S. *Fundamentos de cinética química*. Madrid: Addison Wesley, (2000) p. 71-90.
- López, J., et al. «Microbiología de la producción de hidrógeno.» (Revista Eureka sobre Enseñanza y Divulgación de las Ciencias), n° 201-204 (2011).
- Maeda, K., et al. «Photocatalytic water splitting using semiconductor particles: History and recent developments.» (Journal of Photochemistry and Photobiology C), n° 237-268 (2011).
- Maeda, K., et al. «Solid Solution of GaN and ZnO as a Stable Photocatalyst for Overall Water Splitting under Visible Light.» (Chemistry of Materials), n° 612-623 (2009).
- Mahdi, M., et al. «Acceleration of biodiesel–glycerol decantation through NaCl-assisted gravitational settling: A strategy to economize biodiesel production.» (Bioresource Technology) 134 (2013).
- Malato, S., et al. «Procesos Fotocatalíticos para la destrucción de contaminantes orgánicos en el agua.» (Centro de investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas (CIEMAT)), n° 2-7 (2001).
- Martínez, A., et al. «Salicylic acid dosimetry applied for the statistical determination of significant parameters in a sonochemical reactor.» (Chemical Engineering Journal) 157 (2010).
- Mercado, B., et al. «Multi-analytical assessment of iron and steel slag characteristics to estimate the removal of metalloids from contaminated water.» (Journal of Environmental Science and Health, Part A: Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering) 48 (2013).
- Midilli, A., et al. «Renewable sustainable energy technologies.» (Int. J. Hydrogen Energy) (2005).
- Miller, J. *Estadística y Quimiometría para química analítica*. Prentice Hall, (2002) p. 37-50.

- Montesinos, F., et al. «Dispositivos fotoelectrocromicos: viabilidad de la utilización de electrodos sensibilizados con colorante.» (Tesis, Universidad Politécnica de Cartagena) (2010).
- Morales, A., et al. «Inactivation of Ascaris eggs in water using hydrogen peroxide and a Fenton type nanocatalyst (FeOx/C) synthesized by a novel hybrid production process.» (Journal Water Health) (2013).
- Morales, A. et al. «Sistemas de inactivación de huevos de Ascaris suum presentes en agua basados en nanocatalizadores de óxidos de hierro soportados en carbón activado y zeolita.» *Tesis para optar por el grado de doctor en ingeniería* . Universidad Nacional Autónoma de México, (2013).
- Moreno, M., et al. «El petróleo en el contexto mundial, producción & conflicto energético.» (Economía y Finanzas) (2012).
- Newson, E., et al. «Seasonal storage of hydrogen in stationary systems with liquid organic hydrides.» (International Journal of Hydrogen Energy) (1998).
- Nishimura, N., et al. «Effect of TiCl₄ treatment on the photoelectrochemical properties of LaTiO₂N electrodes for water splitting under visible light.» (Thin Solid Films), n° 5855-5859 (2010).
- Onsuratoom, S. «Hydrogen production from water splitting under UV light irradiation over Ag-loaded mesoporous-assembled TiO₂-ZrO₂ mixed oxide nanocrystal photocatalysts.» (Chulalongkorn University Thailand), n° 5246-5261 (2011).
- Oralli, E., et al. «Solar photocatalytic reactor performance for hydrogen production from incident ultraviolet radiation.» (International Journal of Hydrogen Energy), n° 9446-9452 (2011).
- Patsoura, A., et al. «Photocatalytic degradation of organic pollutants with simultaneous production of hydrogen.» (Catalysis Today), n° 94-102 (2007).
- Peláez, E., et al. «Características cinéticas de la reacción de desprendimiento de hidrógeno en el electrodo de aleación Ni-Fe.» (CENIC), n° 102-140 (2003).
- Peláez, E. «Materiales catódicos con base de níquel para la reacción de desprendimiento de hidrogeno.» (Revista CENIC Ciencias Químicas), n° 1-17 (2009).
- Pelizzetti, E., et al. «Homogeneous and heterogeneous photocatalysis.» (Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry) 220 (1990).
- Peng, R., et al. «Visible light driven photocatalytic evolution of hydrogen from over CdS encapsulated MCM-48 materials.» (RSC Advances), n° 5754-5767 (2012).
- Peng, R., et al. «Photocatalytic hydrogen production over CuO modified titania.» (Journal of Colloid and Interface Science), n° 223-228 (2011).

- Prato, D., et al. «Improvement of the robustness of solar photo-Fenton processes using chemometric techniques for the decolorization of azo dye mixtures.» (Journal of Environmental Management) 131 (2013).
- Puangpetch, T., et al. «Hydrogen production from photocatalytic water splitting over mesoporous-assembled SrTiO₃ nanocrystal-based photocatalysts.» (Journal of Molecular Catalysis A: Chemical), n° 97-106 (2009).
- Qasim, S. *Wastewater treatment plants*. CRC Press, (1999) p.190-230.
- Rodriguez, H. *La formulación y evaluación técnico económica de proyectos industriales*. México: FONEI, (1981) p. 23-40.
- Salaices, M., et al. «Experimental Evaluation of Photon Absorption in an Aqueous TiO₂ Slurry Reactor.» (Chemical Engineering Journal) 90 (2002).
- Satyapal, S., et al. «The U.S. department of energy's national hydrogen storage project: Progress towards meeting hydrogen-powered vehicle requirements.» (Catalysis Today) (2007).
- Serrano, B., de Lasa, H., «The photochemical thermodynamic efficiency factor (PTEF) in photocatalytic reactors .» (Chemical Engineering Journal) 165 (2010).
- SEMARNAT-CANACERO. «Convenio de concertación SEMARNAT CANACERO "CVSC'ITN 02-2003; Manejo de escorias".» (2004).
- Siritanaratkul, B., et al. «Synthesis and photocatalytic Activity of Perovskite Niobium Oxynitrides wide Visible-Light Absorption Bands.» (Green and Sustainable Chemistry), n° 74-78 (2010).
- Spieger, S. *Water Purification* . California: Plenum Press, (1977) p. 83-102.
- Sreethawong, T., et al. «Comparative investigation of mesoporous- and non-mesoporous-assembled TiO₂ nanocrystals for photocatalytic H₂ production over N-doped TiO₂ under visible light irradiation.» (International Journal of Hydrogen Energy), n° 5947-5957 (2008).
- Sreethawong, T., et al. «Quantifying influence of operational parameters on photocatalytic H₂ evolution over Pt-loaded nanocrystalline mesoporous TiO₂ prepared by single-step sol-gel process with surfactant template.» (Journal of Power Sources), n° 861-869 (2007).
- Strataki, N., et al. «Visible-light photocatalytic hydrogen production from ethanol-water mixtures using a Pt-CdS-TiO₂ photocatalyst.» (Catalysis Today), n° 53-57 (2010).
- TEDB. «Transportation Energy Data Book, Centre for Transportation Analysis.» (Oak Ridge National Laboratory), n° 23 (2003).

- THE. «The Hydrogen Economy: Opportunities, Cost, Barriers and R&D Needs, in National Research Council and National Academy of Engineering.» (National Academies Press) (2004).
- Torres, L., et al. «Enhanced photocatalytic water splitting hydrogen production on RuO₂/La:NaTaO₃ prepared by sol-gel method.» (Catalysis Communications) (2010).
- Vargas, M. *Biodiésel*. Comisión Nacional para el Ahorro de Energía (CONAE), (2009) p. 12-24.
- Vasileia, M., et al. «Efficient production of hydrogen by photo-induced reforming of glycerol at ambient conditions.» (Catalysis Today) 144 (2009).
- Venegas, M., et al. «Oxidación de anti-inflamatorios no esteroideos presentes en agua aplicando peróxido de hidrógeno, luz solar y nano-partículas de hierro soportadas en Zeolitas.» Tesis de maestría: Instituto de ingeniería UNAM, (2012).
- Wu, N., et al. «Enhanced TiO₂ photocatalysis by Cu in hydrogen production from aqueous metanol solution.» (International journal of Hydrogen Energy), n° 1601-1605 (2005).
- Wu, N., et al. «Enhanced TiO₂ photocatalysis by Cu in hydrogen production from aqueous methanol solution.» (International Journal of Hydrogen Energy), n° 1601-1605 (2009).
- Xing, C., et al. «Band structure-controlled solid solution of Cd_{1-x}Zn_xS photocatalyst for hydrogen production by water splitting.» (International Journal of Hydrogen Energy), n° 2018-2024 (2007).
- Xu, S., et al. «Significant improvement of photocatalytic hydrogen generation rate over TiO₂ with deposited CuO.» (International Journal of Hydrogen Energy), n° 6096-9104 (2009).
- Yan, H., et al. «Visible-light-driven hydrogen production with extremely high quantum efficiency on Pt-PdS/CdS photocatalyst.» (Journal of Catalysis), n° 165-168 (2009).
- Yan, W., et al. «A novel dual-bed photocatalytic water splitting system for hydrogen production.» (International Journal of Hydrogen Energy), n° 7405-7409 (2011).
- Yang, L., et al. «Microbial recycling of glycerol to biodiesel.» (Bioresource Technology) 150 (2013).
- Yao, W., et al. «A novel Pd-Cr₂O₃/CdS photocatalyst for solar hydrogen production using a regenerable sacrificial donor.» (International Journal of Hydrogen Energy), n° 4710-4715 (2011).
- Yesuda, I. «Development of membrane reformer for highly-efficient hydrogen production from natural gas, Proceeding of XV World Hydrogen Energy Conference.» (2004).

- Yogi, D., et al. «Advances in Solar Energy, An Annual Review of Research and Development.» (American Solar Energy Society) 17, n° 130-163 (2007).
- Yokoyama, D., et al. «Ta₂N₅ photoanodes for water splitting prepared by sputtering.» (Thin Solid Films), n° 2087-2092 (2011).
- Yu, J., et al. «Photocatalytic hydrogen production in simulated organic pollutants overcadmium sulfide composite photocatalyst. » Xian Jiaotong University China: Journal of Fuel Chemistry and Technology, (2011).
- Yurdakal, S., Augugliaro V., «A quantitative method of photoadsorption determination for irradiated catalyst in liquid-solid system. » (Catalysis Today) 143, n° 189-194 (2009).
- Zhang, W., et al. «Energy recovery during advanced wastewater treatment: Simultaneous estrogenic activity removal and hydrogen production through solar photocatalysis.» (Water Research) 47, n° 3 (2013).
- Zhong, J., et al. «Nearly monodisperse hollow Fe₂O₃ nanoovals: Synthesis, magnetic property and applications in photocatalysis and gas sensors.» (Sensors and Actuators B:Chemical) 145 (2010).

Apéndices

Apéndice A: Detección de hidrógeno

Un cromatógrafo de gases Shimadzu 2010 equipado con una columna empacada Hayesep D 100/120 mallas, de dimensiones 9.1 m x 2 mm x 2 μ m y un detector de conductividad térmica (TCD), fue usado para separar H₂ del O₂ y N₂ de una mezcla de argón para lo cual se desarrolló un método analítico.

De igual manera se cuantificaron los tiempos de retención y se efectuaron curvas de calibración para correlacionar las áreas obtenidas con sus concentraciones que se reportan en la **Figura 71**.

El análisis de las especies químicas se llevó a cabo empleando un método a temperatura programada logrando mejor la separación de hidrógeno, nitrógeno y oxígeno. El método utilizado se resume a continuación.

1. Puerto de inyección (temperatura programada)

Temperatura : 200°C

Modo de inyección: Directo

Gas de Acarreo: Argón

Modo de control de flujo: Flujo

	Velocidad	Flujo	Tiempo (min)
0	-----	8	7.8
1	120	31	6.01
Tiempo total			14

Flujo total: 8 ml/min

Flujo de purga: 0 ml/min

2. Columna empacada (temperatura programada)

Temperatura : 30°C

Tiempo de equilibrio: 0.2

Gas de Acarreo: Argón

	Velocidad	Flujo	Tiempo (min)
0	-----	30	7.8
1	250	210	5.49
Tiempo total			14

3. TCD

Temperatura: 210°C

Velocidad de muestra: 40

Corriente: 15 mA

Polaridad: Negativa

Gas de compensación: Argón

Flujo de compensación: 6ml/min

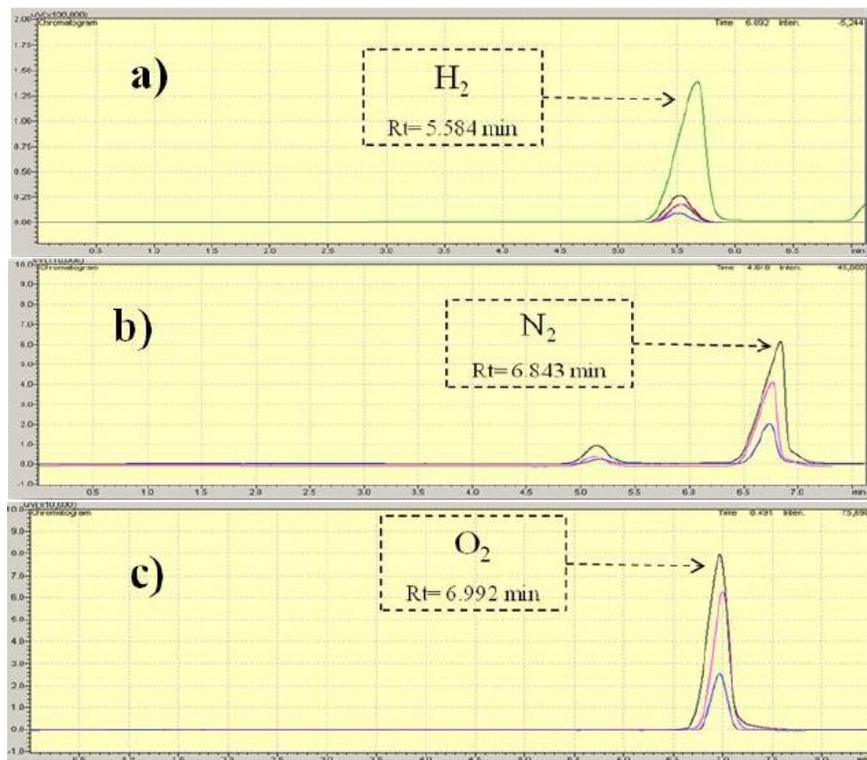


Figura 71 Tiempos de retención y sus correspondientes áreas de a) hidrógeno, b) nitrógeno y c) oxígeno.

Las curvas de calibración de H_2 , N_2 y O_2 que correlacionan las concentraciones con la respuesta de detector de conductividad fueron obtenidas usando: a) Mezcla certificada estándar de gas hidrógeno (10% H_2 y 90% He Praxair), b) nitrógeno grado 5.0 (99.999% Azote Praxair) y c) oxígeno grado 4.3 (99.993% Praxair). Las muestras de gas fueron tomadas a diferentes volúmenes conocidos, hidrógeno (0.8, 0.5, 0.2 y 0.1 ml), nitrógeno y oxígeno (0.8, 0.5 y 0.2 ml) (**Figura 72**). Los diferentes volúmenes de muestra fueron tomados e inyectados al cromatógrafo a condiciones de temperatura y presión ambiente (25 °C y 1 atm).

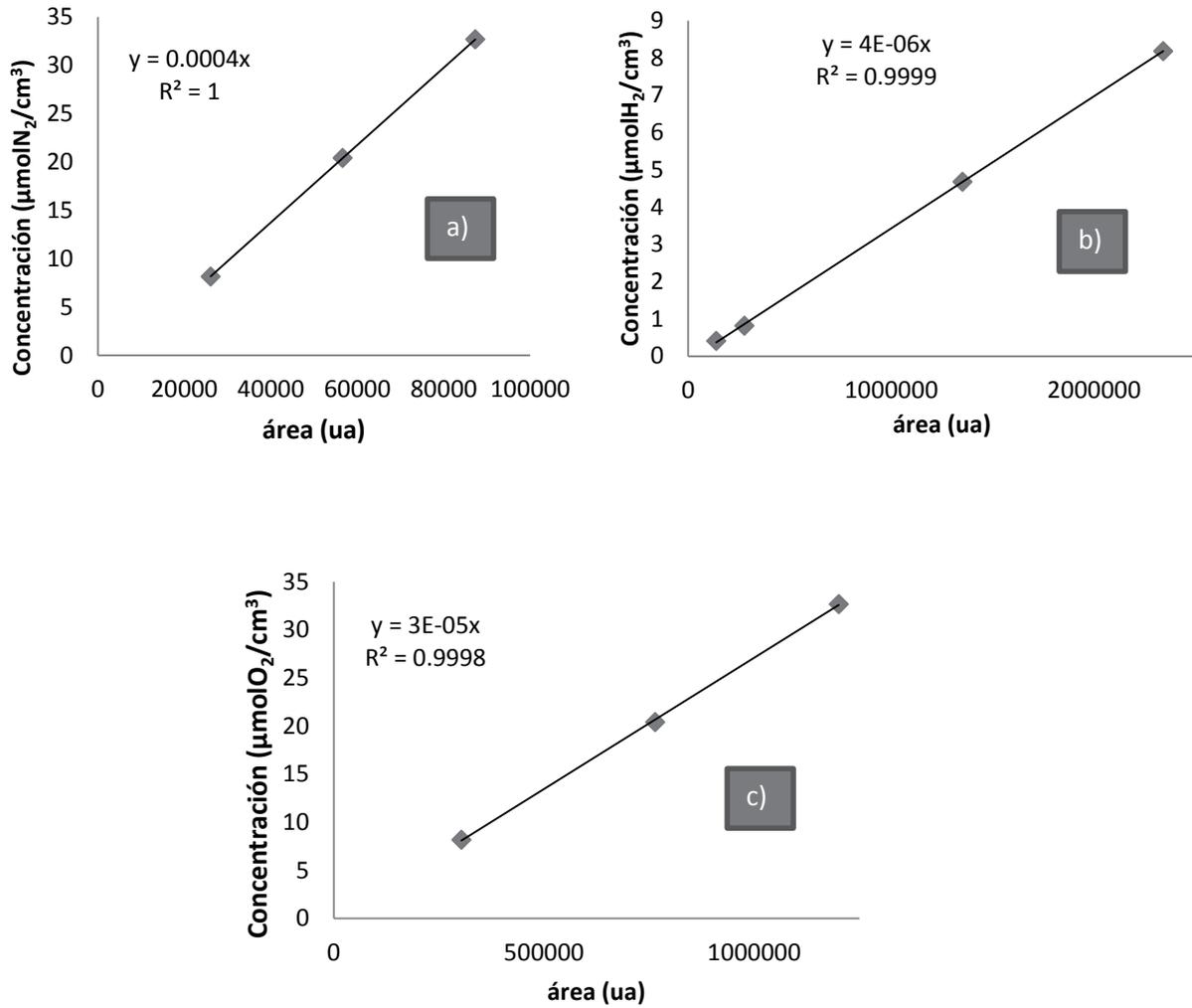


Figura 72 Curvas de calibración para a) nitrógeno, b) hidrógeno y c) oxígeno.

Apéndice B: Detección de intermediarios gaseosos

Se analizaron los intermediarios CO_2 , CH_4 , C_2H_6 , CH_2O , $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ y $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ durante la producción fotocatalítica de hidrógeno (**Figura 73**). En este estudio se creó un método de separación programada para determinar los tiempos de retención y sus correspondientes áreas. Estos subproductos fueron cuantificados para determinar su concentración en un cromatógrafo de gases modelo GC-2014 que contiene una columna empacada Altech porapak-Q de 80/100 mallas, de dimensiones 1.83 x 3.175 mm x 21.59 mm y un detector FID.

Se utilizó helio como gas de acarreo y se utilizó un método de temperatura programada para lograr la separación eficiente de especies. El método programado se describe a continuación.

1. Puerto de inyección (temperatura programada)			
Temperatura : 200°C	Modo de control de flujo: Flujo		
Modo de inyección: Directo	Flujo total: 10 ml/min		
Gas de Acarreo: Helio	Flujo de purga: 0 ml/min		
2. Columna empacada (temperatura programada)			
Temperatura : 30°C	Velocidad	Flujo	Tiempo (min)
Tiempo de equilibrio: 0.2	1	75	0.5
Gas de Acarreo: Helio	2	150	0
	3	185	6.39
	Tiempo total		10
3. TCD			
Temperatura: 125°C	Polaridad: Positiva		
Velocidad de muestra: 40 mseg	Gas de compensación: Helio		
Corriente: 70 mA	Flujo de compensación: 6ml/min		
4. DFID			
Temperatura: 125°C	Gas de compensación: Helio		
Velocidad de muestra: 40 mseg			
5. Metanizador			
Temperatura: 380°C			

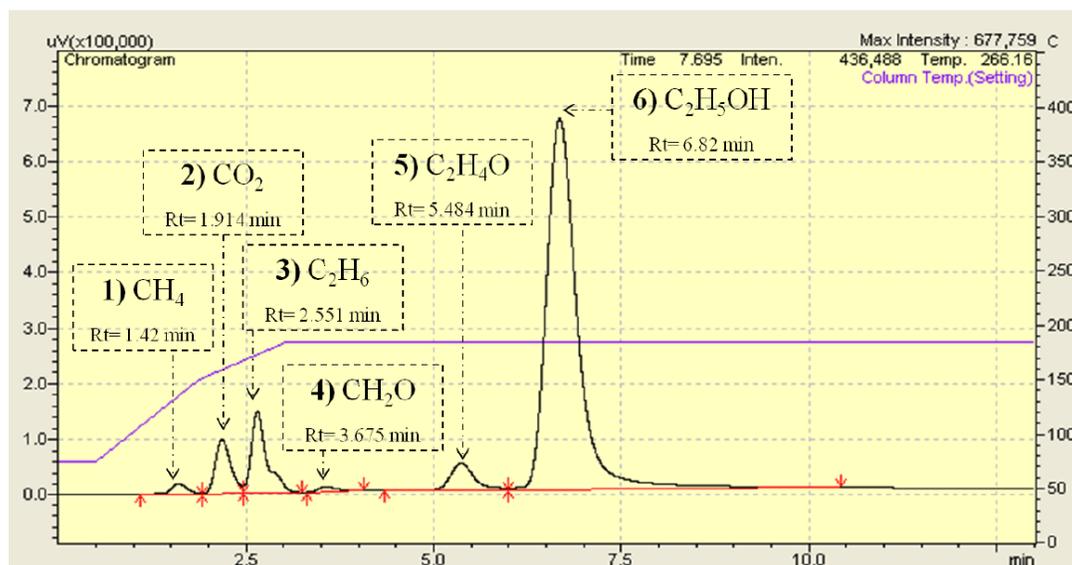


Figura 73 Tiempo de retención y sus correspondientes áreas de diferentes especies detectadas: 1)metano, 2) dióxido de carbono, 3)etano, 4)formaldehído, 5)acetaldehído y 6) etanol.

La concentración de las diferentes especies químicas fue correlacionada con la respuesta de del detector de ionización de flama (FID) para obtener la curva de calibración de los 6 compuestos analizados. La curva de calibración fue elaborada con los siguientes reactivos: 1) estándar certificado de CH_4 CP 2 (99.9% Praxair), 2) CO_2 grado instrumental 4.0 (99.9% Praxair), 3) C_2H_6 grado UHP 17 (Air Liquid), 4) CH_2O Reactivo líquido (36.5% Sigma-Aldrich), 5) $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ Reactivo líquido plus (99% Sigma-Aldrich) and 6) $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ alcohol etílico grado USP (alcohol comercial).

Las muestras líquidas y gaseosas se tomaron a diferentes volúmenes conocidos. Para las muestras gaseosas de CH_4 , CO_2 y C_2H_6 (0.8, 0.5, 0.3, 0.2 y 0.1 ml) y las muestras líquidas de CH_2O , $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ y $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ fueron inyectados (0.0008, 0.0005, 0.0003, 0.0002 y 0.0001 ml) (**Figura 74**). Las muestras fueron analizadas a temperatura y presión ambiente (25°C y 1 atm).

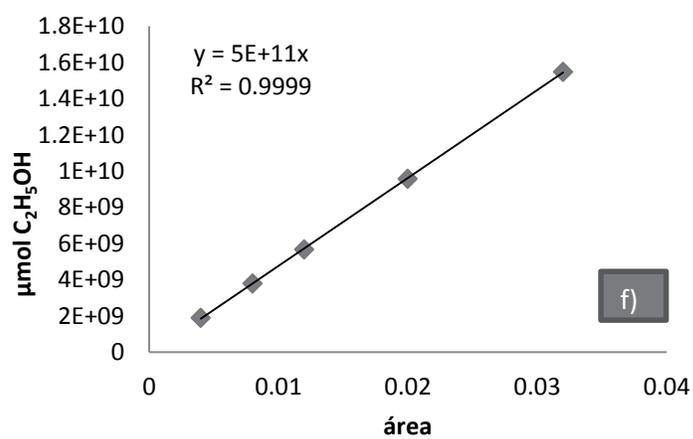
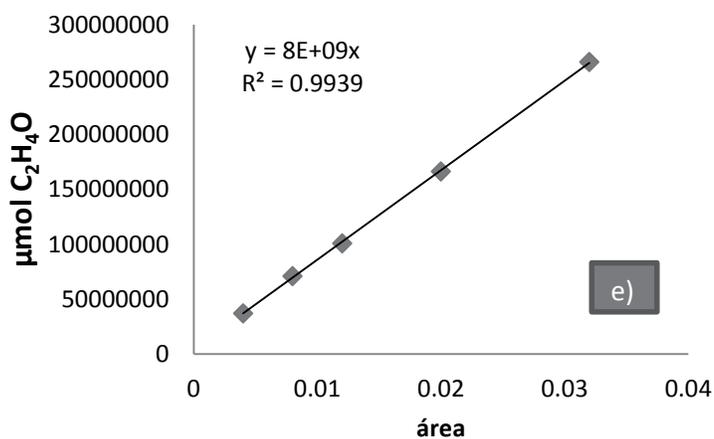
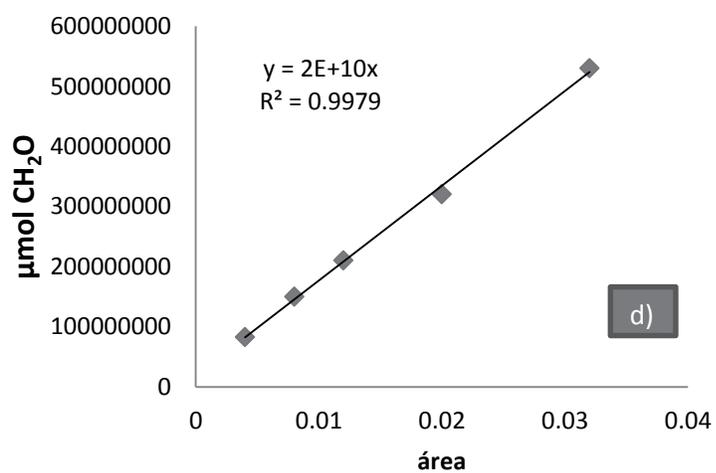
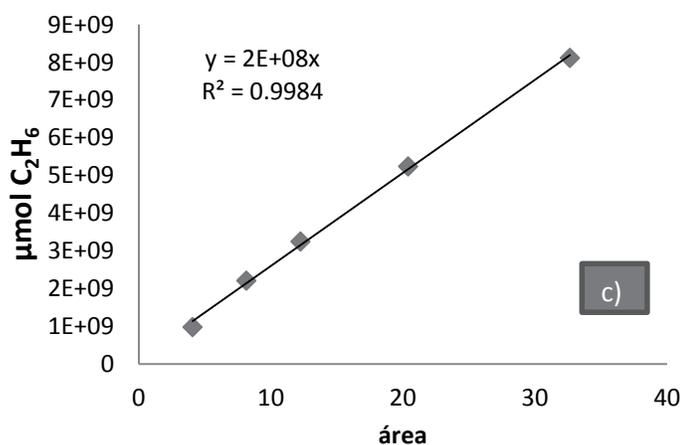
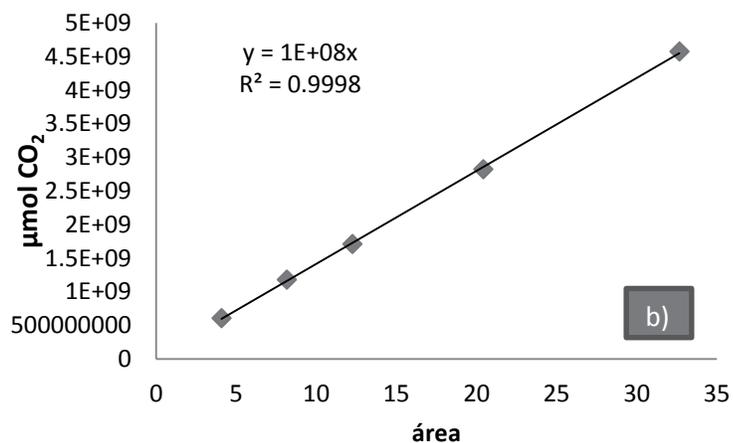
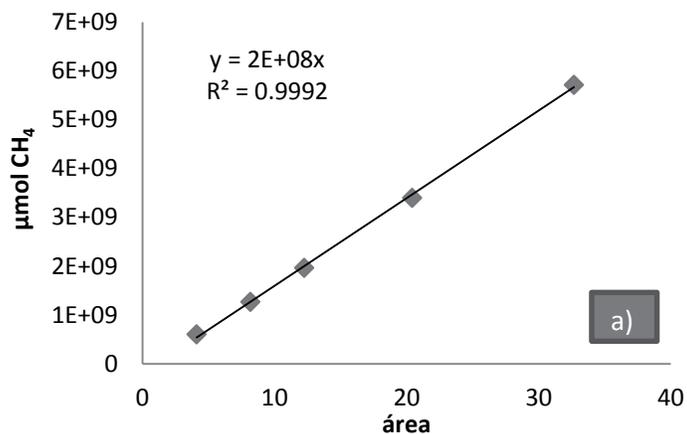


Figura 74 Curvas de calibración para diferentes compuestos: a) metano, 2) dióxido de carbono, 3) etano, 4)formaldehído, 5) acetaldehído y 6) etanol.

Apéndice C: Detección de intermediarios líquidos

Se utilizó un equipo Shimadzu HPLC con una columna Supelcogel C-610H de 30 cm x 7.8 mm para separar ácidos carboxílicos y alcoholes de agua. El equipo cuenta con un detector UV (LC-20AB) y un RID-10A, que fueron utilizados para analizar y cuantificar las especies químicas a diferentes tiempos de reacción. En este trabajo se empleó para seguir la formación de ácido acético y etanol durante la reacción fotocatalítica.

El análisis realizado fue desarrollado mediante un método que emplea ambos detectores conectados en serie, como resultado de esto, se puede obtener una buena separación de los picos observados. Este método se describe a continuación.

1. Detectores de UV y RID

Columna: Supelcogel C-610H, 30cm x 7.8 mm ID

Fase móvil: 0.1% H₃PO₄ (grado HPLC)

Temperatura de la columna: 30°C

Velocidad de flujo: 0.7 mL/min

Volumen de inyección: 10µL

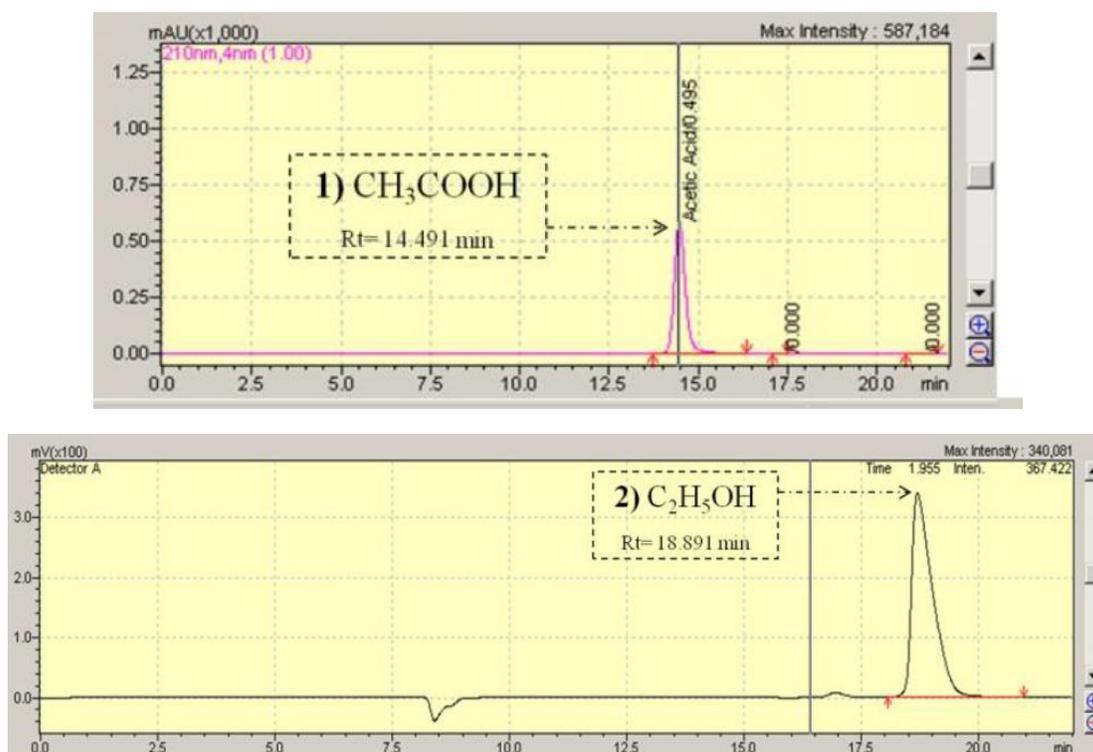


Figura 75 Tiempo de retención y sus correspondientes áreas para: a) ácido acético y 2) etanol.

Las curvas de calibración de CH_3COOH y $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ son obtenidas de la correlación de la concentración y la respuesta de los detectores. Se requirió de los siguientes reactivos: 1) CH_3COOH (99.7% Caledon Chemicals) y 2) $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ alcohol etílico grado USP (alcohol comercial). Muestras líquidas fueron tomadas a diferentes concentraciones conocidas de la siguiente manera: a) CH_3COOH (0.00109, 0.00437, 0.00875, 0.0175 y 0.035) mol/L y b) $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (0.513, 0.256, 0.128, 0.064 y 0.032) mol/L. La **Figura 76** representa la curva de calibración para cada especie.

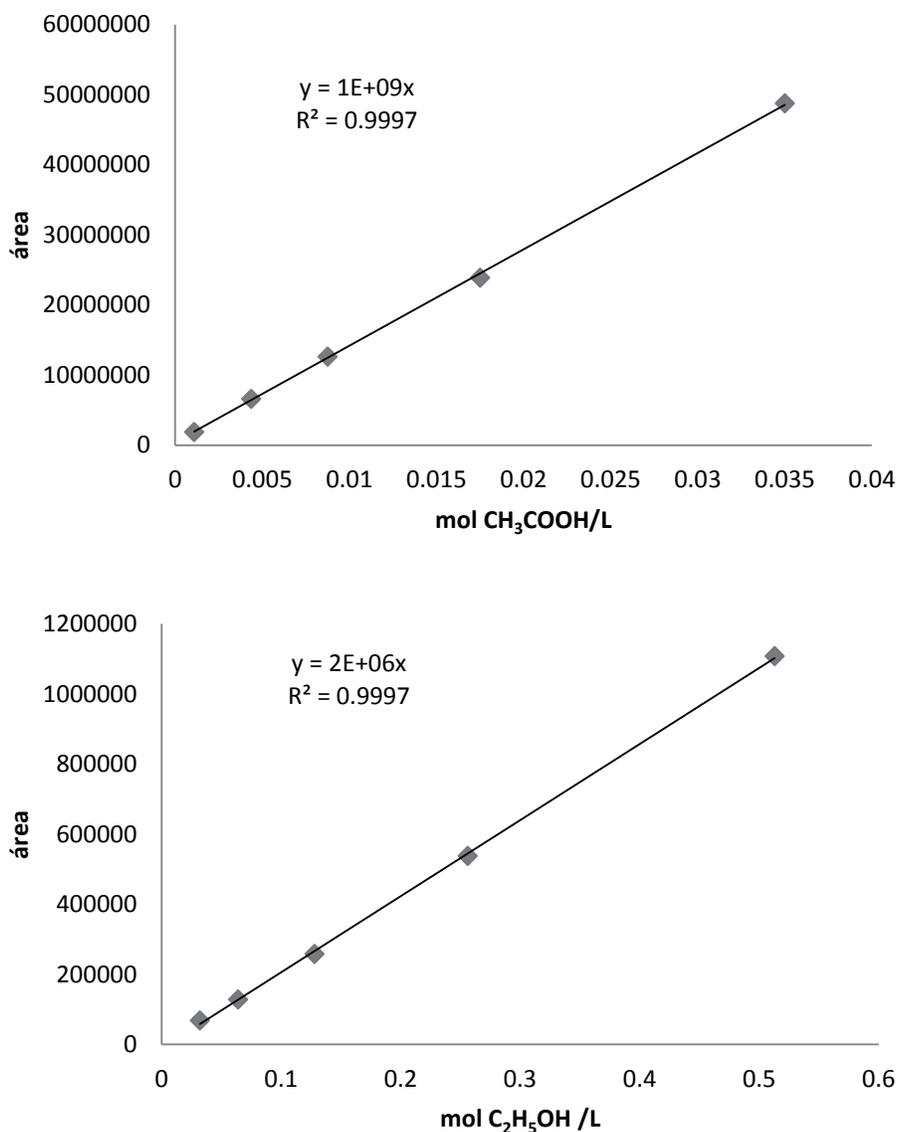


Figura 76 Curvas de calibración para: 1) ácido acético y 2) etanol.

Apéndice D: Reducción de las especies de platino

En las Figuras 77, 78 y 79 se presentan los perfiles de reducción para los tres lotes sintetizados del catalizador Pt/TiO₂. Debido a limitaciones en el equipo que se utilizó para realizar la etapa de reducción se montaron cargas de 1g aproximadamente. En todos los experimentos se monitoreó el proceso de reducción para cada carga utilizando un detector de conductividad térmica acoplado al equipo, cada perfil obtenido se muestra en las figuras siguientes.

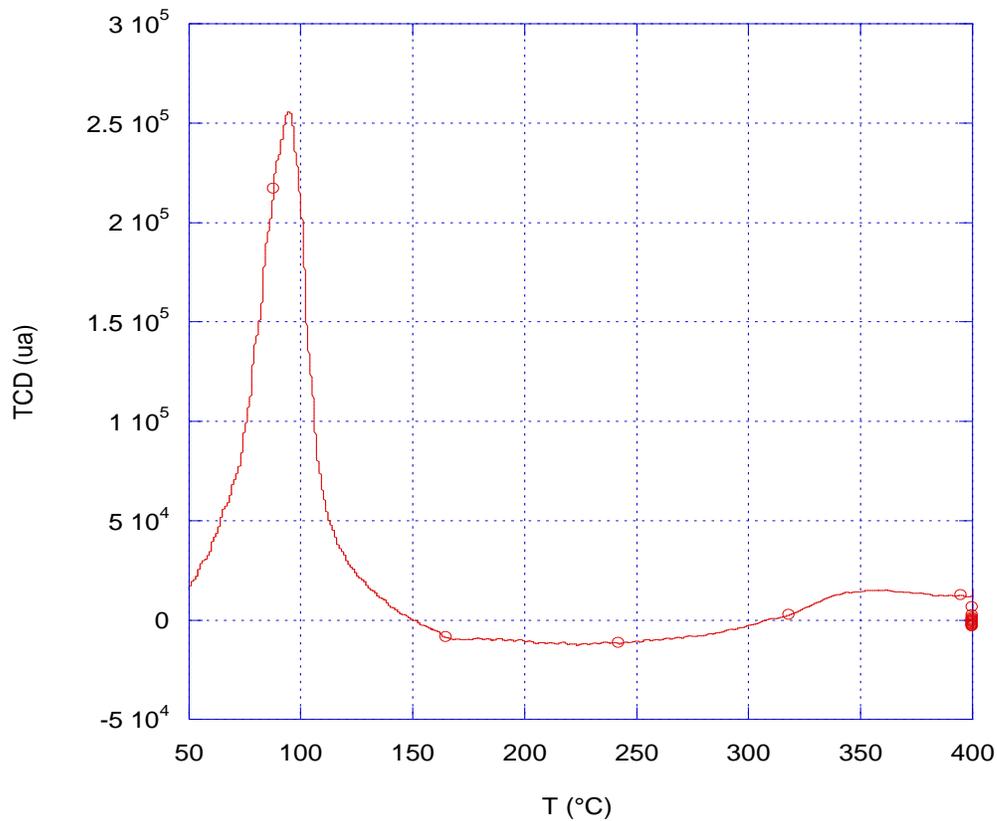


Figura 77 Perfil de reducción del catalizador Pt/TiO₂ (lote 1).

En todos los perfiles se observan dos ventanas de reducción, la primera de 50 a 150°C es asignada a la reducción del platino de acuerdo a la siguiente reacción:



La segunda ventana de reducción de 250 a 350 °C se asignó a desprendimiento de trazas de la sal precursora (Morales 2013).

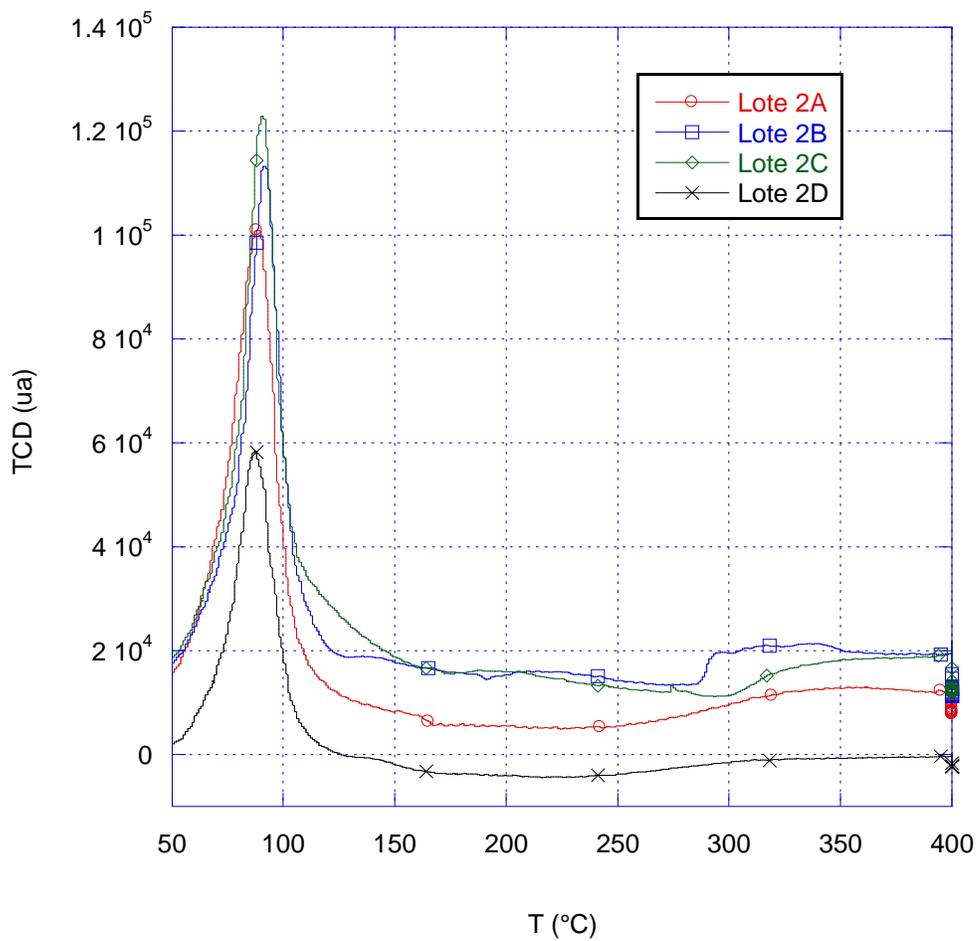


Figura 78 Perfil de reducción del catalizador Pt/TiO₂ (lote 2).

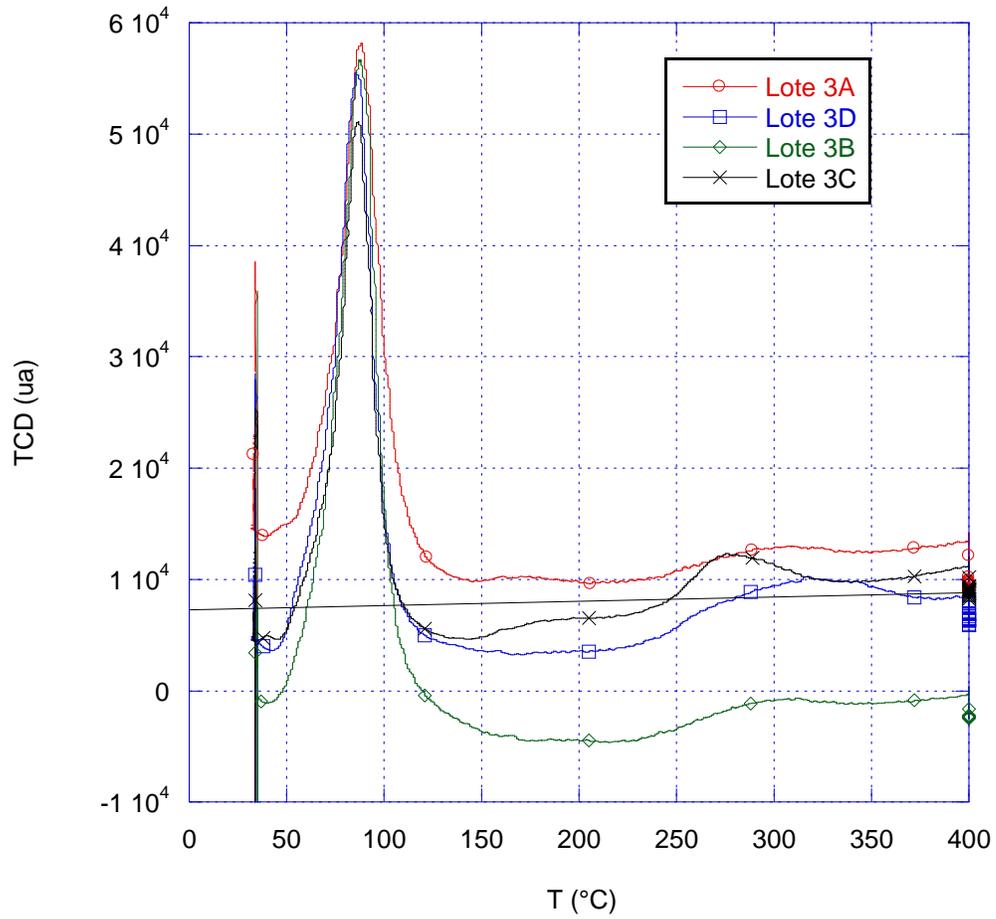


Figura 79 Perfil de reducción del catalizador Pt/TiO₂ (lote 3).

Apéndice E: Constantes cinéticas de reacción

El planteamiento del modelo cinético para un fenómeno tan complejo como la producción fotocatalítica de hidrógeno en medio heterogéneo requiere incluir varias etapas que se llevan a cabo tanto en serie como en paralelo e inclusive en ocasiones también pueden llevarse a cabo intercambios energéticos que afectan a la velocidad de reacción.

Un esquema probable para un catalizador no poroso sin las etapas de transporte de energía se puede representar de la siguiente manera:

1. Transporte de reactivos desde el seno de la fase fluida hasta la superficie externa del catalizador.
2. Adsorción de los reactivos sobre los puntos activos de la superficie catalítica.
3. Reacción química superficial en el catalizador.
4. Desorción de los productos desde los puntos activos de la superficie catalítica.
5. Transporte de los productos desde la superficie externa del catalizador hasta el seno de la fase fluida.

Para la determinación de la velocidad de reacción en la superficie del catalizador en las etapas superficiales se utiliza con mayor frecuencia en la literatura (Choi 2007) (Escobedo 2013) al modelo ideal de Langmuir-Hinshelwood con las siguientes condiciones:

- Toda la superficie del catalizador posee la misma actividad para la adsorción.
- No hay interacción entre las moléculas adsorbidas.
- La adsorción se limita a una capa monomolecular.
- Toda la adsorción transcurre mediante el mismo mecanismo, en un tiempo finito.
- Existe un equilibrio dinámico entre las velocidades de adsorción y desorción.

El modelo simplificado se expresa de la siguiente manera (Logan 2000):

$$r_i = \frac{k_i^k K_i^A C_i}{1 + \sum_{j=1}^n K_j^A C_j} \quad (43)$$

r_i =Velocidad de reacción

k_i^k =Constante cinética de reacción $\frac{mol}{g_{cat}min}$

K_i^A =Constante de adsorción $\frac{L}{mol}$

C_i =Concentración de especies participantes $\frac{mol}{L}$

Dado que el modelo requiere tanto de constantes de equilibrio de adsorción como constantes de velocidad de cada una de las reacciones que participan en el mecanismo general y para determinarlas se debe proponer dicho mecanismo en base a los intermediarios detectados para cada uno de los 8 agentes de sacrificio estudiados y generar una técnica analítica para el seguimiento de los mismos, se tuvo una considerable restrictiva técnica y temporal para generar estos datos debido a que la fase experimental se llevó a cabo en un lapso de 3 meses de estancia en la universidad de Western Ontario.

Apéndice F: Análisis económico

Una vez realizado el análisis técnico del uso de dos catalizadores para la producción fotocatalítica de hidrógeno, resulta importante efectuar un estudio económico que señale la factibilidad global en la puesta en marcha de dicho proyecto. En este documento se presentan 2 unidades que corresponden a la evaluación de costos del catalizador Pt/TiO₂ y de la escoria metalúrgica denominada Mital, estas evaluaciones económicas se efectuaron considerando un estudio de caso particular, en el cual se delimita el mercado a la industria del biodiesel para el tratamiento de su efluente de glicerol, utilizándolo como agente de sacrificio para la producción de hidrógeno.

Caso de estudio

El biodiesel es un combustible renovable que se puede obtener principalmente a partir de aceites vegetales, animales, así como aceites reciclados. Este combustible posee la ventaja de reducir las emisiones de gases que provocan el efecto invernadero generadas con el uso de combustibles fósiles, es por ello que su producción ha aumentado en los últimos años con una tasa de incremento anual de 28.5% (Vargas 2009).

Sin embargo, la producción de biodiesel tiene el inconveniente de generar glicerol crudo como subproducto del proceso (1 litro por cada 10 litros de biodiesel), problema que los grandes productores de biodiesel resuelven recuperando el glicerol y comercializándolo, no obstante, es una medida que las pequeñas y medianas empresas no son capaces de implementar debido a los altos costos implicados en este subproceso disponiendo este efluente de maneras inadecuadas para el ambiente o almacenándolo (Fu 2008).

El estudio técnico por su parte, mostró como una gran alternativa el empleo del efluente de glicerol crudo para generar gas rico en hidrógeno por medios fotocatalíticos evitando la disposición inadecuada de este subproducto de la industria del biodiesel y produciendo un combustible que podría mitigar los costos energéticos de dicho proceso.

Así bien, el producto a analizar dentro del presente análisis económico es la comparación de dos catalizadores utilizados para producir hidrógeno por medio de la degradación de glicerol proveniente de la industria del biodiesel.

La industria del biodiesel mexicano representa una gran oportunidad de mercado ya que crece constantemente desde sus inicios en 2007 hasta la actualidad. Durante el año 2012 alcanzó 0.7 millones de toneladas de producción proveniente de las 42 empresas registradas de biodiesel dentro del país (INEGI 2012).

Cabe mencionar que este estudio de caso de estudio se ha elegido por simplicidad, no obstante se prevé una proyección de crecimiento y expansión no solo debida al crecimiento de la industria del biodiesel, sino que podría ampliarse la oferta al servicio de otras industrias que generan efluentes propensos a la fotodegradación y producción de hidrógeno como la petroquímica, la industria tequilera, la farmacéutica entre otras.

Otra restricción de este análisis es que se limita a la producción y comercialización de catalizador y no aborda la etapa de operación de la planta de tratamiento y generación de hidrógeno ya que las características de la mezcla gaseosa posterior al tratamiento son función de los requerimientos específicos del cliente. Como servicio adicional, la empresa contempla los servicios de instalación de la planta de tratamiento, así como capacitación y mantenimiento.

Se recabó toda la información de los métodos, sustancias, equipos, aparatos y condiciones de operación en una hoja de cálculo de Excel, cuyo resumen se presenta en las secciones siguientes de este documento, al igual que los diagramas propuestos de las unidades requeridas y del proceso de producción para la explotación industrial del catalizador.

Las bases generales para el desarrollo del plan de negocios fueron las siguientes:

El estudio de mercado se fundó en que la demanda se delimita a la industria del biodiesel.

Se colocó una cantidad para publicar una página en la red WWW tipo Weebly con dominio (.com) como recurso de presencia en el mercado

Se consideraron regalías de 3% para la UNAM como se prevé en análisis anteriores efectuados por el equipo de investigación (Morales 2013).

No se realizaron prevenciones sobre el costo de la continuación de la investigación, del desarrollo tecnológico o del escalamiento dado que no forma parte de este estudio.

Se supuso una infraestructura con base en los equipos y etapas utilizadas en el análisis técnico.

Se propuso arrendar un local para fabricar, administrar y comercializar los catalizadores.

Se estimó el costo del equipamiento, costos fijos y variables para cada catalizador.

Se determinó el punto de equilibrio, costo y tasa de recuperación para cada catalizador.

Análisis para el catalizador Pt/TiO₂

La **Figura 80** muestra el diagrama de unidades utilizadas en el proceso de producción del catalizador, cada una de las unidades es descrita en la **Tabla 23** junto con su capacidad, potencia y precio. Se contemplan entre otras adquisiciones la compra de una camioneta para el transporte de materia prima, la compra de una planta desionizadora y el acondicionamiento de un espacio de oficinas para la atención a clientes.

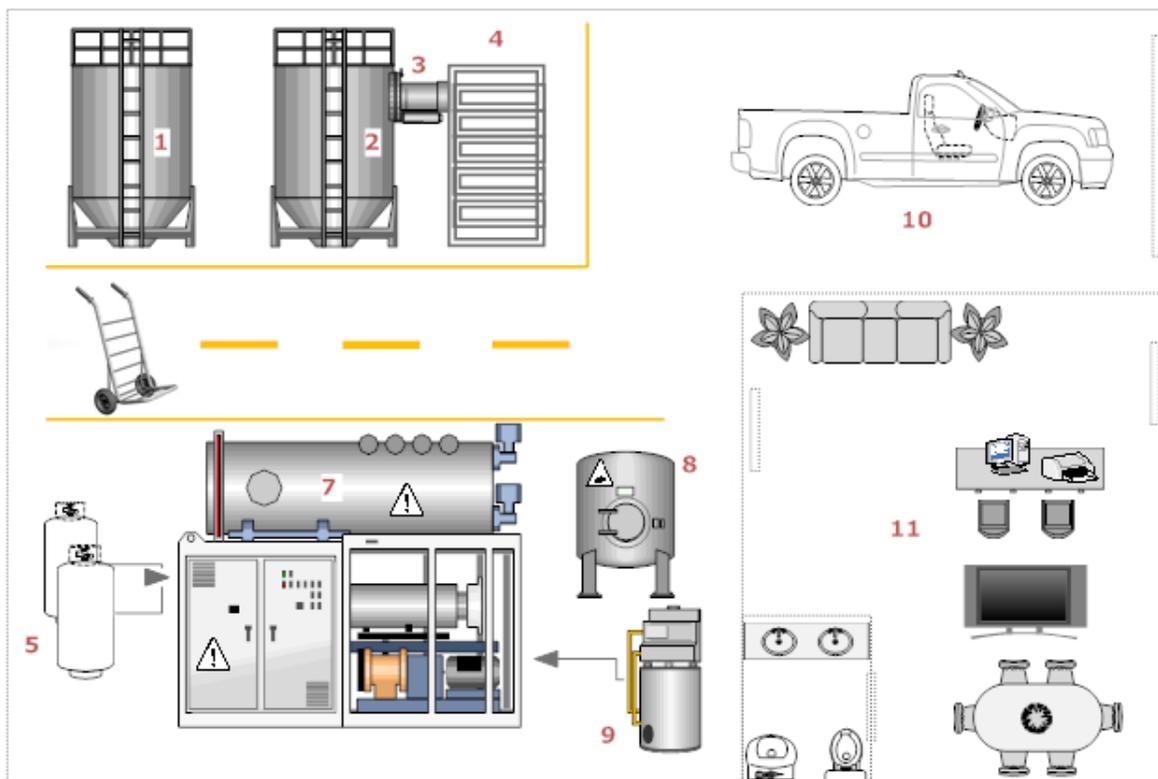


Figura 80 Diagrama de distribución de unidades de proceso para la síntesis del catalizador Pt/TiO₂.

Se estimaron los costos asociados a cada unidad de proceso ilustrada en la **Figura 80**, el resumen de estas estimaciones y la descripción de cada equipo se presentan en la **Tabla 23**, donde también se expresan las dimensiones y potencia reportadas por los fabricantes de cada equipo.

La **Tabla 24** presenta un resumen del cálculo de las depreciaciones de cada unidad según dos parámetros; los años de vida útil de cada unidad y su valor de desecho, con ello se establecen el costo anual y mensual depreciado que serán de utilidad para sumarlo a la contabilidad de cada mes y el cálculo del costo por unidad de producción.

Tabla 23 Costos de inversión en la producción del catalizador Pt/TiO₂

Equipo	Descripción	Capacidad	Potencia	Precio
1	Tolva de almacenamiento Degussa P-25	1m ³	-	\$25,000.00
2	Tolva de almacenamiento catalizador sintetizado	1m ³	-	\$25,000.00
3	Molino de impacto SBM PFW1214 III	200 g/ 2 L	4 kW	\$18,000.00
4	Rampa de operación	-	-	\$7,000.00
5	Tanque de almacenamiento tipo T N ₂		-	\$3,000.00
6	Tanque de almacenamiento tipo T Ar/H ₂		-	\$3,000.00
7	Reactor Impregnación/Reducción Cleaver Brooks D-76	5 kg/ 100 L	15 kW	\$2,800,000.00
8	Tanque de almacenamiento H ₂ PtCl ₆ Plaremesa acero inox. con recubrimiento plástico MFAP-P5	1 L	-	\$20,000.00
9	Planta desionizadora Vessel D-L1	1 L/ h	800 W	\$23,000.00
10	Camioneta pick-up Tornado 2014	-	-	\$182,000.00
11	Oficina de atención a clientes	-	-	\$150,000.00
				\$3,256,000.00

Tabla 24 Depreciación para la producción del catalizador Pt/TiO₂

Equipo	Descripción	Años de vida útil	Valor de desecho	Precio	Anual	Mensual
1	Tolva de almacenamiento Degussa P-25	20	\$5,000	\$25,000	\$1,000	\$83
2	Tolva de almacenamiento catalizador sintetizado	20	\$5,000	\$25,000	\$1,000	\$83
3	Molino de impacto SBM PFW1214 III	10	\$3,600	\$18,000	\$1,440	\$120
4	Rampa de operación	20	\$1,400	\$7,000	\$280	\$23
5	Tanque de almacenamiento tipo T N ₂	6	\$600	\$3,000	\$400	\$33
6	Tanque de almacenamiento tipo T Ar/H ₂	6	\$600	\$3,000	\$400	\$33
7	Reactor Impregnación/Reducción Cleaver Brooks D-76	20	\$560,000	\$2,800,000	\$112,000	\$9,333
8	Tanque de almacenamiento H ₂ PtCl ₆ Plaremesa acero inox. con recubrimiento plástico MFAP-P5	10	\$4,000	\$20,000	\$1,600	\$133
9	Planta desionizadora Vessel D-L1	5	\$4,600	\$23,000	\$3,680	\$307
10	Camioneta pick-up Tornado 2014	7	\$36,400	\$182,000	\$20,800	\$1,733
11	Oficina de atención a clientes	10	\$30,000	\$150,000	\$12,000	\$1,000
				\$3,256,000		\$12,883

En la **Tabla 25** se presentan los costos asociados a la producción del catalizador dividiéndose en 2 grupos; costos fijos (no dependen del número de unidades producidas) y costos variables (dependen del número de unidades producidas). Para el cálculo de costos fijos se estimó el pago de 4 trabajadores con distintas funciones descritas en la **Tabla 26**, la renta de un local en la delegación Cuauhtemoc cotizado a precios del 2014, un gasto promedio de agua con tarifa de bajo consumo debido a que el proceso no requiere del uso de gran cantidad de agua, un gasto promedio de gasolina y se integró el cálculo mensual de las depreciaciones estimadas en la **Tabla 27**.

Tabla 25 Costos mensuales en la producción del catalizador Pt/TiO₂

Tipo	Descripción	Costo unitario	Cantidad	Costos mensuales
F	Personal (Total)	-	-	\$28,000.00
	Operadores	9000	1	\$9,000.00
	Soporte de operador/ Chofer	6000	1	\$6,000.00
	Secretaria	6000	1	\$6,000.00
	Ejecutivo de ventas	7000	1	\$7,000.00
F	Renta del local (200 m ³ , Del. Cuahutemoc, DF.	15000	1	\$15,000.00
F	Agua (3 m ³ promedio, tarifa bajo consumo)	345	1	\$345.00
V	Luz (Tarifa baja tensión a costos del centro de México) \$/KWh	1.522	4000	\$6,088.00
V	TiO₂ Degussa P-25 (Considerando que el costo comercial es de 150 US/T) \$/kg	2.2	5	\$11.00
V	H₂PtCl₅ (Sigma Aldrich) \$/g	823.5	100	\$82,350.00
V	N₂ (CRYOINFRA) \$/m ³	466.87	1.5	\$700.31
V	Ar/H₂ (CRYOINFRA 90/10) \$/m ³	647.75	1	\$647.75
F	Gasolina (Considerado el promedio) \$/L	14	72	\$1,008.00
F	Depreciaciones			\$12,883.33
*(F) Costos Fijos, (V) Costos Variables				\$147,033.39

Se estimó el precio comercial de cada gramo producido sumando los costos fijos y costos promedio variables (para producción de 3 a 7 kg), el total obtenido se divide entre una producción hipotética de 5,000 g mensuales y se considera una ganancia del 25% y un factor de redondeo, este cálculo se presenta a continuación.

$$\left(\frac{\$147,033.39}{5000g} \right) * 1.25 = 36.75 \$/g = \mathbf{37 \$/g}$$

Utilizando el costo unitario estimado se calculó el punto de equilibrio tomando en cuenta los costos fijos y los costos variables por cada unidad vendida, este cálculo se expresa en la **Figura 81** que indica los costos totales, el ingreso por ventas y la utilidad neta.

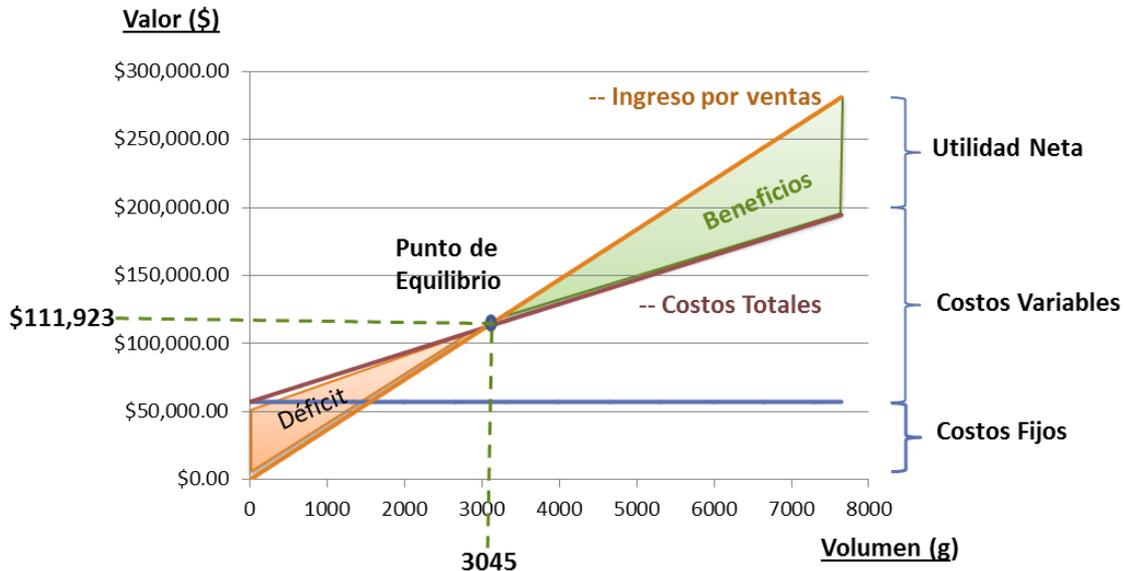


Figura 81 Cálculo del punto de equilibrio para la producción del catalizador Pt/TiO₂.

Para un costo por gramo de \$ 37.00 y una producción hipotética de 5,000 g mensuales se obtiene un punto de equilibrio en 3,045 unidades vendidas o \$ 111,923.00, esta cantidad representa el mínimo de venta mensual para obtener utilidades. Dado que la producción mensual de glicerol crudo proveniente de las 42 empresas de biodiesel reportó en el 2012 una cifra de 320,000 L mensuales (Vargas 2009) y se requieren 0.15 g de catalizador por cada litro tratado, el mercado probable de venta para el caso de estudio serían alrededor de 50,000 g, lo cual proporciona la certeza de una venta mínima mensual de 5,000 g de catalizador, lo cual representa solo el 10 % de la demanda potencial, con oportunidad de expansión a otros mercados.

Haciendo uso del valor de costos fijos y el flujo de efectivo anual se puede obtener la tasa de recuperación de la inversión (TIR) (Rodríguez 1981) la cual determina el tiempo hipotético requerido en años para recuperar la inversión inicial.

$$TIR = \frac{\text{Costos Fijos}}{(\text{Precio unitario})(\text{Venta Anual})} = \frac{\$3,256,000}{(37\$/g)(5,000g/mes)(12meses/año)} = 1.47 \text{ años}$$

Para el catalizador Pt/TiO₂ la TIR indica un tiempo de año y medio para la recuperación de la inversión.

Análisis para el catalizador de Escoria metalúrgica de hierro.

La **Figura 82** muestra el diagrama de unidades utilizadas en el proceso de producción del catalizador, cada una de las unidades es descrita de manera análoga a la unidad anterior para el catalizador Pt/TiO₂, en la **Tabla 28** se describe cada uno de los equipos, su capacidad, potencia y precio. Se contemplan entre otras adquisiciones la compra de una camioneta para el transporte de materia prima, la compra de una planta desionizadora y el acondicionamiento de un espacio de oficinas para la atención a clientes.

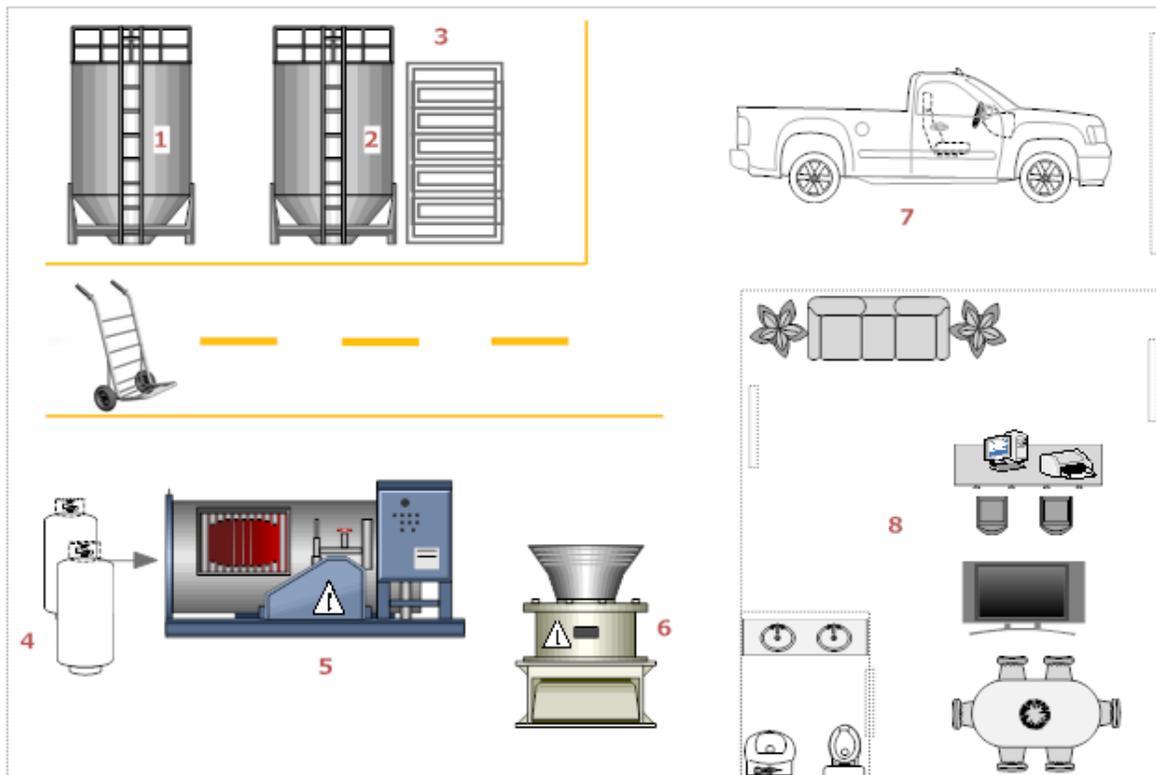


Figura 82 Diagrama de distribución de unidades de proceso para la preparación del catalizador escoria metalúrgica.

Al igual que la unidad anterior se estimaron los costos asociados a cada unidad de proceso ilustrada en la figura anterior reportados en la **Tabla 26**, la **Tabla 27** presenta un resumen del cálculo de las depreciaciones de cada unidad, y en la **Tabla 28** se presentan los costos asociados a la producción del catalizador tanto para costos fijos como para costos variables, para este último caso se amplió a 5 trabajadores debido a que el volumen de producción de la escoria metalúrgica es mayor.

Tabla 26 Costos de inversión para la producción del catalizador escoria Mital.

Equipo	Descripción	Capacidad	Potencia	Precio
1	Tolva de almacenamiento Escoria	7 m ³	-	\$45,000.00
2	Tolva de almacenamiento Escoria tratada	7 m ³	-	\$45,000.00
3	Rampa de operación	-	-	\$7,000.00
4	Tanque de almacenamiento Ar/H ₂		-	\$3,000.00
5	Reactor Reducción Cleaver Brooks CI270-S-150-FDC	15 kg/ 150 L	12 kW	\$950,000.00
6	Molino triturador de mandíbula contaminador SBM YCI200-T4A	15 L	18 kW	\$340,000.00
7	Camioneta pick-up Tornado 2014	-	-	\$182,000.00
8	Oficina de atención a clientes	-	-	\$150,000.00
				\$1,722,000.00

Tabla 27 Depreciación para la producción del catalizador Escoria Mital.

Equipo	Descripción	Años de vida útil	Valor de desecho	Precio	Anual	Mensual
1	Tolva de almacenamiento Escoria	20	\$9,000	\$45,000	\$1,800	\$150
2	Tolva de almacenamiento Escoria tratada	20	\$9,000	\$45,000	\$1,800	\$150
3	Rampa de operación	20	\$1,400	\$7,000	\$280	\$23
4	Tanque de almacenamiento Ar/H ₂	6	\$600	\$3,000	\$400	\$33
5	Reactor Reducción Cleaver Brooks CI270-S-150-FDC	20	\$190,000	\$950,000	\$38,000	\$3,167
6	Molino triturador de mandíbula contaminador SBM YCI200-T4A	10	\$68,000	\$340,000	\$27,200	\$2,267
7	Camioneta pick-up Tornado 2014	7	\$36,400	\$182,000	\$20,800	\$1,733
8	Oficina de atención a clientes	10	\$30,000	\$150,000	\$12,000	\$1,000
				\$1,722,000		\$8,523

Tabla 28 costos mensuales en la producción del catalizador escoria Mital.

Tipo	Descripción	Costo unitario	Cantidad	Costos mensuales
F	Personal (Total)	-	-	\$34,000.00
	Operadores	9000	1	\$9,000.00
	Soporte de operador/ Chofer	6000	2	\$12,000.00
	Secretaria	6000	1	\$6,000.00
	Ejecutivo de ventas	7000	1	\$7,000.00
F	Renta del local (200 m³, Del. Cuahutemoc, DF.	15000	1	\$15,000.00
F	Agua (3 m³ promedio, tarifa bajo consumo)	345	1	\$345.00
V	Luz (Tarifa baja tensión a costos del centro de México) \$/KWh	1.522	2500	\$3,805.00
V	Escoria Metalurgica \$/kg (\$20/Ton)	0.02	15	\$0.30
V	Ar/H₂ (CRYOINFRA 90/10) \$/m³	647.75	1	\$647.75
F	Gasolina (Considerado el promedio) \$/L	14	72	\$1,008.00
F	Depreciaciones			\$8,523.33
*(F) Costos Fijos, (V) Costos Variables				\$63,329.38

Se estimó el precio comercial de cada gramo producido sumando los costos fijos y costos promedio variables (para producción de 10 a 20 kg), el total obtenido se divide entre una producción hipotética de 15,000 g mensuales y se considera una ganancia del 25% y un factor de redondeo, este cálculo se presenta a continuación.

$$\left(\frac{\$63,329.38}{15,000g} \right) * 1.25 = 5.27 \$/g = \mathbf{6 \$/g}$$

Utilizando el costo unitario estimado se calculó el punto de equilibrio tomando en cuenta los costos fijos y los costos variables por cada unidad vendida, este cálculo se expresa en la Figura 84 que indica los costos totales, el ingreso por ventas y la utilidad neta.

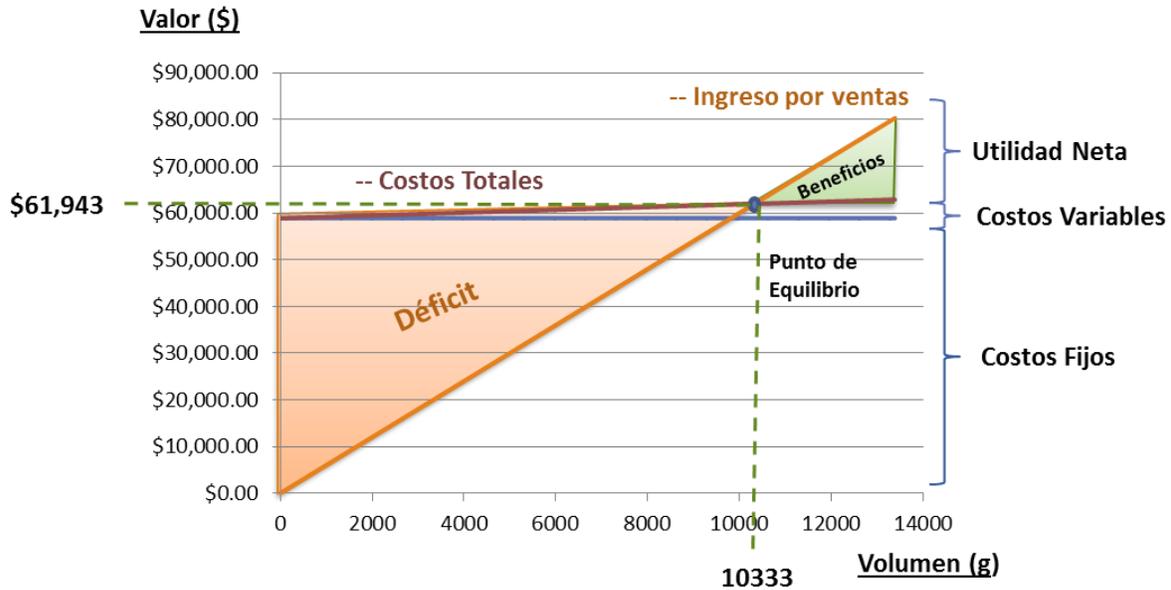


Figura 83 Cálculo del punto de equilibrio para la producción del catalizador escoria metalúrgica.

Para un costo por gramo de \$ 6.00 se obtiene un punto de equilibrio en 10333 unidades vendidas o \$ 61,943.00, esta cantidad representa el mínimo de venta mensual para obtener utilidades. Dado que la producción mensual de glicerol crudo proveniente de las 42 empresas de biodiesel reportó en el 2012 una cifra de 320,000 L mensuales y se requieren 0.54 g de catalizador por cada litro tratado, el mercado probable de venta para el caso de estudio serían alrededor de 172,800 g, lo cual proporciona la certeza de una venta mínima mensual del solo el 6 % de la demanda potencial, con oportunidad de expansión a otros mercados.

Haciendo uso del valor de costos fijos y el flujo de efectivo anual se puede obtener la tasa de recuperación de la inversión (TIR) (Rodríguez 1981) la cual determina el tiempo hipotético requerido en años para recuperar la inversión inicial.

$$TIR = \frac{\text{Costos Fijos}}{(\text{Precio unitario})(\text{Venta Anual})} = \frac{\$1,722,000}{(6\$/g)(15,000g/mes)(12meses/año)} = 1.59 \text{ años}$$

Para el catalizador constituido por escoria metalúrgica la TIR indica un tiempo de año y medio para la recuperación de la inversión, superior al calculado para el catalizador Pt/TiO₂ de 1.47 años de TIR.

Análisis comparativo de ambos catalizadores

El análisis económico de cada catalizador determinó un costo unitario de 37 \$/g para el catalizador Pt/TiO₂ mientras que para el catalizador de escoria metalúrgica el costo solo fue de 6 \$/g. A simple juicio, estos datos representarían una mayor conveniencia económica en la producción de la escoria metalúrgica, sin embargo, es necesario realizar la comparación de estos catalizadores teniendo en cuenta el consumo de estos por litro de glicerol crudo tratado.

Al realizar el análisis del costo por litro tratado se debe recordar que el análisis técnico determinó que se requieren 0.54 g de escoria metalúrgica para tratar un litro de glicerol crudo, mientras que para el catalizador Pt/TiO₂ solo se emplean 0.15 g/L, a continuación se detallan los cálculos considerando un factor de redondeo.

Escoria Metalúrgica

$$0.54 \frac{g}{L} * 6 \frac{\$}{g} = 3.24 \frac{\$}{L} = \mathbf{4 \$/L}$$

Pt/TiO₂

$$0.15 \frac{g}{L} * 37 \frac{\$}{g} = 5.55 \frac{\$}{L} = \mathbf{6 \$/L}$$

Los cálculos anteriores señalan de nuevo la conveniencia en la producción de la escoria metalúrgica como catalizador, en especial si no se tiene un gran interés en la producción de hidrógeno. Sin embargo, si este análisis se efectuara en función de la cantidad de hidrógeno producido se debería tener en cuenta que el catalizador Pt/TiO₂ tiene una velocidad de producción de hidrógeno mayor a la que presenta la escoria metalúrgica con valores máximos de 0.2 μmol H₂/cm³ h para el catalizador Pt/TiO₂ y de 0.008 μmol H₂/cm³ h para la escoria. A continuación se detallan los cálculos considerando un factor de redondeo, 4 días de reacción y una cámara de gases de 5 L y 40 L de tratamiento.

Escoria Metalúrgica

$$0.54 \frac{g}{L} * 6 \frac{\$}{g} * \frac{1}{0.008 \frac{\mu mol H_2}{cm^3 h}} * \frac{1}{96h} * \frac{1}{5000 cm^3} * 40L * \frac{1000 \mu mol H_2}{1 mmol H_2}$$

$$= \mathbf{33.75 \frac{\$}{mmol H_2}} = \mathbf{34 \frac{\$}{mmol H_2}}$$

Pt/TiO₂

$$\begin{aligned}
 & 0.15 \frac{g}{L} * 37 \frac{\$}{g} * \frac{1}{0.2 \mu mol \frac{H_2}{cm^3 h}} * \frac{1}{96h} * \frac{1}{5000 cm^3} * 40L * \frac{1000 \mu mol H_2}{1 mmol H_2} \\
 & = 2.31 \frac{\$}{mmol H_2} = \mathbf{3 \$/ mmol H_2}
 \end{aligned}$$

Éstos últimos resultados solo son una estimación del costo que representaría para la producción de 1 mmol de hidrógeno, esto a su vez implicaría la implementación de un sistema de mayor tamaño para el tratamiento de mayor cantidad de glicerol crudo y el uso de mayor cantidad de catalizador para el caso de la escoria metalúrgica.

Si solo se considera el tratamiento del efluente de glicerol crudo y no se pretende hacer énfasis en la producción de hidrógeno como factor comercial o de autoconsumo, la escoria metalúrgica estudiada podría representar una atractiva herramienta para disponer de este desecho de la industria del biodiesel, sin embargo, si se pretende obtener una buena producción de hidrógeno es conveniente el uso del catalizador Pt/TiO₂.

Dado que la implementación de un sistema de mayor tamaño destinado para el tratamiento de glicerol crudo con el uso de escoria metalúrgica genera una restrictiva técnica debido al espacio utilizado para el proceso, se tiene una gran promesa al incrementar la actividad de la escoria metalúrgica bajo el control de la temperatura de reducción o la exploración de otras escorias metalúrgicas con mayores porcentajes de hierro o cobre en su estructura. Al incrementar la actividad fotocatalítica del catalizador aumentaría la factibilidad técnico-económica del proceso que, de momento, no logra competir con el catalizador Pt/TiO₂ cuando la finalidad principal es la obtención de hidrógeno.

Apéndice F: Constante aparente de velocidad de reacción

Para obtener mayores resultados durante dicha estancia, se centró el estudio en la producción de hidrógeno tomando como base los objetivos específicos de este proyecto y considerando el mismo como un parte-aguas en esta línea de investigación, dejando como trabajo a futuro la determinación precisa de la cinética de reacción.

Dada la necesidad de generar un parámetro que sea de utilidad para la comparación de la eficiencia de la reacción para cada una de las condiciones estudiadas se estimó la eficiencia cuántica, pero además se determinó la constante aparente de velocidad de reacción, la cual es de utilidad en la comparación global al modificar las condiciones de reacción.

La constante aparente de velocidad de reacción se estimó considerando que la variación de la producción de hidrógeno con respecto al tiempo es lineal, creciente y que dentro de la literatura (Abe 2004) se utilizan las reacciones de orden cero en la producción fotocatalítica de hidrógeno, en especial cuando se lleva a cabo sobre una superficie saturada de reactivo.

Para el caso de las reacciones de orden cero, la velocidad de formación de producto viene dada por la siguiente ecuación (Avery 2000):

$$\frac{d[P]}{dt} = k$$

Cuya integración conduce a:

$$[P] = [P]_0 + kt$$

Donde $[P]$ =Concentración del producto con respecto al tiempo, $[P]_0$ =Concentración inicial, t =Tiempo y k =Constante aparente de velocidad de reacción.

Un ejemplo del empleo de la expresión lineal de orden cero para obtener la constante aparente de velocidad de reacción se presenta para la **Figura 84**, en la cual se elabora la regresión lineal de la curva de producción de hidrógeno y se adquiere la constante aparente de velocidad de reacción (k), de la pendiente expresada en la ecuación obtenida.

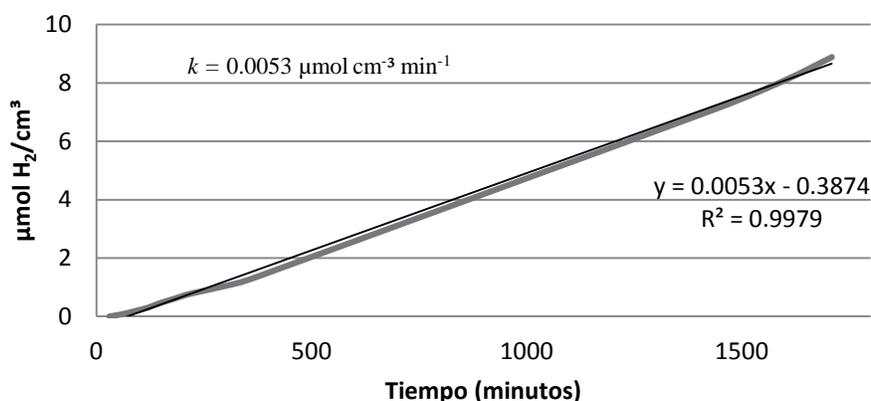


Figura 84. Producción de hidrógeno a 29 horas de reacción a condiciones óptimas de referencia utilizando el catalizador Pt/TiO₂, con el uso de etanol.