



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

**FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES ZARAGOZA**

**“Producción de hidrógeno mediante fotocatalisis heterogénea empleando glicerol y Pt/TiO<sub>2</sub>”**

**T E S I S**

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

**INGENIERO QUÍMICO**

P R E S E N T A:

**ESTRADA SÁNCHEZ ESTEFANIA MONSERRAT  
FLORES BELLO LUIS EDUARDO**

TUTOR:  
**DRA. ARIADNA ALICIA MORALES PÉREZ**

FECHA:

**CDMX, 2016**





Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO  
FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES  
\*ZARAGOZA\*  
CARRERA DE INGENIERÍA QUÍMICA

OFICIO: FESZ/JCIQ/ 015/16  
ASUNTO: Asignación de Jurado

Alumno (a) Estrada Sánchez Estefania Monserrat

**PRESENTE**

En respuesta a su solicitud de asignación de jurado, la jefatura a mi cargo, ha propuesto a los siguientes sinodales:

|            |                                       |
|------------|---------------------------------------|
| PRESIDENTE | M. EN I. RAFAEL SÁNCHEZ DIRZO         |
| VOCAL      | DRA. ARIADNA ALICIA MORALES PÉREZ *   |
| SECRETARIO | I.Q. GONZALO RAFAEL COELLO GARCÍA     |
| SUPLENTE   | M. EN C. ANA LILIA MALDONADO ARELLANO |
| SUPLENTE   | M. EN I. MARIANO PÉREZ CAMACHO        |

Sin más por el momento, reciba un cordial saludo.

ATENTAMENTE  
"POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU"  
México D.F. a 18 de Enero de 2016

JEFA DE CARRERA



I.Q. DOMINGA ORTIZ BAUTISTA





UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES

\*ZARAGOZA\*

CARRERA DE INGENIERÍA QUÍMICA

OFICIO: FESZ/JCIQ/ 021/16

ASUNTO: Asignación de Jurado

Alumno (a) Flores Bello Luis Eduardo

PRESENTE

En respuesta a su solicitud de asignación de jurado, la jefatura a mi cargo, ha propuesto a los siguientes sinodales:

|            |                                       |
|------------|---------------------------------------|
| PRESIDENTE | M. EN I. RAFAEL SÁNCHEZ DIRZO         |
| VOCAL      | DRA. ARIADNA ALICIA MORALES PÉREZ *   |
| SECRETARIO | I.Q. GONZALO RAFAEL COELLO GARCÍA     |
| SUPLENTE   | M. EN C. ANA LILIA MALDONADO ARELLANO |
| SUPLENTE   | M. EN I. MARIANO PÉREZ CAMACHO        |

Sin más por el momento, reciba un cordial saludo.

ATENTAMENTE  
"POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU"  
México D.F. a 18 de Enero de 2016

JEFA DE CARRERA

  
I.Q. DOMINGA ORTIZ BAUTISTA



---

# AGRADECIMIENTOS

Queremos agradecer al Instituto de Ingeniería de la UNAM por la infraestructura proporcionada para la realización de la presente tesis, así como a la Dra. Rosa María Ramírez Zamora; por el apoyo y la asesoría brindada.

Agradecemos al Jurado; por los comentarios, observaciones y sugerencias que aportaron para que el presente trabajo tuviera éxito.

Agradecemos a la Dra. Aida Gutiérrez Alejandre de UNICAT, FQ, UNAM por el préstamo del equipo para la técnica de UV-Vis; al Fis. Josué Romero Ibarra del IIM, UNAM por su apoyo en la técnica SEM; a la Dra. Gretchen T. Lapidus Lavine de la UAMI por el préstamo del equipo de AA, así mismo al Dr. Robinson Torres por la asesoría en este último equipo; a la Dra. Sara Núñez Correa de la UV por su colaboración en este trabajo, por la asesoría acerca de la técnica del TGA y consejos; a la M. en C. Leticia García Montes de Oca por el apoyo en el Laboratorio de Ingeniería Ambiental del IINGEN.

Principalmente agradecemos a nuestra directora de tesis la Dra. Ariadna Alicia Morales Pérez; por habernos dado la oportunidad de llevar a cabo este interesante y desafiante proyecto, por la asesoría, la confianza que depositó en nosotros, por el apoyo que nos brindó en la parte experimental, los consejos que nos dió para enfrentar las dificultades que nos presentaron, tanto personales como profesionales en la realización de este trabajo, y que en todo momento hemos recibido su amistad.

Por último, les agradecemos a la M. en I. Cynthia Grisell Tabla Vázquez y a la M. en I. Sandra Yazmin Arzate Salgado; por orientarnos y transmitirnos parte de sus conocimientos, ayudarnos en todo lo necesario y ofrecernos su amistad. A nuestros compañeros (as) del IINGEN por la ayuda que nos brindaron en algún momento y formar parte de esta etapa.

Y al programa de apoyo de la Universidad Nacional Autónoma de México: *Becas para Titulación ex Alumnos de Alto Rendimiento 2015*, por la beca otorgada para el término de este proyecto.

## *DEDICATORIA*

*Gracias a DIOS y a la virgen de Juquila, por guiarme por el buen camino y tener sus bendiciones cada día.*

*Con gran amor, cariño y respeto dedicado éste trabajo a mis padres PILAR y MIGUEL, con quienes estaré agradecida, por ser el motivo de inspiración y de superación, por darme la fortaleza para culminar mi carrera, porque sin importar las adversidades siempre vieron la manera de apoyarme, gracias por estar conmigo, por su amor, confianza y paciencia, gracias por apoyarme a lograr este objetivo que me propuse hace algunos años, y por qué ambos creyeron en mí.*

*Dedico mi empeño y esfuerzo a mi hermano, que no importa las caídas que se puedan atravesar por la vida, siempre serán experiencias y que aun así se pueden lograr los sueños.*

*A mis Abuelos por su cariño y amor, a mis tíos(as) porque de cada uno recibí, las palabras precisas para comprender las cosas, gracias por el apoyo brindado, a mis primos con quienes he compartido tantas cosas, por esos momentos agradables e inolvidables.*

*A mis compañeros de la universidad, ya que con ellos compartí triunfos, fracasos, desveladas y alegrías, quienes sin esperar algo a cambio compartieron sus conocimientos, a cada uno de ellos gracias por acompañarme en esta etapa de mi vida.*

*Por último, a dos amigos Luis y Vianney quienes me brindaron su cariño y apoyaron durante este tiempo, porque a pesar de nuestras diferencias siempre estuvimos unidos, gracias por las sonrisas, alegrías y aventuras, gracias por haber culminado éste trabajo juntos.*

---

## DEDICATORIAS

Me gustaría dedicar este trabajo a mis padres **Alejandro Flores Zapata y Eva Bello Olivares**, parte fundamental del mismo, su comprensión, apoyo, ayuda, cariño, amor, consejos, educación y su esfuerzo lograron que me desarrollara a un nivel profesional y llegar a ser la persona que soy en la actualidad, muchos de mis logros se los debo a ustedes entre los que se incluye este. Me formaron con reglas y con algunas libertades, pero al final de cuentas, me motivaron constantemente para alcanzar mis anhelos. De todo corazón muchas gracias.

Así también a mis hermanos **Daniel Alejandro Flores Bello y Karen Giovanna Flores Bello**, por el apoyo recibido durante todos estos años, al compartir conmigo triunfos, fracasos, sueños e inquietudes. Parece como si nunca hubiéramos estado en paz, siempre batallando por cualquier cuestión, sin embargo siempre llegaron los momentos en los que nuestra lucha cesó e hicimos tregua para lograr metas conjuntas, Les agradezco no sólo por estar presentes aportando buenas cosas a mi vida, sino por los grandes lotes de felicidad y de diversas emociones que siempre me han causado. Muchas gracias por todo y sobre todo a **Jacko** que a pesar de llegar tarde, enojado triste o cansado él me recibía con una gran sonrisa para seguir adelante.

Por último y no menos importante a mi familia, empezando con mis abuelos paternos **Daniel Flores Alvarado y Teresa Zapata Pineda**, a mis tíos paternos **Elizabeth Flores Zapata, Roberto Martínez Calderón**, a mis primos **Viridiana Jacqueline Martínez Flores, Mayra Valeria Martínez Flores, Jesús Roberto Martínez Flores** y a mi sobrino **Ángel Santiago Martínez Flores**, también a mi abuela materna **Edith Guadalupe Olivares Jaimes** a mis tíos maternos **José Trinidad Olivares Jaimes, Gabriela Patricia Olivares Jaimes**. Siempre me he sentido maravillado por la linda familia que tengo, se han preocupado por mí desde el momento en que llegue a este mundo, me han formado para saber cómo luchar y salir victorioso antes las diversas adversidades de la vida. Muchos años después, sus enseñanzas no cesan y aquí estoy, con un nuevo logro exitosamente conseguido, mi proyecto de tesis. Quiero agradecerles por todo, no me alcanzan las palabras para expresar el orgullo y lo bien que me siento por tener una familia tan asombrosa.

Por otra parte, a mis amigos de toda la vida **Leonardo Arvizu, Jennifer Sandoval, Irving Lara, Heber Robles, Irvin Baeza, Francisco Quintero, Arturo Espinosa, Cesar Luna y Fabián Hernández**. Primero que nada agradecerles la amistad tan duradera que me han brindado, a muchos los conocí durante la secundaria o en el CCH, y me ayudaron a sobreponerme de muchas situaciones difíciles, los sigo considerando parte importante de mi persona, ya que me enseñaron a ser como soy. Muchas gracias a todos ustedes y espero seguir contando con su amistad por muchos años más

A mis amigos de la facultad **Gilberto, Dennise, Martha, Oscar, Fanny, David, Hugo, Vianney, Michel Santiago, Michelle Cerero, Michele Sánchez, Marcos, Christian, Daniel, Ángel, Sonia, Luz y familia, Yazmín, Omar Jasso, Mary, Marisol, Moni, Janet**. Muchas gracias por brindarme su amistad durante tanto tiempo, por compartir conmigo sus conocimientos, su manera divertida de ver la vida, sé que con muchos conviví y con otros no tanto, pero los considero mis amigos, inclusive a algunos como si fueran parte de mi familia, gracias por todos esos momentos buenos y malos, las reuniones, las comidas y las cervezas, (anécdotas que seguimos recordando cada que nos vemos), por los apodos y

por los buenos partidos con los **Perros Salvajes**. En pocas palabras gracias por ser parte importante de mi vida.

A las personas del IINGEN:

Me gustaría agradecer sinceramente a mi asesora de Tesis **Dra. Ariadna Alicia Morales Pérez**, su esfuerzo y dedicación, sus conocimientos, orientación, persistencia, paciencia y motivación lograron encaminarme por el camino correcto. Es cierto, no fue nada fácil, ni mucho menos, sin embargo gracias a su ayuda, esto ha parecido un tanto menos complicado, el resultado ha sido espectacular, mejor de lo que imaginaba y una gran parte del desarrollo de este trabajo se lo debo a usted.

Igualmente agradecerle a **Gris Tabla, Sandra Arzate, Cecilia Abraham, Brenda Alcantar**, quienes sin esperar nada a cambio compartieron su conocimiento, alegrías y tristezas, gracias por su tiempo, dedicación, sugerencias y comentarios para mejorar este trabajo. Por ser unas excelentes personas y brindarme su amistad durante mi estancia en el instituto.

A personas que he conocido durante mi vida siendo parte importante en ella **Ulises Mendoza, Alan Hernández y familia, Octavio Zúñiga, Allison Denise, Alejandro Hernández, Diego Villa, Christian Chavero, Diego Cisneros, Susye Gallegos, Andrea Soriano, Liliana Ortiz, Nidya Andrea, Adriana Ortega, Marlene Soriano, Lázaro Avendaño y familia**, con cada una he compartido en diversas etapas de mi vida, al grado de tener buenas y malas experiencias, gracias por brindarme su amistad apoyo, compañía y consejos que aún me siguen sirviendo, ya que nunca dejamos de aprender cosas nuevas. Y una dedicatoria especial a **Veronica Gil**, que siempre estuvo presente para apoyarme, aconsejarme y ayudarme en momentos difíciles que se presentaron en este proyecto, gracias por darme nuevamente la oportunidad de ser tu amigo, tus consejos han valido la pena para seguir adelante.

Por último, a varios familiares que ya no están físicamente **Jaime Bello Olivares, José Crispín Zapata Pineda y Julia Pineda Gutiérrez**, que sin duda alguna en donde estén se sentirán orgullosos de este logro.



---

## Índice

|   |    |
|---|----|
| Lista de Tablas .....   | 4  |
| Lista de Figuras .....  | 5  |
| Introducción .....  | 7  |
| Hipótesis.....  | 9  |
| Objetivo General.....   | 9  |
| Capítulo I. Antecedentes.....   | 11 |
| 1.1 Propiedades del Hidrógeno .....   | 13 |
| 1.2 Producción de Hidrógeno .....   | 15 |
| 1.2 Métodos de Producción de Hidrógeno.....   | 19 |
| 1.4 Fotocatálisis Heterogénea (FH).....   | 32 |
| 1.4.1 Descripción General de la Fotocatálisis Heterogénea .....                       | 33 |
| 1.4.2 Mecanismo para la Producción de Hidrógeno .....                                 | 35 |
| 1.4.3 Parámetros de influencia en el proceso de fotocatálisis.....                    | 37 |
| 1.4.3.1 Tipo de fotocatalizador .....   | 38 |
| 1.4.3.2 Temperatura de Calcinación .....  | 41 |
| 1.4.3.3 Efecto de la dosis del fotocatalizador .....                                  | 41 |
| 1.4.3.4 Efecto de la fuente de radiación.....   | 42 |
| 1.4.3.5 Efecto del pH .....   | 43 |
| 1.4.3.6 Concentración del Contaminante.....   | 44 |
| 1.4.3.7 Tipo de Contaminante .....  | 46 |
| 1.5 Glicerol .....  | 48 |
| 1.5.1 Generalidades (Propiedades fisicoquímicas y estructurales) .....                | 49 |
| 1.5.1.1 Propiedades del Glicerol .....  | 49 |
| 1.5.1.2 Propiedades Estructurales .....   | 50 |
| 1.5.1.3 Presencia en el Ambiente .....  | 51 |
| 1.5.2 Toxicología e impacto ambiental .....   | 52 |
| 1.5.3 Procesos para la disposición de anticongelantes.....                            | 55 |
| Capítulo II. Desarrollo Experimental .....  | 57 |
| 2.1 Materiales y reactivos .....  | 57 |
| 2.2 Diseño de experimentos.....   | 58 |
| 2.3 Métodos Experimentales.....   | 60 |
| 2.3.1 Método de síntesis propuesto de los fotocatalizadores Pt/TiO <sub>2</sub> ..... | 60 |

|   |    |
|---|----|
| 2.3.2 Método experimental para las pruebas de producción de H <sub>2</sub> mediante fotocatalisis.....  | 61 |
| 2.4 Técnicas analíticas.....  | 63 |
| 2.4.1 Técnica cromatográfica para la cuantificación de hidrógeno .....  | 63 |
| 2.4.2 Técnica de Análisis termogravimétrico (TGA) .....   | 64 |
| 2.4.3 Técnica de Reducción a Temperatura Programada (TPR) .....   | 64 |
| 2.4.4 Técnica para la determinación del área superficial.....   | 65 |
| 2.4.5 Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) y Espectroscopía de Energía Dispersiva de Rayos X (EDS). .....   | 66 |
| 2.4.6 Técnica de espectroscopía de UV-Vis .....   | 66 |
| 2.4.7 Técnica para la determinación del contenido de platino .....  | 67 |
| Capítulo III Resultados.....  | 68 |
| 3.1 Producción de Hidrógeno por fotocatalisis heterogénea empleando el sistema Pt/TiO <sub>2</sub> -Glicerol .....  | 68 |
| 3.1.1 Análisis estadístico de los resultados de las pruebas fotocatalíticas del sistema Luz-Pt/TiO <sub>2</sub> -Glicerol .....   | 72 |
| 3.1.1.1 Análisis de varianza (ANOVA).....   | 72 |
| 3.1.1.2 Análisis de los efectos estandarizados (gráfica de Pareto) .....  | 74 |
| 3.2 Evaluación de la contribución de cada uno de los elementos involucrados en la reacción para la producción de hidrógeno bajo las mejores condiciones de reacción.....  | 76 |
| 3.3 Evaluación del desempeño para la producción de hidrógeno (bajo las mejores condiciones de reacción) comparando el fotocatalizador propuesto en este trabajo con uno reportado en la literatura (Escobedo <i>et al.</i> , 2013). ..... | 78 |
| 3.4 Selección de las temperaturas de calcinación y reducción de los fotocatalizadores, sintetizados mediante el método propuesto, utilizando análisis térmicos .....  | 79 |
| 3.4.1 Selección de la temperatura para la descomposición de la sal precursora (nitrato de tetramin platino) soportada .....   | 79 |
| 3.4.2 Selección de las temperaturas de reducción de los óxidos de platino soportados .....  | 81 |
| 3.5 Características del fotocatalizador propuesto .....   | 83 |
| (0.5% m/m Pt/TiO <sub>2</sub> ).....  | 83 |
| 3.5.1 Propiedades texturales del fotocatalizador propuesto (0.5% m/m Pt/TiO <sub>2</sub> ) y del soporte (TiO <sub>2</sub> ) .....  | 83 |
| 3.5.2 Morfología del fotocatalizador propuesto (0.5% m/m Pt/TiO <sub>2</sub> ) y del soporte (TiO <sub>2</sub> ) .....  | 86 |
| 3.5.3 Propiedades ópticas del fotocatalizador propuesto (0.5 % m/m Pt/TiO <sub>2</sub> ), del fotocatalizador reportado por Escobedo, <i>et al.</i> , (2013) y del soporte TiO <sub>2</sub> .....   | 90 |
| 3.5.5 Determinación del contenido de platino.....   | 94 |
| Conclusiones.....   | 95 |

---

|                  |     |
|------------------|-----|
| Referencias..... | 97  |
| ANEXOS .....     | 108 |
| Anexo 1:.....    | 108 |
| Anexo 2.....     | 115 |
| Anexo 3.....     | 119 |
| Anexo 4.....     | 121 |
| Anexo 5 .....    | 135 |

---

## Lista de Tablas

|  |     |
|--|-----|
| Tabla 1.1 Propiedades físicas y químicas del hidrógeno. ....   | 13  |
| Tabla 1.2 Métodos de producción de Hidrógeno .....   | 20  |
| Tabla 1.3 Tipos de agentes de sacrificio (Ortega, 2013).....   | 46  |
| Tabla 1.4 Propiedades fisicoquímicas del glicerol (Ayoub, 2012) .....  | 49  |
| Tabla 2.1 Valores Reales de los niveles codificados para cada factor .....   | 59  |
| Tabla 3.1 Matriz de experimentos del sistema Luz-Pt/TiO <sub>2</sub> -Glicerol .....   | 71  |
| Tabla 3.2 Análisis de varianza (ANOVA) para la producción de hidrógeno empleando fotocátalisis heterogénea con el sistema Luz-Pt/TiO <sub>2</sub> y glicerol. ....   | 73  |
| Tabla 3.3 Propiedades texturales del soporte y del fotocatalizador propuesto 0.5% m/m Pt/TiO <sub>2</sub> .....  | 85  |
| Tabla 3.4 Energía de brecha para el fotocatalizador propuesto (antes y después de reacción), el fotocatalizador reportado por Escobedo et al., (2013), (antes y después de reacción) y el soporte (TiO <sub>2</sub> antes de reacción) por dos tipos de transición. .... | 93  |
| Tabla 3.5 Contenido de platino en el fotocatalizador propuesto y el sintetizado mediante el método reportado por Escobedo, <i>et al.</i> , (2013).....   | 94  |
| Tabla A1.1 Revisión bibliográfica para la producción de hidrogeno mediante fotocátalisis heterogénea.....  | 108 |
| Tabla A2.1 Diseño experimental de tipo tamizado de variables (1/8) 2 <sup>7</sup> . ....   | 118 |

## Lista de Figuras

|   |    |
|---|----|
| Figura 1.1 El hidrógeno en todo el mundo capacidad de producción en las refinerías (Hydrogen Analysis Resource Center, 2013). .....   | 16 |
| Figura 1.2 Origen del Hidrógeno producido en la actualidad (Linares et al., 2007).....  | 17 |
| Figura 1.3 Aplicaciones actuales del Hidrógeno (Linares et al., 2007). .....  | 18 |
| Figura 1.4 Métodos de Producción de Hidrógeno (Ingeniería Química. net, 2012).....  | 19 |
| Figura 1.5 Mecanismo general de las reacciones fotocatalíticas. (A) Absorción de un fotón y generación del par $e^-/h^+$ . (B) Separación del par $e^-/h^+$ y migración de ellos a la superficie. (C) Reacciones de la interface. (D) Recombinación (Advhandling, 2013; Linsehigler, et al., 1995). ..... | 34 |
| Figura 1.6 Bandas de Energía (eV) de fotocatalizadores (Chen, et al., 2010).....  | 39 |
| Figura 1.7 Influencia de la longitud de onda e intensidad de iluminación con la dependencia de la velocidad de reacción (Pizarro, 2005).....  | 43 |
| Figura 1.8 Influencia de la concentración inicial del contaminante sobre la velocidad de una reacción fotocatalítica (Pizarro, 2005). .....   | 45 |
| Figura 1.9 Diagrama de la descomposición fotocatalítica del $H_2O$ en presencia de agentes redox (sacrificante), favoreciendo la: a) producción de $H_2$ , b) producción de $O_2$ (Pérez, 2012). .....  | 47 |
| Figura 1.10 Estructura del Glicerol .....   | 50 |
| Figura 1.11 Aplicaciones del Glicerol (Solarte, 2012).....  | 51 |
| Figura 1.12 Rombo de seguridad del anticongelante (HDS, 2013).....  | 53 |
| Figura 2.1 Sistema de reacción para la producción de hidrógeno (Tabla, 2015). .....   | 63 |
| Figura 2.2 Rampa de calentamiento utilizada en el análisis de TGA.....  | 64 |
| Figura 2.3 Rampa de calentamiento utilizada en el análisis de TPR.....  | 65 |
| Figura 3.1 Producción de hidrógeno por fotocatalisis heterogénea para el sistema Luz-Pt/TiO <sub>2</sub> -Glicerol.....   | 70 |
| Figura 3.2 Gráfica de Pareto del diseño experimental para la producción de hidrógeno con el sistema Luz-Pt/TiO <sub>2</sub> y glicerol .....  | 74 |
| Figura 3.3 Elementos involucrados en la reacción para la producción de hidrógeno.....   | 77 |
| Figura 3.4 Producción de hidrógeno por fotocatalisis heterogénea para el sistema Luz-Pt/TiO <sub>2</sub> - Glicerol, por dos fotocatalizadores: el propuesto y el reportado por Escobedo, et al., (2013).....   | 79 |
| Figura 3.5 TGA del fotocatalizador sintetizado ( $\square$ 0.5% m/m Pt/TiO <sub>2</sub> y $\diamond$ 1% m/m Pt/TiO <sub>2</sub> ) y ( $\circ$ ) del soporte TiO <sub>2</sub> .....  | 80 |
| Figura 3.6 TPR del fotocatalizador ( $\circ$ 1% m/m Pt/TiO <sub>2</sub> ) y ( $\square$ ) del soporte TiO <sub>2</sub> .....  | 82 |
| Figura 3.7 Isotermas de adsorción de nitrógeno sobre el fotocatalizador propuesto 0.5 % m/m Pt/TiO <sub>2</sub> ( $\circ$ antes de reacción y $\square$ después de reacción) y el soporte ( $\diamond$ antes de reacción). .....  | 84 |
| Figura 3.8 Distribución de mesoporosidad utilizando el modelo BJH para el fotocatalizador propuesto 0.5 % m/m Pt/TiO <sub>2</sub> ( $\circ$ antes de reacción y $\square$ después de reacción) y el soporte ( $\diamond$ antes de reacción). .....  | 86 |
| Figura 3.9 Micrografías del fotocatalizador propuesto (0.5% m/m Pt/TiO <sub>2</sub> ) a) y b) 50 000 X obtenidas a partir de electrones secundarios y c) y d) 100 000 X obtenidas a partir de electrones retrodispersados.....  | 87 |

|   |     |
|---|-----|
| Figura 3.10 Histograma de los tamaños de partícula de Pt obtenidos a partir de las micrografías MEB.....  | 89  |
| Figura 3.11 Espectros de absorción de UV-Vis del fotocatalizador propuesto (□ antes de reacción y ◇ después de reacción) y el soporte (○ antes de reacción). .....  | 91  |
| Figura 3.12 Espectroscopia UV-Vis del fotocatalizador sintetizado (0.5% m/m Pt/TiO <sub>2</sub> ○ antes y □ después de reacción) y del fotocatalizador reportado por Escobedo, et al., (2013), (◇ antes y × después de reacción) 1% m/m Pt/TiO <sub>2</sub> . ..... | 92  |
| Figura A1 Diseño 2 <sup>k</sup> para el tamizado de variables con tres factores experimentales cada uno con dos niveles. ....   | 117 |
| Figura A 3.1 Curva de calibración para contenido de platino .....   | 120 |
| Figura A 4.1 Gráfica Tauc con transición directa del soporte TiO <sub>2</sub> antes de reacción.....  | 121 |
| Figura A 4.2 Gráfica Tauc con transición indirecta del soporte TiO <sub>2</sub> antes de reacción. .  | 122 |
| Figura A 4.3 Gráfica Tauc con transición directa del fotocatalizador propuesto antes de reacción (0.5 % m/m Pt/TiO <sub>2</sub> ). .....  | 123 |
| Figura A 4.4 Gráfica Tauc con transición indirecta del fotocatalizador propuesto antes de reacción (0.5 % m/m Pt/TiO <sub>2</sub> ). .....  | 124 |
| Figura A 4.5 Gráfica Tauc con transición directa del fotocatalizador propuesto después de reacción (0.5% m/m Pt/TiO <sub>2</sub> ).....   | 125 |
| Figura A 4.6 Gráfica Tauc con transición Indirecta del fotocatalizador propuesto después de reacción (0.5% m/m Pt/TiO <sub>2</sub> ). .....   | 126 |
| Figura A 4.7 Gráfica Tauc con transición directa del fotocatalizador 0.5% m/m Pt/TiO <sub>2</sub> antes de reacción.....  | 127 |
| Figura A 4.8 Gráfica Tauc con transición indirecta del fotocatalizador 0.5% m/m Pt/TiO <sub>2</sub> antes de reacción.....  | 128 |
| Figura A 4.9 Gráfica Tauc con transición directa del fotocatalizador 0.5% m/m Pt/TiO <sub>2</sub> después de reacción.....  | 129 |
| Figura A 4.10 Gráfica Tauc con transición indirecta del fotocatalizador 0.5% m/m Pt/TiO <sub>2</sub> después de reacción.....   | 130 |
| Figura A 4.11 Gráfica Tauc con transición directa del fotocatalizador reportado por Escobedo, et al., (2013) 1% m/m Pt/TiO <sub>2</sub> antes de reacción.....  | 131 |
| Figura A 4.12 Gráfica Tauc con transición indirecta del fotocatalizador reportado por Escobedo, et al., (2013) 1% m/m Pt/TiO <sub>2</sub> antes de reacción.....  | 132 |
| Figura A 4.13 Gráfica Tauc con transición directa del fotocatalizador reportado por Escobedo, et al., (2013) 1% m/m Pt/TiO <sub>2</sub> después de reacción.....  | 133 |
| Figura A 4.14 Gráfica Tauc con transición indirecta del fotocatalizador reportado por Escobedo, et al., (2013) 1% m/m Pt/TiO <sub>2</sub> después de reacción.....  | 134 |
| Figura A 5.1 Ruta de degradación del glicerol por Montini, et al., (2015). .....  | 135 |
| Figura A 5.2 El esquema de reacción para la transformación de glicerol (Delgado, et al., 2013). .....   | 136 |
| Figura A 5.3 Mecanismo de oxidación fotocatalítica de glicerol (Augugliaro, et al., 2012). .....  | 137 |
| Figura A 5.4 Rutas de reacción de glicerol por medio de foto-oxidación y fotoreformado. (Panagiotopoulou, et al., 2013). .....  | 138 |

---

## Introducción

Debido al consumo desmedido de energía (que en el año 2014 registró un consumo de 299,815 GWh y se prevé un incremento anual de 30% para los próximos 13 años) (SENER, 2013) los recursos no renovables (como el carbón y el petróleo) se han ido agotando en gran medida con el paso del tiempo, teniendo como resultado un aumento en el precio de los mismos. Por otra parte, a causa de su producción, transformación y utilización se genera una excesiva contaminación al medio ambiente provocando efectos adversos al ecosistema como son: la generación de gases de efecto invernadero, la generación de lluvia ácida, el agotamiento de la capa de ozono estratosférico y el cambio climático (Dincer, 2012; Aguilar, 2001). Recientemente, el impacto ambiental y el aumento en la demanda de energía han impulsado la búsqueda de nuevas fuentes de energía renovable.

Las perspectivas del futuro crecimiento de la población con la consecuencia de un aumento de las necesidades de alimentos y de diversos productos, lleva a la conclusión lógica de que aumentará la demanda de combustibles renovables para satisfacer las necesidades del transporte convencional, fertilizantes y productos químicos (Kandiel, *et al.*, 2011).

En particular, el hidrógeno ( $H_2$ ) ha atraído la atención, ya que es considerado como fuente de energía renovable de combustión limpia, dado que es el elemento más abundante en el universo, es muy ligero y muy rico en energía (con un poder calorífico inferior (PCI)=119.9 MJ/kg y un poder calorífico superior (PCS)=141.6

---

MJ/kg) siendo aproximadamente 3 veces mayor que la gasolina (PCI=44.3 MJ/kg y PCS=47.3) (Gupta, 2008).

La combustión del hidrógeno con oxígeno produce agua, que es un producto amigable con el ambiente (Ortega, 2013).

Pero la mayor parte de sus aplicaciones es como agente de transformación en las refinerías de petróleo (por ejemplo, desulfuración de petróleo convencional y actualización) y los procesos de producción de los productos químicos (por ejemplo, metanol, amoníaco y productos farmacéuticos) (Dincer, 2012).

Por otra parte, el crecimiento de la flota automotriz aumentó un 2.6% (de 87, 507,047 a 89, 747,430 unidades del 2013 al 2014) a nivel mundial (OICA, 2015), teniendo como consecuencia una problemática ambiental debido al incremento en la generación de sus residuos, como es el caso de los anticongelantes. Debido a que actualmente no existe un plan de manejo para este residuo, resulta necesario establecer esquemas para su re-aprovechamiento y así evitar que sea desechado al alcantarillado generando problemas de contaminación de agua.

---

## Hipótesis

La producción de hidrógeno mediante fotocatalisis heterogénea utilizando Pt/TiO<sub>2</sub> como fotocatalizador sintetizado bajo el método propuesto en este estudio es superior a la obtenida por el fotocatalizador sintetizado bajo el método reportado por Escobedo *et al.* (2013), empleando glicerol (1, 2,3- propanotriol) como agente de sacrificio.

## Objetivo General

Mejorar el método de síntesis del fotocatalizador Pt/TiO<sub>2</sub> utilizado en la producción de hidrógeno, reportado por Escobedo *et al.*, (2013), empleando glicerol como agente de sacrificio.

---

## Objetivos Particulares

- Determinar las temperaturas de calcinación y reducción de los fotocatalizadores, sintetizados mediante el método propuesto, utilizando análisis térmicos.
- Determinar la influencia significativa de siete factores cuantitativos (contenido de Pt, dosis de catalizador, concentración del contaminante, tiempo de irradiación, tiempo de calcinación, tiempo de reducción, temperatura de reducción) en el proceso de producción de hidrógeno mediante fotocátalisis heterogénea con base en un diseño experimental de tipo tamizado.
- Determinar la contribución de cada uno de los elementos involucrados en la reacción para la producción de hidrógeno bajo las mejores condiciones de reacción.
- Identificar las mejores condiciones de síntesis y reacción con base en los resultados obtenidos.
- Evaluar el desempeño para la producción de hidrógeno (bajo las mejores condiciones de reacción) comparando el fotocatalizador propuesto en este trabajo con uno reportado en la literatura (Escobedo *et al.*, 2013).

## Capítulo I. Antecedentes

En la historia de la Química, la primera referencia al hidrógeno aparece con la identificación de dos gases diferentes que forman parte del agua, por el inglés Henry Cavendish en 1766. Cavendish le da el nombre de “aire inflamable”. Más tarde, Antoine Lavoisier le da el nombre por el que lo conocemos, hidrógeno, que en latín significa “generador de agua”. Antes de que finalizara el siglo XVIII, el hidrógeno encontró su primera aplicación práctica, como ocurre frecuentemente, por el ejército francés para globos de reconocimiento (Gutiérrez, 2010). Un siglo después, en 1832, Michael Faraday descubrió el proceso de la electrólisis del agua y enunció las leyes que rigen éste fenómeno, generando hidrógeno a partir del agua. A partir de ese momento se comenzaron a descubrir numerosas aplicaciones para el hidrógeno (Ortega, 2013). En Alemania lo emplearon en sus dirigibles para cruzar el océano Atlántico e incluso como combustible para la propulsión. Este último uso concluyó después de la catástrofe del Hindenburg en 1937.

Posteriormente, antes y después de la segunda guerra mundial, el hidrógeno se empleó como combustible de motores de vehículos de todo tipo, incluidos locomotoras y submarinos, pero sin gran éxito (Gutiérrez, 2010). Y ello a pesar de la predicción de Julio Verne en su novela “La isla misteriosa” de que algún día el agua, bajo la forma de sus componentes hidrógeno y oxígeno, serviría como fuente inagotable de energía. Debido al auge del carbón en el siglo XIX y del petróleo en el siglo XX eliminaron toda posibilidad del uso masivo del hidrógeno. Solamente la

industria química (primero con la producción de fertilizantes derivados del amoníaco y después con la necesidad de hidrógeno para eliminar azufre y otros componentes de las gasolinas y gasóleos de locomoción, y como complemento en las síntesis de productos derivados del petróleo) mantuvo en el mundo una producción sustancial del hidrógeno. (Gutiérrez, 2010)

Más adelante, por la segunda mitad del siglo XX, la preocupación por el ambiente y los posibles efectos sobre el clima, el comienzo de la era espacial y la inquietud sobre el agotamiento de los combustibles fósiles, ha traído de nuevo un gran impulso, por la disponibilidad y abundancia de los materiales de donde se puede obtener el hidrógeno, así como la diversidad de medios para su obtención le proporciona gran potencial como alternativa energética. El hecho de que la utilización del hidrógeno deja agua como único residuo, lo hace favorable para el medio ambiente, impulsando una economía energética basada en abundante hidrógeno, la denominada “Economía del Hidrógeno” (Carvajal, *et al.*, 2010).

El interés de las industrias aeroespacial y automovilista por el hidrógeno se debe a la llamada celda de combustible, donde el hidrógeno puede quemarse con el oxígeno, transformando la energía de la combustión en electricidad. Este proceso fue descubierto en 1839 por el galés William R. Grove, pero su desarrollo comenzó en la década de los 60's por la Administración Nacional de Aeronáutica y del Espacio (por sus siglas en inglés NASA) para producir electricidad y agua en algunas de sus misiones espaciales. (Gutiérrez, 2010).

A continuación presentamos las generalidades y propiedades del hidrógeno por las cuales ha tenido un gran impacto como energía renovable.

## 1.1 Propiedades del Hidrógeno

El hidrógeno es el elemento más abundante en la tierra, sin embargo, es muy complicado encontrarlo en forma libre. Su forma molecular es  $H_2$ , es un gas incoloro, inodoro y muy poco soluble en todos los disolventes. Debido a su reducida masa molecular (2 UMA), a temperatura y presión ordinarias, su comportamiento se adapta muy bien a las leyes de los gases ideales (Sharpe, 1993). Una de las propiedades de los elementos no metales, como el hidrógeno, es: que son malos conductores del calor y la electricidad (Bardot, *et al.*, 2012).

En la Tabla 1.1 se pueden observar algunas de las propiedades físicas y químicas más importantes del hidrógeno.

Tabla 1.1 Propiedades físicas y químicas del hidrógeno.

|                 |                          |
|-----------------|--------------------------|
| Símbolo químico | H                        |
| Numero atómico  | 1                        |
| Grupo           | 1A                       |
| Periodo         | 1                        |
| Aspecto         | Incoloro                 |
| Densidad        | 0.0899 Kg/m <sup>3</sup> |

|                           |  |
|---------------------------|--|
| Radio atómico             | 53 pm                                      |
| Configuración electrónica | 1s <sup>1</sup>                            |
| Electrones por capa       | 1  |
| Estados de Oxidación      | 1, -1                                      |
| Óxido                     | Anfótero                                   |
| Estructura cristalina     | Hexagonal                                  |
| Punto de fusión           | 14.025 K                                   |
| Punto de ebullición       | 20.268 K                                   |
| Punto de inflamabilidad   | 255 K                                      |
| Estado                    | Gaseoso                                    |
| Calor de fusión           | 0.05868 kJ/mol                             |
| Presión de vapor          | 209 Pa @ 23 K                              |
| Temperatura crítica       | 23.97 K                                    |
| Presión crítica           | 1.293*10 <sup>6</sup> Pa                   |
| Volumen molar             | 22.42*10 <sup>-3</sup> m <sup>3</sup> /mol |
| Calor específico          | 1.4304*10 <sup>4</sup> J/(K*kg)            |
| Conductividad Térmica     | 0.1815 W/(k*m)                             |

## 1.2 Producción de Hidrógeno

Puesto que el hidrógeno no se encuentra aislado en la naturaleza es preciso obtenerlo a partir de otras materias primas llevando a cabo procesos de transformación.

En el año 2013, la producción de hidrógeno a nivel mundial fue de 14,292 millones de pies cúbicos estándar por día y la tendencia es ascendente como se puede observar en la Figura 1.1 (Hydrogen Analysis Resource Center, 2013). Básicamente esta producción es a partir de hidrocarburos, de la reformación catalítica de gas natural (48 %), destilación atmosférica de crudo/naftas (30 %), así como de la gasificación de carbón (18 %), la electrolisis del agua es otra forma de obtenerlo (3.9 %) y por último los métodos que están en desarrollo (0.1 %) (Dincer, 2012).

Complementando la información anterior, en la Figura 1.2 se representan las fuentes energéticas de las que se obtiene el hidrógeno actualmente produciéndose casi la mitad a partir del gas natural. En concreto, el 96% del hidrógeno requiere como energía primaria combustibles fósiles, siendo el 95% de la producción “cautiva”, es decir, se produce para consumo propio de las industrias que lo demandan. En la Figura 1.3 se muestran los usos que actualmente se dan al hidrógeno, siendo de tipo químico (producción de amoníaco, en refinerías, y en la producción de metanol) el 72% y muy poco (8%) para fines energéticos (Linares, *et al.*, 2007).

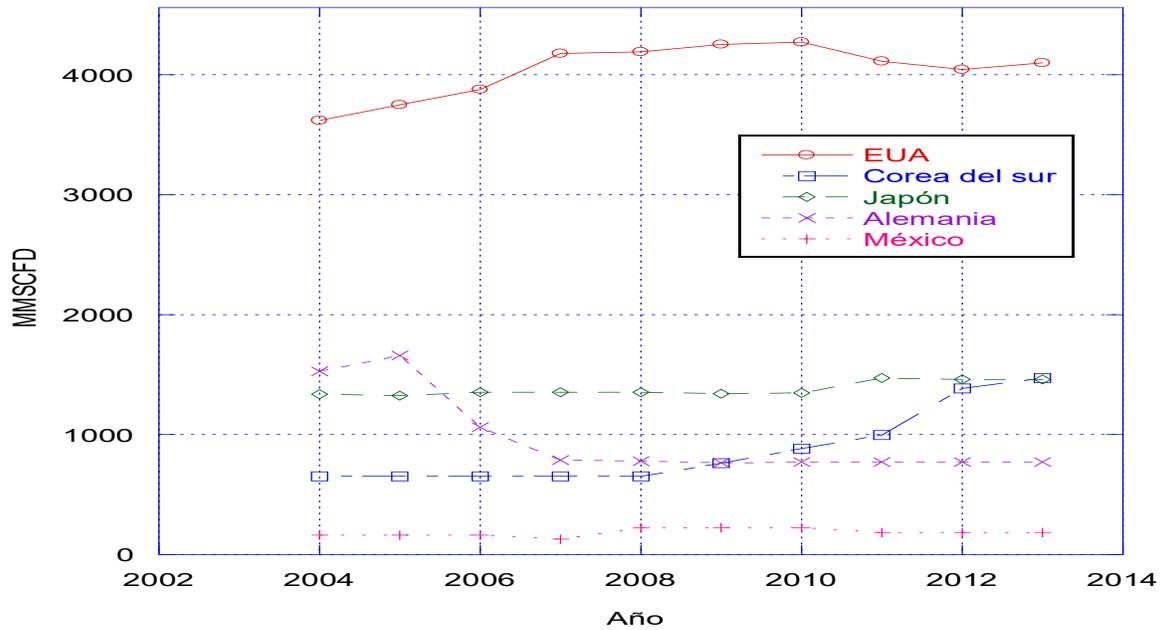


Figura 1.1 El hidrógeno en todo el mundo capacidad de producción en las refinerías (Hydrogen Analysis Resource Center, 2013).

[1] Millones de pies cúbicos por día. Fuente: Oil and Gas Journal, Diciembre 22, 2003; Diciembre 20, 2004; Diciembre 19, 2005; Diciembre 18, 2006; Diciembre 24, 2007; Diciembre 22, 2008.

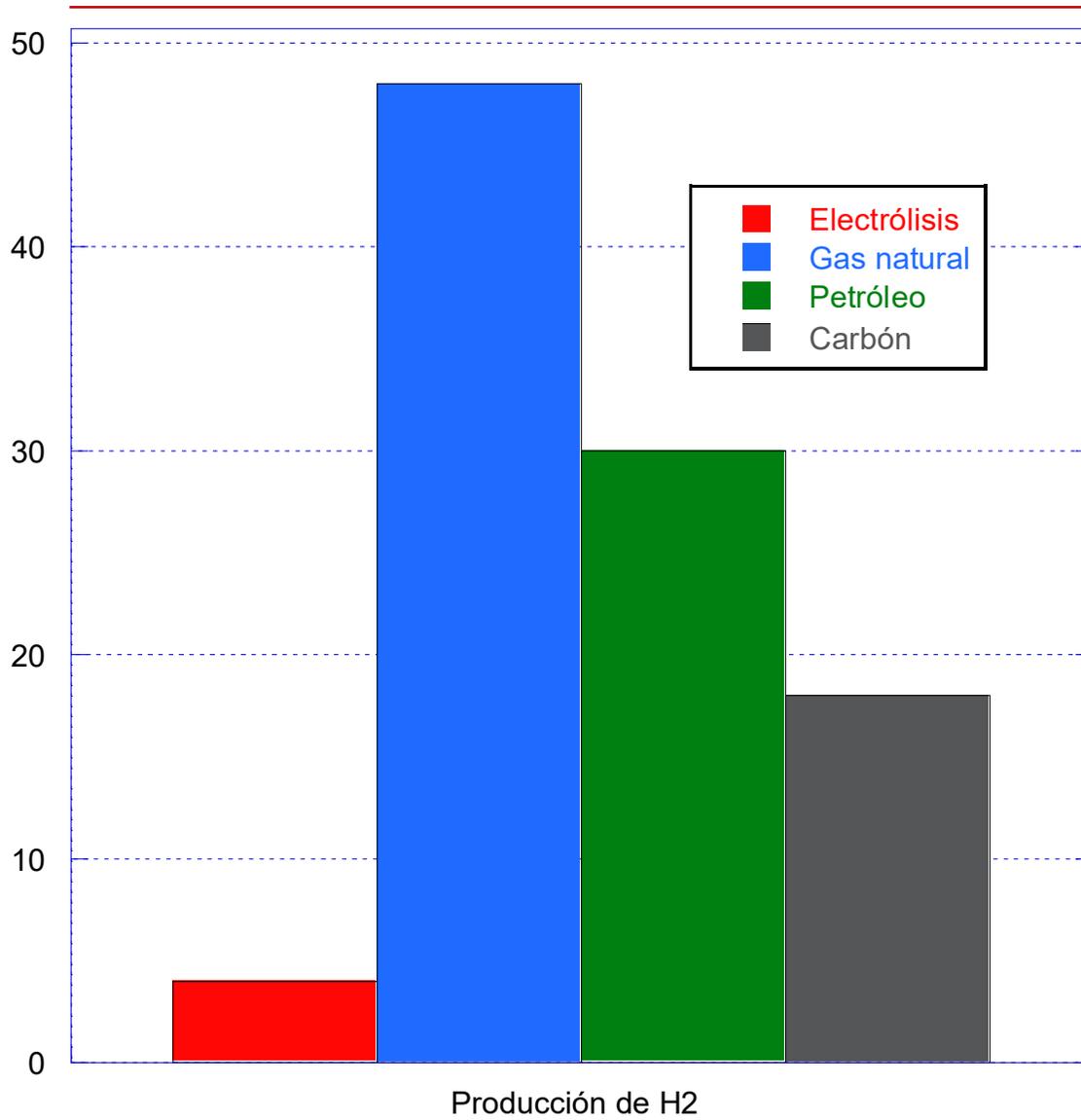


Figura 1.2 Origen del Hidrógeno producido en la actualidad (Linares *et al.*, 2007)

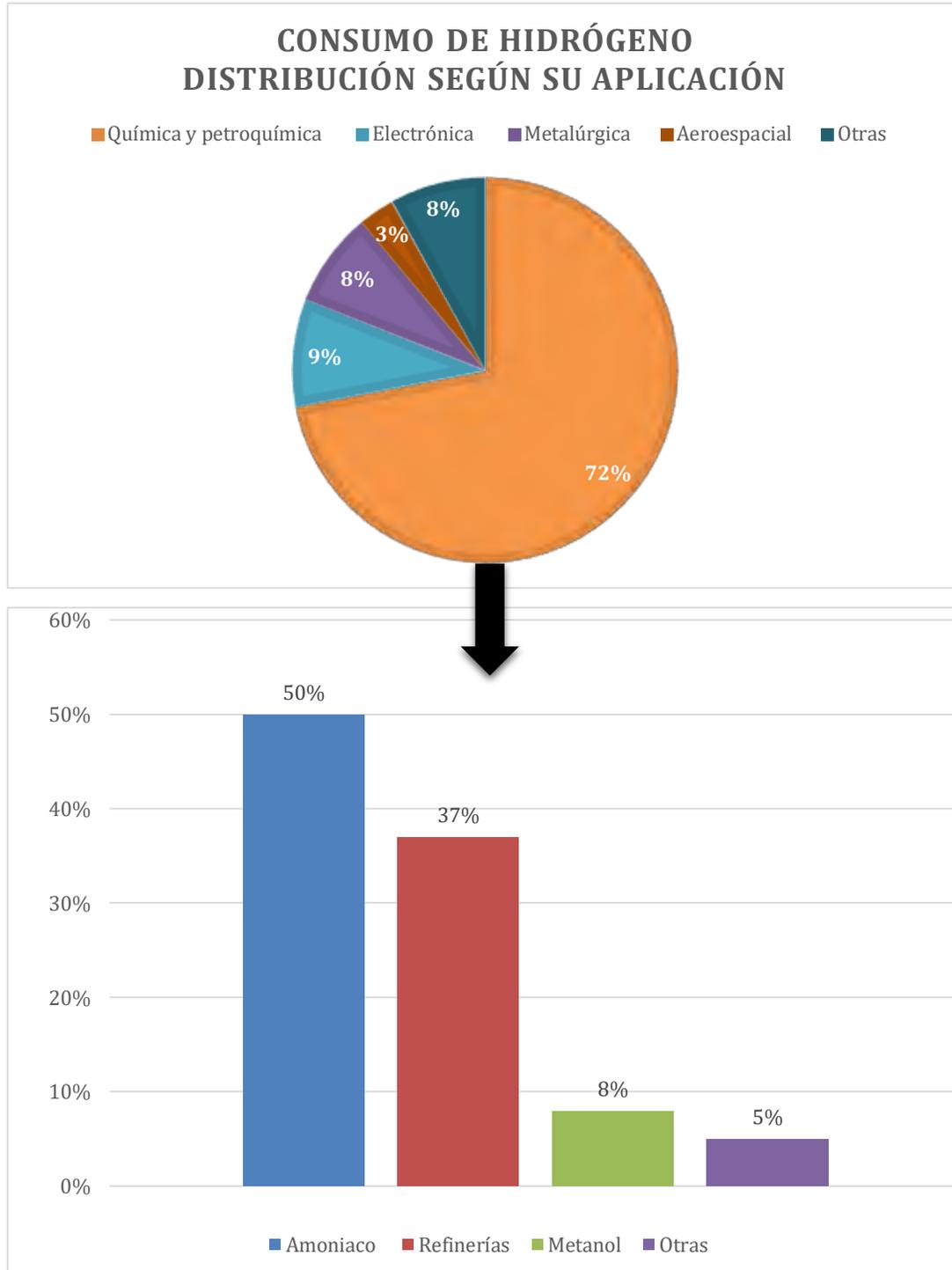


Figura 1.3 Aplicaciones actuales del Hidrógeno (Linares *et al.*, 2007).

## 1.2 Métodos de Producción de Hidrógeno.

Uno de los grandes beneficios del hidrogeno es que puede ser producido por un gran rango de fuentes potenciales, incluyendo el agua, los combustibles fósiles y la materia orgánica (Fernández, 2004). En la Figura 1.4 se describen las principales vías de producción de hidrogeno en la actualidad.

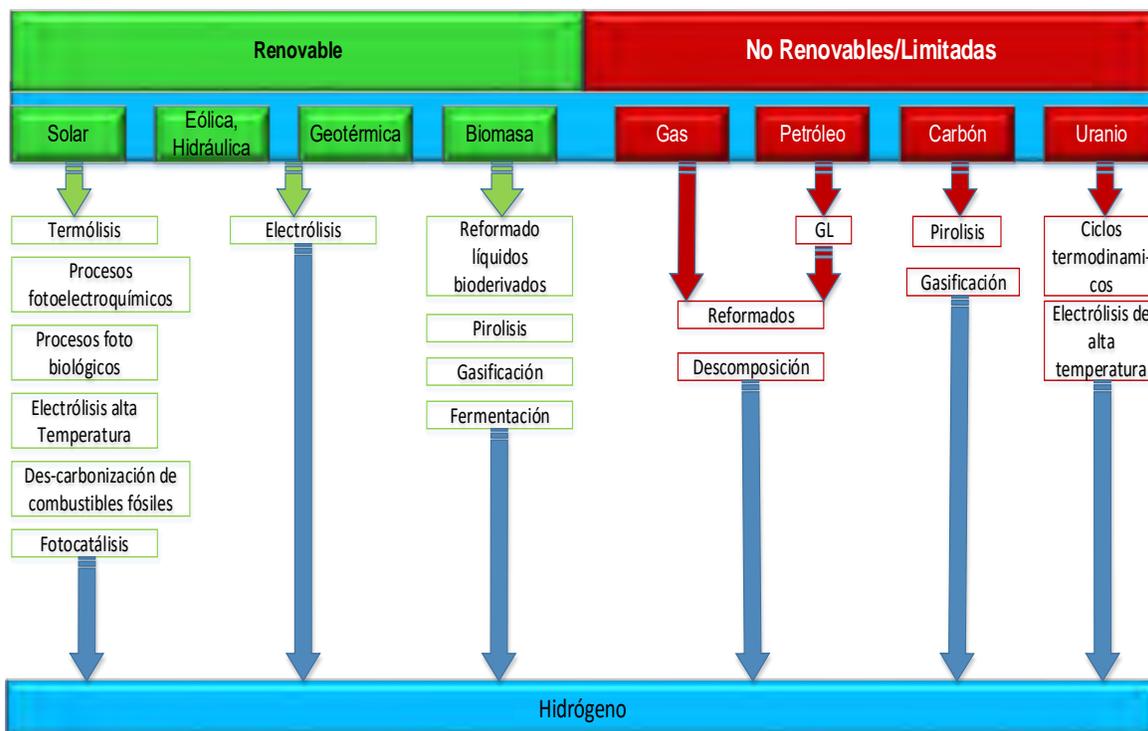


Figura 1.4 Métodos de Producción de Hidrógeno (Ingeniería Química. net, 2012).

Cada uno de los procesos tiene sus propias ventajas y desventajas que deben ser consideradas en términos de costo, emisiones, viabilidad, escala y logística (Fernández, 2004), por lo cual la Tabla 1.2 presenta las ventajas y desventajas de estos métodos de producción de H<sub>2</sub>.

Tabla 1.2 Métodos de producción de Hidrógeno

| No renovables /limitadas                |   |  |
|---|---|--|
| Métodos de producción de H <sub>2</sub> | Ventaja   | Desventaja   |
| Reformado de hidrocarburos              | <ul style="list-style-type: none"> <li>El proceso convencional transcurre en un reactor químico a temperaturas entre 800-900°C, cuando estas temperaturas se consiguen con combustibles fósiles, se convierte en el método más barato para producir hidrógeno (Fernández, 2004).</li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>El hidrógeno producido por este proceso necesita una purificación antes de ser utilizado en procesos posteriores</li> <li>Este proceso lleva asociada la emisión de gases de efecto invernadero como es el dióxido de carbono (Fernández, 2004).</li> </ul>   |
| Descomposición térmica                  | <ul style="list-style-type: none"> <li>Se realiza a escala industrial.</li> <li>Es un método barato ya que su materia prima proviene de hidrocarburos (Montes <i>et al.</i>, 2012).</li> </ul>  | <ul style="list-style-type: none"> <li>Se suministra calor al proceso quemando una parte significativa del combustible fósil de partida.</li> <li>Si la combustión es interna, existe una contaminación de los productos gaseosos.</li> <li>Si es externa, se produce una pérdida de rendimiento debido a las irreversibilidades asociadas a la transferencia indirecta de calor (Montes <i>et al.</i>, 2012)</li> </ul> |

|                            |   |   |
|----------------------------|---|---|
|                            |   | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Este proceso lleva asociada la emisión de gases de efecto invernadero como es el dióxido de carbono (Fernández, 2004).</li> </ul>  |
| <p>Pirolisis de carbón</p> | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Se produce hidrógeno junto con carbono exento de CO<sub>2</sub>. A diferencia del proceso de reformado con vapor o la oxidación parcial, el aporte energético para la descomposición de gas natural puede llevarse a cabo mediante energía solar, y no requiere de etapas de separación posteriores a la reacción para eliminar el CO<sub>2</sub> formado, aunque sí el metano no reaccionado. (CREG, 2003)</li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>• El principal problema asociado a este proceso es la separación del hidrógeno y el metano no reaccionado. Lo cual conlleva un gasto extra al utilizar algún método siguiente:</li> <li>• Separar criogénicamente (reducir la temperatura por debajo de 0°C) hidrógeno de metano, lo que conlleva costos altos debido al bajo punto de ebullición del metano (-161.5°C).</li> <li>• Separación por adsorción de metano p.ej. en zeolitas de poro pequeño, o en carbón activo. Sin embargo, la adsorción es tan débil que requiere temperaturas sub-ambiente en la etapa de adsorción para alcanzar valores apreciables de concentración de adsorbato, y un calentamiento posterior para desorberlo; en este caso la operación cíclica entre estas</li> </ul> |

|                         |  |   |
|-------------------------|--|---|
|                         |  | temperaturas también supone una penalización económica inaceptable (CREG, 2003).  |
| Gasificación del carbón | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Es el método más antiguo de producción de hidrógeno; las plantas llevan operando durante largo tiempo en Europa, Sudáfrica y los Estados Unidos, además hay grandes yacimientos de carbón en todo el mundo.</li> <li>• Este método de producción se convierte en económicamente viable si el CO<sub>2</sub> es capturado y usado para recuperar el metano atrapado en las minas de carbón.</li> <li>• Un nuevo proceso de producción de hidrógeno, denominado HyPr-RING, tiene como novedad la integración en un único reactor de las reacciones que se llevan a cabo en la gasificación de carbón, con lo cual se reducirían costos de producción (Fernández, 2004)</li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Es casi dos veces más caro producir hidrogeno a partir del carbón que a partir del gas natural, y a menos que el dióxido de carbono sea capturado en el punto de producción las emisiones asociadas a la gasificación del carbón son significativas.</li> <li>• El proceso necesita de dos reactores para producir hidrogeno debido a que las reacciones transcurren a temperaturas diferentes, además es necesario un sistema de purificación del gas (Fernández, 2004).</li> </ul> |
| Ciclos Termoquímicos    | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Utiliza reactores nucleares que presentan la característica de</li> </ul>   | <ul style="list-style-type: none"> <li>• La generación de residuos potencialmente muy peligrosos,</li> </ul>  |

|   |  |  |
|---|--|--|
|   | <p>emplear temperaturas “moderadas” (no superiores a 1000K), que garantizan un funcionamiento seguro del reactor.</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Emplean diferentes reacciones químicas en un ciclo cerrado que tiene como resultado la rotura de la molécula de agua.</li> <li>• Se necesitan altas temperaturas y reactivos económicos que puedan reciclarse para que este proceso sea viable (Montes, <i>et al.</i>, 2012)</li> </ul>   | <p>la seguridad en funcionamiento y en desmantelamiento de instalaciones y el fomento de un tipo de energía e infraestructuras que pueden usarse con fines armamentísticos (Montes, <i>et al.</i>, 2012).</p>  |
| <p>Electrolisis de alta temperatura</p> | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Casi no emiten contaminantes al aire (aunque periódicamente surgen pequeñas cantidades de gases radiactivos), y los residuos producidos son muchísimo menores en volumen y más controlados que los residuos generados por las plantas alimentadas por combustibles fósiles.</li> <li>• En una central nuclear los residuos sólidos generados son del orden de un millón de veces menores en volumen que los contaminantes de las centrales térmicas.</li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>• El peligro para la población proviene de varios factores:             <ol style="list-style-type: none"> <li>1) accidente en una central atómica,</li> <li>2) ataque terrorista</li> <li>3) peligrosidad de los residuos y su alto poder contaminante del medio ambiente</li> <li>4) basureros nucleares</li> <li>5) posible desviación de los residuos para la producción de armas de destrucción masiva.</li> </ol> </li> <li>• La peligrosidad de los residuos nucleares suelen ser asociados a la generación de energía nuclear de fisión, sin embargo</li> </ul> |

---

|  |  |  |
|--|--|--|
|  | <ul style="list-style-type: none"><li>• El uranio enriquecido utilizado en las centrales nucleares no sirve para construir un arma nuclear ni para usar uranio procedente de ellas (Montes, <i>et al.</i>, 2012)</li></ul> | <p>existen infinidad de fuentes radiactivas empleadas en diversos usos que también son enterradas en cementerios nucleares.</p> <ul style="list-style-type: none"><li>• En la actualidad no existen almacenes definitivos destinados al enterramiento del combustible gastado, se suelen mantener en piscinas en los mismos emplazamientos de los reactores o en almacenes centralizados (Montes. <i>et al.</i>, 2012)</li></ul> |
|--|--|--|

| Renovables                              |   |  |
|---|---|--|
| Métodos de producción de H <sub>2</sub> | Ventajas  | Desventajas  |
| Termólisis                              | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Reacción sencilla</li> </ul> <p>La termólisis del agua es una reacción de disociación que ocurre en un único paso:</p> $H_2O \rightarrow H_2 + O_2$ <p>(Linares, <i>et al.</i>, 2007)</p>                    | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Por un lado, las elevadas temperaturas que se precisan para conseguir un grado de disociación razonable (superiores a 2500 K), dan lugar a problemas de materiales y a un aumento de las pérdidas por radiación, disminuyendo la eficiencia de absorción.</li> <li>• Por otra parte, se tiene la necesidad de una técnica efectiva de separación del hidrógeno y el oxígeno, para evitar una mezcla explosiva.</li> <li>• Estos dos inconvenientes son la causa de que no exista de momento ninguna planta piloto en la que se realice la descomposición directa del agua (Hoffman, 2005).</li> </ul> |
| Procesos foto electroquímicos           | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Este tipo de procesos utiliza la luz del sol para lograr la electrólisis del agua utilizando semiconductores especializados.</li> <li>• Cada semiconductor opera de forma óptima con una longitud</li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>• La relación costo beneficio no ha sido viable hasta ahora desde el punto de vista económico.</li> <li>• Materiales escasos</li> </ul>   |

|                                 |   |   |
|---------------------------------|---|---|
|                                 | <p>de onda, por tanto la investigación se está centrando en seleccionar aquéllos que disocien el agua y sean estables en ella.</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Lo atractivo de este procedimiento es que ofrece gran potencial de reducción de costos, su eficiencia es 30% mayor que la electrolisis realizada con células fotovoltaicas y en laboratorio se están obteniendo eficiencias de conversión energía solar-hidrógeno de hasta el 16% (Melon, 2008).</li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Las reacciones de oxidación de ciertos compuestos pueden provocar disminución en la eficiencia o inutilización de los electrodos.</li> <li>• Dependiendo de la sustancia a tratar, puede ser necesario operar los electrodos a altos potenciales lo que implica una fuerte de gasto energético (López, 2010).</li> </ul> |
| <p>Procesos foto biológicos</p> | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Utiliza microorganismos que pueden actuar como catalizadores biológicos produciendo hidrógeno a partir de agua y enzimas como la hidrogenasa y la nitrogenasa.</li> <li>• Estos organismos son las algas verdes, las cianobacterias, las bacterias fotosintéticas y las bacterias de fermentación oscura (Melon, 2008).</li> </ul>   | <ul style="list-style-type: none"> <li>• En cuanto a las eficiencias, actualmente es de un 10% en el caso de la conversión a partir de algas verdes y de un 6% en el caso de bacterias fotosintéticas (Melon, 2008).</li> </ul>   |

|  |   |   |
|--|---|---|
| <p>Des carbonización de combustibles fósiles</p> | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Se pueden considerar básicamente tres métodos para la obtención de hidrógeno a partir de combustible fósil: cracking, reformado y gasificación.</li> <li>• La utilización de la energía solar como fuente de calor del proceso ofrece ciertas ventajas, entre otras, evitar la descarga de sustancias contaminantes a la atmósfera (Montes, <i>et al.</i>, 2012).</li> </ul>   | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Muchos de estos procesos se realizan a escala industrial, suministrando el calor de proceso quemando una parte significativa del combustible fósil de partida. Si la combustión es interna, existe una contaminación de los productos gaseosos, mientras que, si es externa, se produce una pérdida de rendimiento debido a las irreversibilidades asociadas a la transferencia indirecta de calor (Montes, <i>et al.</i>, 2012).</li> </ul> |
| <p>Electrólisis</p>                              | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Es muy efectiva como medio para producir hidrógeno puro en cantidades pequeñas.</li> <li>• Debido a que utiliza la electricidad como entrada, no tiene las restricciones geográficas de otros procesos, como son por ejemplo aquellos que necesitan calor.</li> <li>• La producción de hidrógeno usando la electrolisis tiene el potencial de estar libre de emisiones si la electricidad se genera a partir de una fuente de energía renovable limpia como</li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>• No es empleada en grandes plantas debido, a su baja eficiencia (25-45%) comparada con el reformado de vapor (70%) (Fernández, 2004).</li> </ul>  |

|                      |  |  |
|----------------------|--|--|
|                      | <p>puede ser la energía solar y eólica. (Fernández, 2004).</p>   |  |
| <p>Fotocatálisis</p> | <ul style="list-style-type: none"> <li>• No requiere de consumo eléctrico.</li> <li>• La producción de gases de efecto invernadero es casi nula, por la poca producción de CO<sub>2</sub> proveniente de la mineralización del agente de sacrificio.</li> <li>• Puede ser empleada para la eliminación de contaminantes de agua residuales (Garcés, <i>et al.</i>, 2004)</li> <li>• Su carencia de selectividad, actuando de forma indiscriminada sobre muy diversos tipos de contaminantes (orgánicos o inorgánicos), incluso sobre aquellos refractarios a otros tratamientos, así como en la posibilidad de la utilización de la radiación solar como fuente primaria de energía, otorgando un valor medioambiental. (Pizarro, 2005; Gálvez, <i>et al.</i>, 2001).</li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Los costos de operación son altos (García, <i>et al.</i>, 2011).</li> <li>• Búsqueda de materiales baratos, durables y con altas eficiencias de producción de hidrógeno (Guerrero, <i>et al.</i>, 2010).</li> </ul> |

|   |  |   |
|---|--|---|
| <p>Reformado de líquidos bioderivados</p> | <ul style="list-style-type: none"> <li>• La reacción de reformado es una reacción catalítica endotérmica, por lo que necesita un aporte energético externo.</li> <li>• En esta reacción se produce el mayor rendimiento a hidrógeno por mol de bioetanol alimentado y se genera menor cantidad de subproductos.</li> <li>• Tras la etapa de purificación se obtiene un gas con un 65% de hidrógeno y una corriente de CO inferior a 20 ppm. (Ingeniería Química.net, 2012).</li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Liberación de CO<sub>2</sub> en bajas concentraciones.</li> <li>• Alta dependencia en cuanto a la disponibilidad y coste del biocombustible</li> <li>• Necesita un aporte energético externo ya que es una reacción catalítica endotérmica. (Ingeniería Química.net, 2012).</li> </ul> |
| <p>Pirolisis de biomasa</p>               | <ul style="list-style-type: none"> <li>• El bioaceite se transporta fácilmente de modo que la segunda etapa de reformado de vapor se puede realizar en diferentes localizaciones, cerca de donde se vaya a utilizar o distribuir el hidrogeno.</li> <li>• El potencial para la producción y recuperación de un subproducto valioso del bioaceite que puede impactar significativamente en la economía del proceso</li> </ul>   | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Los productos finales de este proceso dependen de la naturaleza del combustible empleado, de la temperatura y la presión de la operación y de los tiempos de permanencia del material en la unidad. (Linares, <i>et al.</i>, 2007)</li> </ul>  |

|                         |   |   |
|-------------------------|---|---|
|                         | <p>completo, este subproducto valioso podría ser el carbón activo o los adhesivos.</p> <p>(Fernández, 2004)</p>   |   |
| Gasificación de biomasa | <ul style="list-style-type: none"> <li>Las emisiones de dióxido de carbono procedentes de la gasificación de la biomasa no contribuyen al incremento neto de las emisiones de gases de efecto invernadero. (Fernández, 2004)</li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>El hidrógeno contiene muchas impurezas, por lo que requiere de tratamientos posteriores para su uso.</li> <li>La gasificación de la biomasa todavía está en etapa de investigación. Compite con la producción de combustibles sintéticos (Fernández, 2004).</li> </ul> |
| Fermentación de biomasa | <ul style="list-style-type: none"> <li>Se puede utilizar con hidrocarburos sólidos y líquidos (Fernández, 2004).</li> </ul>   | <ul style="list-style-type: none"> <li>El caldo fermentado necesita ser tratado para su disposición, el CO<sub>2</sub> está presente en el biogás (Das, <i>et al.</i>, 2001).</li> </ul>  |

Como resultado de la Tabla 1.2, se infiere que la tecnología con mayor eficiencia para la producción de  $H_2$  es la fotocatalisis, lo difícil es encontrar un fotocatalizador ideal que cumpla con las características deseables, como; estabilidad química, resistencia a la corrosión, absorción a la luz visible y de energías apropiadas. Cabe resaltar que utiliza la energía de fotones (que se absorbió de la luz en condiciones ambientales) en lugar de energía térmica, para activar el fotocatalizador. Por otra parte, al introducir agentes de sacrificio aumenta la eficiencia de la producción de hidrógeno. En este sentido será útil introducir un contaminante orgánico como agente de sacrificio de manera que la producción de hidrógeno puede tener lugar junto con la eliminación del contaminante orgánico (Slamet, *et al.*, 2011).

## 1.4 Fotocatálisis Heterogénea (FH)

La fotocatalisis a diferencia de otras tecnologías de producción de energía renovable, funciona en condiciones ambientales sin requisitos de procesamiento complejo. Los primeros trabajos acerca de la generación de hidrógeno mediante fotocatalisis heterogénea fueron reportados por Fujishima y Honda en 1972 (Ni, *et al.*, 2005). Durante los siguientes años se publicaron numerosos estudios dirigidos a aumentar la producción de hidrógeno mediante modificaciones, es considerado un proceso ideal, ya que permite la producción de hidrogeno puro a partir de fuentes renovables, sin la aplicación de un potencial externo (Rosseler, *et al.*, 2010). La definición que establece IUPAC para la fotocatalisis heterogénea es el cambio de velocidad de una reacción química o su iniciación bajo la acción de radiación visible, ultravioleta o infrarroja en presencia de una sustancia (un fotocatalizador), que absorbe la luz participando en la transformación química de los reactivos (Braslavsky, 2006). Esta técnica ha generado gran importancia y atención desde hace algunos años debido a que es considerada una técnica limpia que presenta altos porcentajes de eficiencia (Mejía, *et al.*, 2014).

### 1.4.1 Descripción General de la Fotocatálisis Heterogénea

El fotocatalizador está presente como sólido en las reacciones que ocurren en la interfase, es decir, líquido-sólido o sólido-gas. La transferencia de cargas a través de la interfase formada entre un sólido semiconductor al cual se activa con luz UV, visible o infrarroja y una fase líquida. El gradiente de cargas establecido entre el sólido y el electrolito actúa como fuerza impulsora de la transferencia de carga. La generación de cargas son iniciadas dentro del semiconductor (véase en la Figura 1.5) por la absorción de fotones con energía igual o mayor a la de la banda de energía prohibida (bandgap), esto promueve electrones de la banda de valencia (BV) a la banda de conducción (BC) dando formación de pares de electrón/hueco ( $e^-/h^+$ ) (Chiarello, *et al.*, 2010).

El electrón ( $e^-$ ) resultante y el hueco ( $h^+$ ) fotogenerados, impulsados por la energía migran a la interfase del semiconductor explorando varias trampas donde el electrón excitado reducirá a una sustancia aceptadora, y el hueco oxida a una sustancia donadora. Si existiese la ausencia del campo eléctrico rápidamente habría una recombinación disipando la energía en forma de calor (Serpone, 1997; Serrano, *et al.*, 2010).

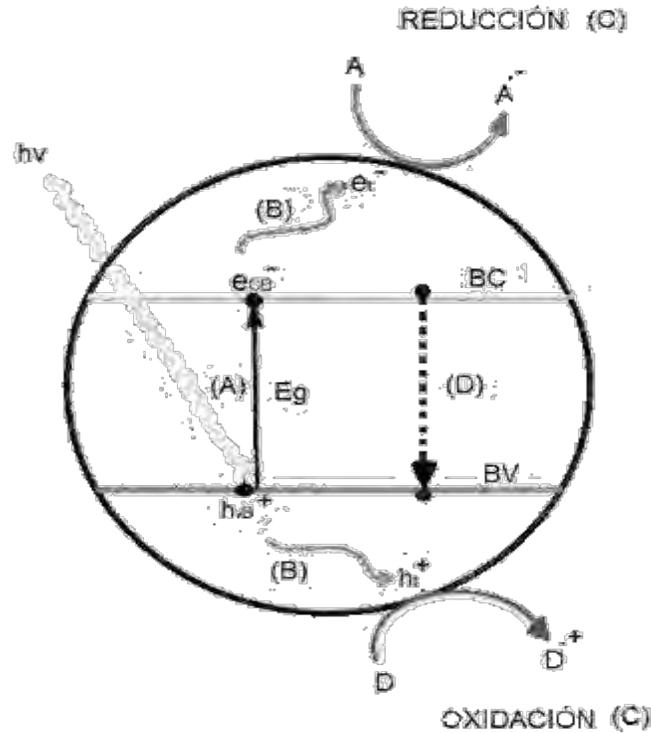
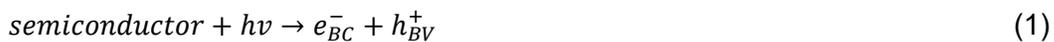


Figura 1.5 Mecanismo general de las reacciones fotocatalíticas. (A) Absorción de un fotón y generación del par  $e^-/h^+$ . (B) Separación del par  $e^-/h^+$  y migración de ellos a la superficie. (C) Reacciones de la interface. (D) Recombinación (Advhandling, 2013; Linsehigler, *et al.*, 1995).

Primeras reacciones de la fotocatalisis:



Por otra parte, pueden participar en reacciones redox con especies adsorbidas tanto el hueco ( $h^+$ ), en la banda de valencia, que está fuertemente oxidante y el

electrón ( $e^-$ ), en la banda de conducción, que reduce fuertemente. En la superficie del semiconductor, el  $e^-$  excitado y el  $h^+$  pueden participar en reacciones redox con agua ( $H_2O$ ), iones de hidróxido ( $OH^-$ ) y compuestos orgánicos (Linsehgler, *et al.*, 1995).

Por lo tanto, la eficiencia de un proceso fotocatalítico puede ser medida a través del rendimiento cuántico (eficiencia cuántica), el cual se define como el número de eventos reactivos por fotón absorbido por el sistema, o como el número de moles de producto consumido, o formado, por mol de fotones absorbidos. Este parámetro es de difícil cuantificación experimental ya que, debido a la dispersión producida por la propia suspensión, no se puede conocer con exactitud la cantidad de fotones absorbidos (Serrano, *et al.*, 2010).

#### **1.4.2 Mecanismo para la Producción de Hidrógeno**

La producción fotocatalítica de hidrogeno fue descubierta por Honda y Fujishima a principios de la década de los 70's utilizando celdas fotoelectroquímicas con electrodos hechos a base de materiales semiconductores. Basado en este concepto Bard realizó el diseño de un sistema fotocatalítico utilizando partículas o polvos semiconductores como fotocatalizadores (Ortega, 2013).

El mecanismo para la producción de hidrógeno (Hernández, 2014) se describe a continuación:

- a) Al iniciar la reacción requerimos de un generador de energía.



- b) Los huecos reaccionan con el agua absorbida produciendo  $OH^-$  enseguida de la reducción de un protón del agua.



- c) Interacción del hueco fotogenerado con la disociación de  $OH^-$  para formar el radical hidroxilo  $OH^\cdot$  responsable de la degradación del agente de sacrificio.



- d) Reacción entre el protón restante de la disociación 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 exotérmica con el hidrógeno producido.

El par de cargas generadas por el fotocatalizador excitado puede reaccionar con los compuestos adsorbidos en la superficie de este semiconductor o, en otro escenario, puede producir una recombinación de cargas. En presencia de un

agente de sacrificio o donador de electrones, como es el glicerol y en ausencia de  $O_2$ , se consumirá el exceso de huecos generados en la reacción, evitando la recombinación de cargas. Sin embargo, los electrones fotogenerados serán atrapados cerca de la superficie del fotocatalizador (Hernández, 2014; Abe, *et al.*, 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 de gas  $H_2$ . Véase la Figura 1.5 (Carvajal, *et al.*, 2010; Hernández, 2014).

#### 1.4.3 Parámetros de influencia en el proceso de fotocátalisis

En este apartado se mencionan algunos parámetros que influyen cualitativa como cuantitativamente en el proceso de fotocátalisis heterogénea para la producción de hidrógeno y que, en consecuencia, determinan el desempeño del proceso.

Los parámetros que intervienen son los siguientes:

- Tipo de fotocatalizador
- Temperatura de calcinación
- Efecto de la dosis del fotocatalizador
- Efecto de la fuente de irradiación
- Efecto del pH
- Tipo de contaminante

- Concentración de contaminante

En el siguiente apartado se describen cada uno de los parámetros derivados de la investigación realizada.

#### **1.4.3.1 Tipo de fotocatalizador**

Hasta ahora, se han reportado algunos estudios sobre los materiales que son utilizados como fotocatalizadores para la producción de hidrógeno, citando algunos semiconductores o combinaciones con óxidos metálicos. En la Figura 1.6 se presentan los semiconductores que han mostrado mayor actividad fotocatalítica entre ellos se destaca el dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) ya que es el semiconductor más empleado para los procesos fotocatalíticos debido a su buena estabilidad, alta fotoactividad, baja toxicidad y un bajo costo. El  $\text{TiO}_2$  se encuentra en tres arreglos estructurales: rutilo, anatasa y brookita. Estudios realizados al  $\text{TiO}_2$  determinaron que su mayor actividad fotocatalítica es en fase anatasa. La energía de banda prohibida para la  $\text{TiO}_2$  en fase anatasa es de 3.2eV mientras que para rutilo es de 3.03 eV y puede absorber fotones en la región UV ( $\lambda=380$  nm) (Rawal, 2009; Pelaez, *et al.*, 2012; Villanueva, 2011). Como acaba de mencionarse, el proceso es fotoactivo en la región UV que representa del 4-5% del espectro de luz visible.

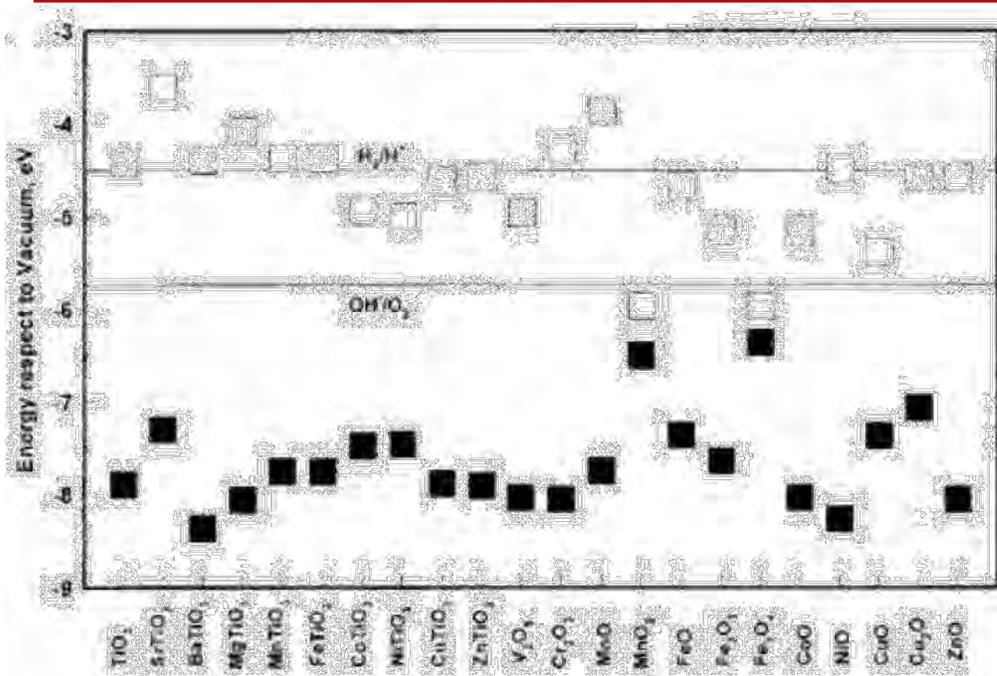


Figura 1 6 Bandas de Energía (eV) de fotocatalizadores (Chen, *et al.*, 2010).

Por otra parte, los pares electrón / hueco pueden recombinarse rápidamente (Pelaez, *et al.*, 2012). Para resolver estas limitantes se modifica la composición del semiconductor dopado con metales como Pt (Azri, *et al.*, 2015), Au (Veréb *et al.*, 2012), Pd (Gekko, *et al.*, 2012), Rh (Ni *et al.*, 2007), Ni (Choi, 2009), Cu (Clarizia, *et al.*, 2015), Cr (Blanco, *et al.*, 2009), Fe (Hung, *et al.*, 2010), Co (Devi, *et al.*, 2013), y Ag (Ren, *et al.*, 2015), actuando como captadores de electrones, es decir, los electrones emigran a la superficie del semiconductor para interactuar con el metal, mientras que los huecos generados permanecerán en la  $\text{TiO}_2$ .

Los investigadores afirman que obtuvieron mayor producción de hidrógeno cuando se utilizó Pt. (Chen, *et al.*, 2010; Stelmachowski *et al.*, 2014). Para soportar el Pt sobre la TiO<sub>2</sub> se requiere de sales precursoras como H<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>Pt, sin embargo, dicha sal tiene algunos inconvenientes. Para eliminar el cloro de la superficie del fotocatalizador se requieren tratamientos térmicos entre 300-600 °C; sino se elimina el cloro puede conducir al colapso de la estructura del sólido (Leofanti, *et al.*, 1982) disminuyendo el área expuesta. Se ha reportado que para evitar este hecho se recomienda seleccionar sales precursoras que no contengan cloro y así conservar el área superficial similar a la del soporte (Aramendía, *et al.*, 2000).

Otra desventaja de utilizar H<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>Pt es que provoca el envenenamiento del fotocatalizador debido a los iones cloruro depositados sobre la superficie del semiconductor. Por lo anterior, se propone trabajar con otro tipo de sal precursora Pt (NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> eliminando los nitratos y activando el metal a temperaturas inferiores a la temperatura necesaria utilizando H<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>Pt. Adicionalmente, al realizar la impregnación de platino proveniente del nitrato, en caso de quedar remanentes de iones nitrato, éstos pueden comportarse como un sensibilizador, induciendo a que el fotocatalizador tenga actividad en la región de luz visible (Li, *et al.*, 2006), por lo tanto, la actividad fotocatalítica en la solución modificada se podría aumentar aún más mediante la mejora del sitio de desprendimiento de hidrógeno (Maeda, *et al.*, 2006).

---

### 1.4.3.2 Temperatura de Calcinación

Dado que la activación del fotocatalizador ocurre por absorción de energía radiante, la temperatura del medio de reacción no desempeña un papel relevante. A partir de ciertas temperaturas puede producirse la excitación térmica generando niveles energéticos ocupados correspondientes a  $E_F + k_B T$ , siendo  $E_F$  el nivel de fermi o potencial químico de los electrones a 0 K,  $k_B$  la constante de Boltzman y la temperatura (T) (Pizarro, 2005).

### 1.4.3.3 Efecto de la dosis del fotocatalizador

Una de las variables a considerar en las reacciones fotocatalíticas es la cantidad de fotocatalizador a utilizar, ya que incide directamente sobre la eficiencia global de la reacción. Se ha demostrado que existe una dependencia lineal directa entre la velocidad inicial de reacción y la masa de fotocatalizador, como consecuencia de la generación creciente de pares electrón-hueco ( $e^- / h^+$ ) desde un mayor número de superficies de partículas iluminadas (Pizarro, 2005).

Las principales características que se buscan en un fotocatalizador es contar con una mayor área superficial, una distribución de tamaño de partícula uniforme, forma esférica de las partículas y ausencia de porosidad interna. En cuanto a la concentración y a las partículas iluminadas no existe un exceso que haga efecto pantalla y enmascare parte de la superficie de las partículas (Pey, 2008).

De acuerdo con lo reportado por la literatura, el rango de dosis de fotocatalizador fue de 500 a 2340 mg/L, aunque se obtuvo la mayor producción de  $H_2$  empleando

1000 mg/L de fotocatalizador, de acuerdo con lo reportado por Falch, *et al.*, 2013; Puskelova, *et al.*, 2014; Rosseler, *et al.*, 2010; Chowdhury, *et al.*, 2015; Daskalaki, *et al.*, 2015.

En general, se puede apreciar que la generación de H<sub>2</sub> se incrementa con la disminución de la dosis de fotocatalizador. Una explicación razonable de este comportamiento es que a grandes dosis de fotocatalizador se genera una intensa dispersión de la luz por las partículas del semiconductor, lo que reduce el número de fotones disponibles dentro del reactor, también puede intervenir el tiempo de reacción (Villa, 2013).

#### **1.4.3.4 Efecto de la fuente de radiación**

La fotoactividad de los semiconductores sólo se manifiesta cuando sobre ellos incide radiación cuya energía sea igual o mayor que su energía de brecha (*band gap*, en inglés). La velocidad de reacción es independiente o constante, aunque pueden aparecer efectos de ruptura fotolítica de moléculas si se emplean radiaciones demasiado energéticas, falseando los resultados obtenidos (Figura 1.7-A). La intensidad de la radiación utilizada ha de ser suficiente para alcanzar todas las partículas del fotocatalizador y provocar la generación de los pares de carga. Se ha encontrado que la velocidad de reacción es directamente proporcional a la cantidad de fotones absorbidos (Figura 1.7-B), con un comportamiento de orden 1 (Pizarro, 2005). La influencia de la intensidad de la radiación sobre la velocidad de reacción, con el cambio de orden parcial de 1 a

0.5 significa que la recombinación de  $e_{BV}^-$  y  $h_{BC}^+$  comienza a limitar el aprovechamiento de los fotones disponibles, y el cambio a un orden cero indica que el semiconductor no puede generar más pares  $e^- / h^+$  aun cuando se aumente la intensidad de la radiación (Blanco *et al.*, 2001).

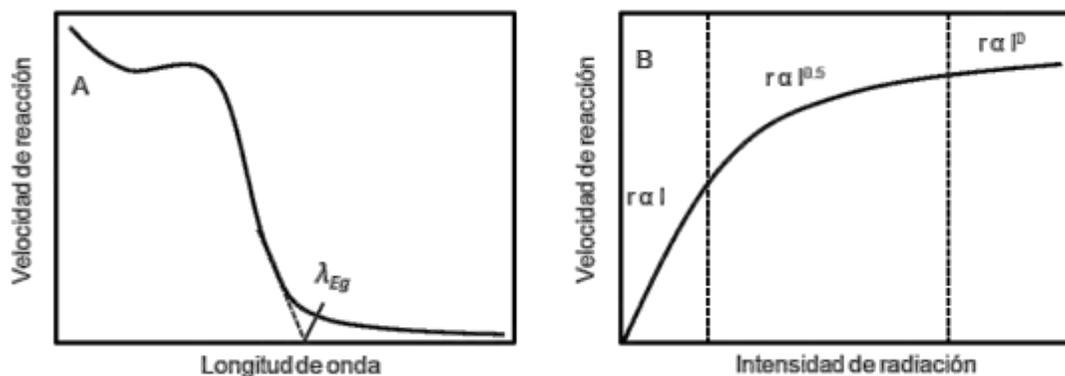


Figura 1.7 Influencia de la longitud de onda e intensidad de iluminación con la dependencia de la velocidad de reacción (Pizarro, 2005).

#### 1.4.3.5 Efecto del pH

El pH es una variable crítica en la fotocatalisis heterogénea y su incidencia se da de varias formas: a) determina la carga superficial del fotocatalizador con todas sus implicancias; b) influye en los equilibrios de las especies en solución, entre las cuales están las especies activas; c) cambia el potencial redox de prácticamente cualquier hemirreacción, ya sea en forma directa porque participa en ella o en forma indirecta afectando la fuerza iónica (Fernández, 2012).

Como consecuencia, en esta parte analizaremos su efecto sobre la producción de  $H_2$  usando diferentes agentes de sacrificio. El pH puede afectar las

propiedades del fotocatalizador y la forma química del compuesto a degradar, esto se manifiesta en la velocidad de degradación y la tendencia a desactivar el fotocatalizador. Al elevar el pH el poder oxidante disminuye y el reductor aumenta, debido a la dependencia del potencial de la banda de conducción del fotocatalizador (Reinosa, 2009).

#### 1.4.3.6 Concentración del Contaminante

El grado de conversión y la velocidad de las reacciones fotocatalíticas están vinculados a la naturaleza del contaminante a degradar, ya que esta determinará tanto su estabilidad química como la complejidad del mecanismo de reacción. Generalmente, la cinética de degradación de compuestos sigue la ecuación de Langmuir-Hinshelwood.

$$r = \frac{dC}{dt} = \frac{k \cdot K \cdot C}{1 + \sum K_i \cdot C_i} \quad (9)$$

Donde  $i$  es cada una de las especies adsorbidas en la superficie del fotocatalizador. Conforme la concentración del contaminante aumenta, se produce una transición gradual desde una cinética de reacción de orden uno hasta otro orden cero como se muestra en la Figura 1.8, para disoluciones diluidas  $KC \ll 1$ , la reacción presenta una cinética de reacción de pseudoprimer orden. Para concentraciones elevadas,  $KC \gg 1$ , la velocidad de reacción es máxima y presenta una cinética de orden cero, los valores de las constantes  $k$  y  $K$  están determinados por las condiciones de reacción (pH, temperatura, catalizador, etc.),

así como por la naturaleza del contaminante (composición y estabilidad química) (Perales, 2010).

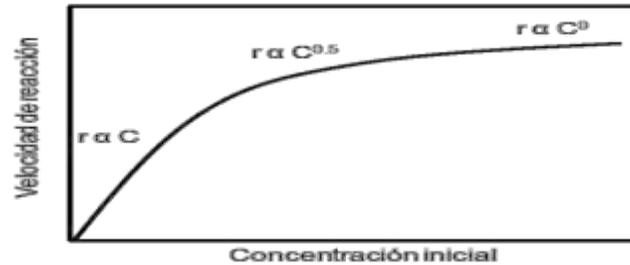


Figura 1.8 Influencia de la concentración inicial del contaminante sobre la velocidad de una reacción fotocatalítica (Pizarro, 2005).

Las moléculas orgánicas actúan como captadoras de huecos permitiendo altas producciones de  $H_2$ . La eficiencia fotocatalítica  $Pt/TiO_2$  disminuye notablemente cuando se emplea mayor concentración de agente de sacrificio como donante de electrones. De hecho, en un estudio realizado por Jing, *et al.*, (2011), reportaron que las velocidades de generación de  $H_2$ , de acuerdo al compuesto orgánico utilizado como agente de sacrificio, decrece en el orden siguiente: ácidos carboxílicos>hidraminas>alcoholes.

### 1.4.3.7 Tipo de Contaminante

Los agentes de sacrificio son utilizados en la fotocatalisis para evaluar la actividad fotocatalítica de un fotocatalizador, así mismo la producción más alta de hidrógeno puede obtenerse mediante la adición de un agente de sacrificio, que actúa como un agente reductor (Ahmad, *et al.*, 2014), (también llamado como donador o captador de huecos por ejemplo alcoholes o iones de sulfuro) los huecos fotogenerados oxidan de manera irreversible al agente reductor en lugar de oxidar al agua y enriquece el fotocatalizador con electrones para la producción de H<sub>2</sub>. Por el contrario, al realizar la reacción en solución acuosa con un agente oxidante donante de huecos o captador electrónico se lleva a cabo la reacción promoviendo la producción de O<sub>2</sub> (Ortega, 2013). En la Tabla 1.3 se muestran algunos ejemplos de agentes de sacrificio.

Tabla 1.3 Tipos de agentes de sacrificio (Ortega, 2013)

| <b>Agentes Reductores</b> | <b>Agentes Oxidantes</b> |
|---------------------------|--------------------------|
| Metanol                   | Ag <sup>+</sup>          |
| Etanol                    | Fe <sup>3+</sup>         |
| EDTA                      | Persulfato               |
| Acetonitrilo              | Co <sup>3+</sup>         |
| Trietanolamina            | Na <sub>2</sub> I        |
| Sulfuro de sodio          | --                       |
| Glicerol                  | --                       |

De esta manera facilita la reducción de los iones  $H^+$  por los electrones, dando lugar a la formación del  $H_2$  (Figura 1.9-A). En cambio, cuando se utilizan agentes oxidantes, aceptan los electrones favoreciendo la formación del  $O_2$  (Figura 1.9-B).

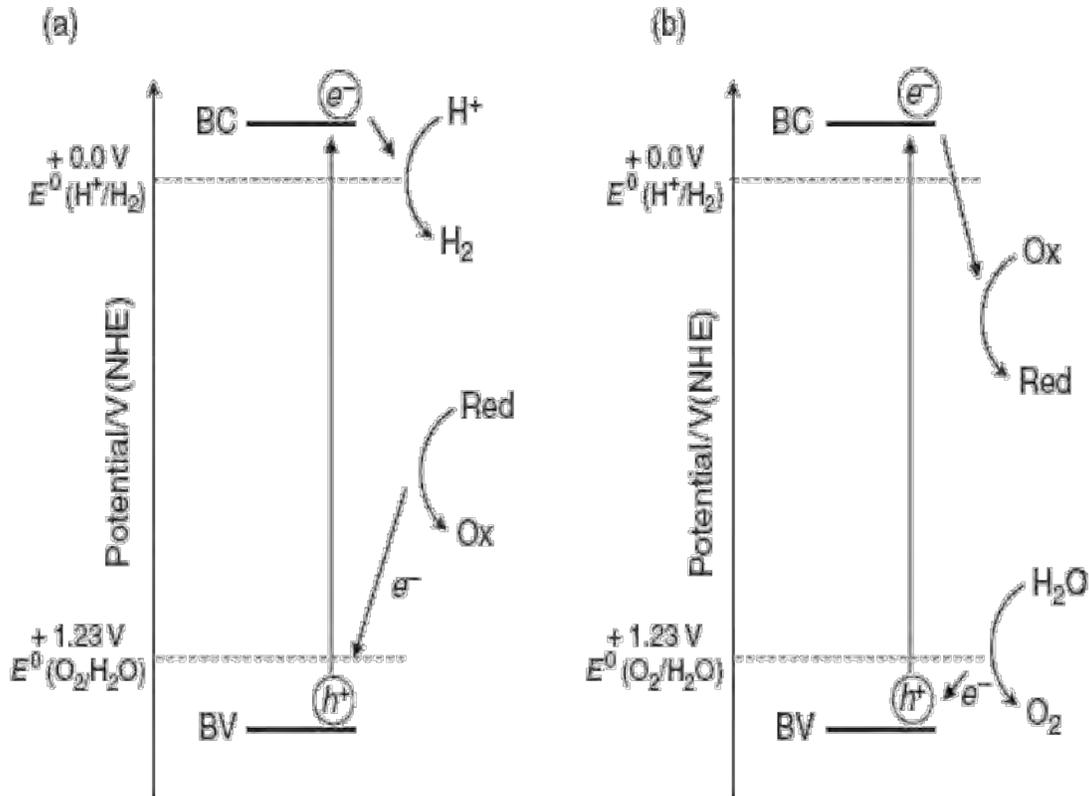


Figura 1.9 Diagrama de la descomposición fotocatalítica del  $H_2O$  en presencia de agentes redox (sacrificante), favoreciendo la: a) producción de  $H_2$ , b) producción de  $O_2$  (Pérez, 2012).

Estos agentes de sacrificio favorecen la separación de pares electrón-hueco fotogenerados, aumentando tiempos de vida de carga y permite la migración de electrones a la superficie de fotocatalizador. Muchos de estos agentes de sacrificio provienen de los residuos industriales, o son subproductos de las

industrias agroquímicas y agroalimentarias. En consecuencia, estos residuos pueden ser portadores de energía al ser utilizados en la fotocatalisis disminuyendo el daño al medio ambiente (Pulido, *et al.*, 2015).

De la industria del biocombustible se tiene como subproducto el glicerol, que puede ser utilizado como agente de sacrificio obteniendo una alta eficiencia de producción de H<sub>2</sub> (Skaf, *et al.*, 2012; Fu, *et al.*, 2009; Taylor, *et al.*, 2014). El glicerol es un alcohol complejo, Pullido *et al.*, (2015) reportaron que puede producir varios compuestos intermediarios, entre éstos ácido acético, metanol, dióxido de carbono, monóxido de carbono, acetol, acetaldehído, etanol, gliceraldehído, glicolaldehído, acetona y acroleína

## 1.5 Glicerol

La glicerina fue descubierta accidentalmente en el año de 1779 por el químico sueco K. W. Scheele, mientras él estaba calentando una mezcla de aceite de oliva y litargirio (monóxido de plomo). El llamó a la glicerina “principio dulce de los aceites”. La glicerina también se menciona en muchos textos como glicerol, químicamente es denominado 1, 2,3-propanotriol (Jungermann, 1991).

## 1.5.1 Generalidades (Propiedades fisicoquímicas y estructurales)

### 1.5.1.1 Propiedades del Glicerol

El glicerol es un líquido incoloro, inodoro y viscoso con un sabor dulce, el cual viene derivado de materias primas naturales y petroquímicas. En la Tabla 1.4 se presentan las propiedades fisicoquímicas del glicerol:

Tabla1.4 Propiedades fisicoquímicas del glicerol (Ayoub, 2012)

|  |  |                 |
|--|--|-----------------|
| Formula Química  | CH <sub>2</sub> OH-CHOH-CH <sub>2</sub> OH |                 |
| Peso   | 92.09                                      |                 |
| Forma y color  | Sin color y liquido                        |                 |
| Peso específico  | 1.260 50/4                                 |                 |
| Punto de fusión  | 17.9°C                                     |                 |
| Punto de ebullición                                    | 290°C                                      |                 |
| Solubilidad en 100 partes                              |  |                 |
| Agua   | Infinita                                   |                 |
| Alcohol  | Infinita                                   |                 |
| Éter   | Insoluble                                  |                 |
| Calor de fusión a 18.97°C                              | 47.49 cal/g                                |                 |
| Viscosidad de glicerol liquido                         |  |                 |
| 100% de pureza   | 10cP                                       |                 |
| 50% de pureza  | 25cP                                       |                 |
| Difusión (DL × 10 <sup>5</sup> cm <sup>2</sup> /s) en: |  |                 |
| i-Alcohol Amílico                                      | 0.12                                       |                 |
| Etanol   | 0.56                                       |                 |
| Agua   | 0.94                                       |                 |
|  |  |                 |
| Calor específico en solución acuosa<br>(mol%)          | 15°C (cal/g °C)                            | 30°C (cal/g °C) |
| 2.12   | 0.961                                      | 0.960           |

|      |       |       |
|------|-------|-------|
| 4.66 | 0.929 | 0.924 |
| 11.5 | 0.851 | 0.841 |
| 43.9 | 0.670 | 0.672 |
| 100  | 0.555 | 0.576 |

### 1.5.1.2 Propiedades Estructurales

El glicerol es un alcohol trivalente y, como otros alcoholes, forma ésteres, éteres, aminas, aldehídos, y compuestos análogos a los alcoholatos metálicos.

Estructuralmente, el glicerol tiene tres grupos hidroxilo: dos primarios y uno secundario (véase en la Figura 1.10), los grupos hidroxilo primarios generalmente son más reactivos que el grupo secundario (SDA, 1990).

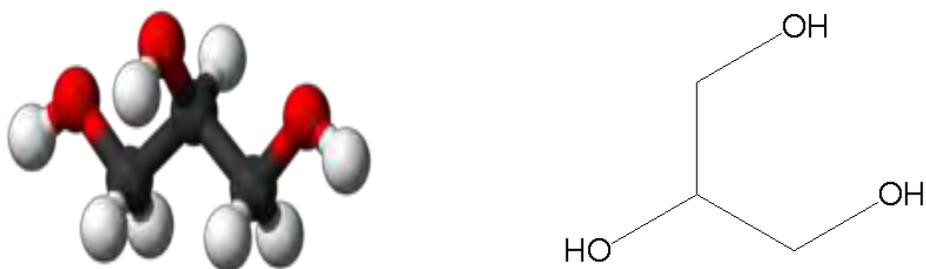


Figura 1.10 Estructura del Glicerol

### 1.5.1.3 Presencia en el Ambiente

El glicerol es el componente principal de los triglicéridos, por lo cual se encuentra en las grasas animales y aceites vegetales; este compuesto también puede ser derivado de la industria petroquímica y de la producción de biodiesel. El glicerol es uno de los compuestos químicos conocidos más versátil y valioso (usado en su forma altamente refinada y pura) y con una gran variedad de aplicaciones, tal como se puede apreciar en la Figura 1.11, entre las cuales pueden encontrarse el uso como ingrediente o aditivo en la preparación de cosméticos, medicamentos y productos alimenticios. (Solarte, 2012).

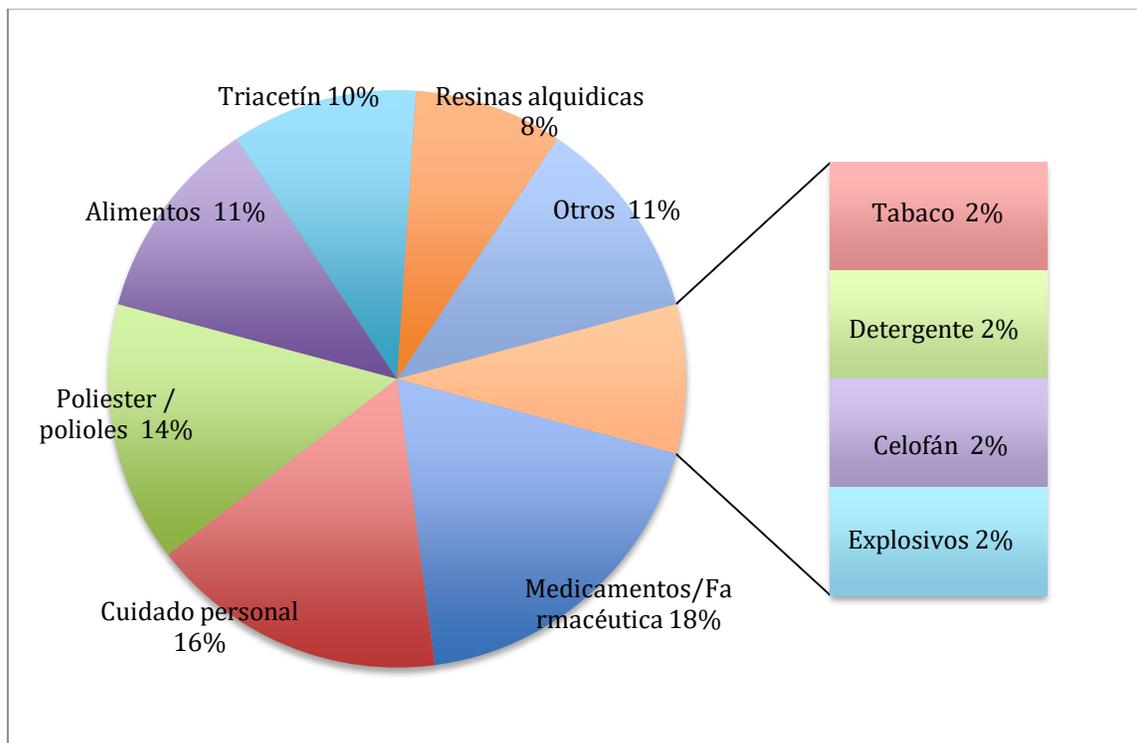


Figura 1.11 Aplicaciones del Glicerol (Solarte, 2012)

Para el 11% mostrado en la Figura 1.11, se encuentra la producción de anticongelantes, que a pesar de haber sido reemplazado por el etilenglicol en la década de los 30's debido a cuestiones de costos, el aumento en la producción de biocombustibles desde 2004 ha ocasionado un excedente de glicerol en el mercado global, que ha presentado la posibilidad de obtener una mejor ganancia con el glicerol en los anticongelantes (Baldwin, 2014).

### **1.5.2 Toxicología e impacto ambiental**

Aunque para el cuidado del medio ambiente hemos utilizado el reciclaje, en México el anticongelante gastado está catalogado como residuo peligroso según la norma NOM-052-SEMARNAT-2005. Debido a una falta de contenedores o servicios para su disposición final, las personas optan por desechar el anticongelante sobre el suelo, o al alcantarillado uniéndose al desagüe público, provocando la contaminación del agua, daños a la salud y ecosistemas. Sólo el 2% es recolectado y el 98% es desechado al alcantarillado (SAC, 2015).

- Glicerol

Prácticamente no es tóxico para la salud humana y el medio ambiente, aunque debido a su descomposición provoca irritación en ojos y piel (CITELAC, 2007).

- Anticongelante gastado

Puede contener metales pesados como cromo, plomo, cobre o zinc. Los cuales causan serios problemas a la calidad del agua y pueden afectar la salud de la gente, mascotas o vida silvestre, si son descargados en desagües, alcantarillado y suelo.

## Toxicología

- Inhalación: Puede ser nocivo si se inhala. Provoca una irritación del tracto respiratorio y tos persistente.
- Piel: Nocivo si es absorbido por la piel. Provoca irritación y comezón.
- Ojos: Provoca irritación, enrojecimiento, inflamación y visión borrosa.
- Ingestión: Nocivo por ingestión. Daños al hígado.
- Dosis Letal: Rata  $DL_{50}$  12600 mg/Kg (ChemIDplus, 2015)

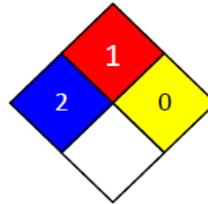


Figura 1.12 Rombo de seguridad del anticongelante (HDS, 2013)

Riesgo de inflamabilidad: 1

Sólido inflamable, categoría 1.

Material combustible. Los vapores son más pesados que el aire y pueden expandirse por el suelo. En caso de calentamiento pueden producirse mezclas explosivas con el aire. En caso de incendio posible formación de gases de combustión o vapores peligrosos. El fuego puede provocar emanaciones de: Amoniaco, óxidos de nitrógeno, (DTSC, 2004).

## **Impacto ambiental**

Existe una falta de investigaciones sobre el impacto ambiental que los anticongelantes ocasionan, es decir, hoy en día los anticongelantes están hechos de etilenglicol y glicerol.

Por ejemplo, en las plantas el anticongelante tiende a metabolizarse pero (al no ser regulada) en grandes dosis es mortal por lo cual resulta dañino para las plantas. Los efectos del anticongelante no afectan solamente a las plantas y al suelo también al ser vertidos en los arroyos pueden afectar a más organismos vivos. En primer lugar, reduce los niveles de oxígeno en el agua. Además, los animales que viven en esta área se sentirán atraídos por el sabor dulce del anticongelante (FAQ, 2012) con consecuencias mortales. En segundo lugar, el anticongelante se incluirá dentro del ciclo del agua lo que significa que podría terminar en el agua subterránea. Si no se trata, nadie podría beberla.

Además, comienza a afectar las plantas que ocupan el agua con el anticongelante. El anticongelante primero impedirá el crecimiento de las plantas. Entonces, el anticongelante ralentizará o incluso podría detener el ciclo reproductivo de la planta. Por último, las plantas morirán (Kelly, 2012).

Otra razón por la que es tan mortal es porque se disuelve en el agua, afectando la solubilidad, esto hace que sea más difícil para las plantas obtener agua para el transporte de nutrientes (Kelly, 2012).

### 1.5.3 Procesos para la disposición de anticongelantes.

En México más del 90% de los residuos peligrosos que se producen al año se manejan inadecuadamente. Por consiguiente, el grueso de los residuos se dispone de manera anómala en el ambiente, contaminando ríos, cañadas, desiertos, etcétera.

En este sentido, es creciente la implementación de nuevos métodos y tecnologías mediante las cuales el tratamiento o disposición final de los residuos peligrosos tenga lugar tan cerca de la fuente generadora como sea posible y que sea factible técnica y económicamente.

Dentro de la lista reguladora de residuos peligrosos se encuentran los anticongelantes usados, ya que ha demostrado ser corrosivo y puede contener elevados niveles de metales pesados que exceden los límites regulados; estos metales son plomo, de la soldadura en el radiador, cadmio o cromo, de las piezas móviles internas en el motor, así como el zinc, también se ha detectado la presencia de benceno en el anticongelante debido a la cercanía de la junta al motor

Por esta razón se consideran tres métodos principales en el manejo de anticongelantes usados:

- Disponerlo como residuo peligroso
- Reciclarlo dentro o fuera del sitio
- Descargarlo al alcantarillado de forma legal (con permiso).

---

Aunque la Legislación Mexicana sólo contempla la disposición como residuo peligroso, la descarga al alcantarillado es la realizada con mayor frecuencia sin embargo la mejor opción es reciclar el anticongelante usado (Fonseca, et al., 2009).

## Capítulo II. Desarrollo Experimental

Con base en la revisión bibliográfica presentada en el capítulo anterior, se seleccionó al glicerol como molécula modelo siendo un compuesto fácilmente oxidable, captador de huecos y candidato potencial para la producción de H<sub>2</sub> que es una fuente de energía sustentable.

En este capítulo se presenta el método de preparación del fotocatalizador Pt/TiO<sub>2</sub>, así como las diferentes técnicas de caracterización y la descripción técnica de la prueba de producción de hidrógeno mediante fotocátalisis empleando glicerol como agente de sacrificio.

### 2.1 Materiales y reactivos

A continuación se describen los materiales y reactivos utilizados en la síntesis de los fotocatalizadores y en las pruebas de producción de hidrógeno.

Para la síntesis de los fotocatalizadores se empleó dióxido de titanio (TiO<sub>2</sub>) aeroxide P25 de la marca Evonik Degussa como soporte. Como fuente de platino, las sales precursoras de nitrato de tetraminplatino (Pt (NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 99.995 %m/m) de la marca Sigma Aldrich y ácido hexacloroplatínico (H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>, 99.99 %m/m) de la marca Sigma Aldrich. También se utilizó agua tipo I (resistividad 18.2 MΩcm a 25°C, COT: ≤5 ppb (μg/L), que rige bajo la norma ASTM 1193) provista por el laboratorio como solvente. Para realizar la calcinación de los fotocatalizadores se utilizó aire extra seco (O<sub>2</sub> = 19.5-23.5% v/v en balance N<sub>2</sub>,

H<sub>2</sub>O < 10 ppm, THC < 5 ppm) provisto por INFRA®. Para la reducción del platino se utilizó una mezcla bicomponente grado estándar certificado 5% v/v de hidrógeno en balance Ar suministrada por PRAXAIR®.

En las técnicas empleadas para la caracterización y para purgar el sistema de reacción se utilizó nitrógeno ultra alta pureza grado 5.0 (99.999%v/v; O<sub>2</sub> < 3.5 ppm, H<sub>2</sub>O < 3.5 ppm, THC < 0.5 ppm) suministrado por INFRA®.

Para las pruebas fotocátlicas de producción de hidrógeno se utilizó glicerol marca Meyer con una pureza de 99.5% y agua destilada tipo II (resistividad > 5MΩcm a 25°C, COT: < 30µg/L, que rige bajo la norma ASTM 1193) provista por el laboratorio.

## 2.2 Diseño de experimentos

En el diseño experimental se incluyeron todos los factores o variables experimentales que podrían tener influencia sobre la producción de hidrógeno. El diseño de experimentos seleccionado fue un tamizado de variables (ver Anexo 2), por lo que se elaboró un diseño experimental de tipo fraccional ( $\frac{1}{8}$ ) factorial 2<sup>k</sup> y con ayuda del programa estadístico Statgraphics versión XV Centurion se elaboró la matriz de experimentos (ver Tabla A2.1).

El número de experimentos se calculó con la siguiente ecuación:

$$N = \frac{1}{8} 2^7 = 19 \text{ experimentos}$$

Para este sistema se evaluaron siete variables en total, cuatro relacionadas con la síntesis del fotocatalizador (contenido de Pt (%), tiempo de calcinación, tiempo

de reducción, temperatura de reducción) y tres relacionadas con la reacción (dosis de catalizador, concentración de contaminante y tiempo de irradiación), la reacción se realizó a pH neutro. Los intervalos para cada factor se establecieron de acuerdo con la revisión bibliográfica presentada en el Anexo 1.

Los 19 experimentos se realizaron aplicando tres valores de cada variable experimental, para tres niveles codificados (-1, 0,1). En la Tabla 2.1 se muestran los factores evaluados y los valores de los niveles codificados para cada factor del diseño.

La síntesis de los fotocatalizadores Pt/TiO<sub>2</sub> se realizó mediante la técnica descrita en la sección 2.3.1 y la reacción fotocatalítica para la producción de H<sub>2</sub> se hizo siguiendo la técnica descrita en la sección 2.3.2.

Tabla 2.1: Valores Reales de los niveles codificados para cada factor

| <b>Factores Experimentales</b>                 | <b>-1</b> | <b>0</b> | <b>1</b> |
|--|-----------|----------|----------|
| Factor A=Contenido de Pt (% m/m)               | 0.5       | 1        | 1.5      |
| Factor B= Tiempo de calcinación (min)          | 60        | 120      | 180      |
| Factor C=Tiempo de reducción (min)             | 60        | 120      | 180      |
| Factor D=Dosis de catalizador (mg/L)           | 500       | 1250     | 2000     |
| Factor E=Concentración de contaminante (% v/v) | 2         | 11       | 20       |
| Factor F=Tiempo de irradiación (min)           | 60        | 210      | 360      |
| Factor G=Temperatura de reducción (°C)         | 250       | 350      | 450      |

## 2.3 Métodos Experimentales

A continuación se describe detalladamente los procedimientos de síntesis del fotocatalizador y de las pruebas fotocatalíticas para la producción de H<sub>2</sub>.

### 2.3.1 Método de síntesis propuesto de los fotocatalizadores Pt/TiO<sub>2</sub>

La síntesis de los fotocatalizadores Pt/TiO<sub>2</sub> se realizó mediante el método de impregnación incipiente (Ramírez, 2012), la cual permite una distribución homogénea del platino depositado con el menor consumo de reactivos. El procedimiento seguido fue el siguiente:

- El soporte TiO<sub>2</sub> Degussa P25 se desgasificó a 140°C por 8 horas para la eliminación de humedad que ésta pueda contener.
- Para preparar la solución impregnante se disolvió la sal precursora Pt (NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(NO<sub>3</sub>) en agua destilada tipo II a pH 10 (ajustada con NaOH). El volumen de solución preparada fue determinada por el volumen total de poros del soporte. La cantidad de sal añadida estuvo determinada por los diferentes porcentajes en peso de platino establecidos en el diseño experimental, los cuales se muestran en la Tabla 2.1.
- Con una jeringa de 1 mL se adicionó la solución impregnante gota a gota sobre el soporte en constante agitación, al concluir con la impregnación se aplicó 30 minutos de ultrasonido (Bransonic 2510R- MT, 100W y 42 kHz ± 6%).

- Posteriormente, se molió en un mortero de ágata para la obtención de polvos más finos y homogéneos, ya que éste no presenta poros en su superficie por lo cual no hay pérdida de material en el proceso de maceración.
- Para descomponer la sal precursora y obtener el óxido ( $\text{PtO}_2$ ), la muestra se calcinó a  $400^\circ\text{C}$  en flujo de aire seco ( $50\text{ cc/min}$ ) durante el tiempo establecido en el diseño experimental con rampa de  $10^\circ\text{C/min}$  en un equipo multitareas BelCat-B, BelJapan.

Por último, se realizó la reducción del óxido para la obtención del platino metálico ( $\text{Pt}^0$ ) soportado sobre la titania, en el equipo BelCat-B, BelJapan. En este caso, se variaron las temperaturas de reducción con base en el análisis de Reducción a Temperatura Programada (ver sección 3.4.2). La reducción se hizo en atmósfera de 5% v/v de  $\text{H}_2/\text{Ar}$  ( $50\text{ cc/min}$ ), las temperaturas (rampa de  $10^\circ\text{C/min}$ ) y los tiempos de reducción de cada catalizador se presentan en la Tabla 2.1

### **2.3.2 Método experimental para las pruebas de producción de $\text{H}_2$ mediante fotocatalisis**

La solución de trabajo se preparó con glicerol y agua destilada tipo II. La concentración del agente de sacrificio (glicerol) se estableció en el diseño como un factor a evaluar. Para favorecer la dispersión del fotocatalizador con la mezcla de reacción se agitó con ayuda de un vortex (marca Thermo Scientifics Vortex Maximix II, modelo M37615Q) así se obtuvo una suspensión homogénea sin sedimentación.

---

A continuación se describe la metodología seguida al realizar las reacciones:

- Las pruebas fotocatalíticas fueron llevadas a cabo en un sistema de reacción modelo PARR 5100 suministrado por Parr Instrument Company (Figura 2.1).
- El reactor de vidrio Pyrex se cargó con 400 ml de la solución antes descrita y se acopló al sistema de reacción.
- Con el propósito de desplazar el oxígeno contenido en el sistema, se burbujeó nitrógeno (a 5 psi) durante 30 min con agitación constante de 400 rpm. Se realizó una inyección cromatográfica para verificar la ausencia de oxígeno en el reactor.
- La reacción de producción de hidrógeno se inició en atmósfera inerte ( $N_2$ ) a 5 psi ( $P_0$ ) y temperatura ambiente ( $T_0$ ). El sistema de reacción cuenta con luz blanca (3 lámparas localizadas en el exterior del vaso a 320, 220 y 90°) y con luz UV (3 lámparas externas a 270°, 170° y 50° de 8W).
- El tiempo de irradiación se estableció en el diseño experimental como una variable a evaluar, transcurrido este tiempo se hizo la medición cromatográfica de la cantidad de hidrógeno producido por la reacción.

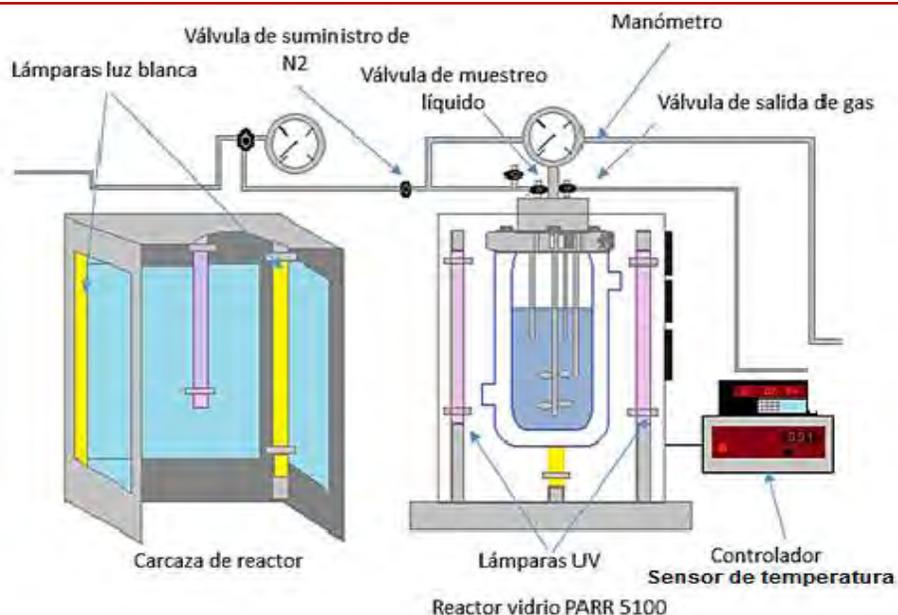


Figura 2.1 Sistema de reacción para la producción de hidrógeno (Tabla, 2015).

## 2.4 Técnicas analíticas

### 2.4.1 Técnica cromatográfica para la cuantificación de hidrógeno

El equipo analítico utilizado fue un cromatógrafo de gases de la marca Shimadzu modelo GC-2014 equipado con dos columnas: una columna de malla molecular MS-5A de 2.0 m de longitud y 0.80 mm de diámetro interno, operando a 50°C; la segunda columna HAYESEP 800/10 de 2.0 m de longitud y de 0.80 mm de diámetro interno operando a 50°C, además cuenta con un detector de conductividad térmica (TCD) @ 50°C y 100 mA utilizado para el análisis de gases inorgánicos y compuestos orgánicos concentrados. Las inyecciones se realizaron con un loop de 1ml y se utilizó nitrógeno como gas de arrastre.

### 2.4.2 Técnica de Análisis termogravimétrico (TGA)

Se realizó un análisis termogravimétrico (TGA, por sus siglas en inglés) a tres fotocatalizadores de Pt/TiO<sub>2</sub> con los contenidos de platino de este estudio (0.5 % m/m, 1% m/m y 1.5% m/m) para observar la evolución termoquímica de la descomposición térmica de la sal precursora (Pt (NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>). Dicho estudio se realizó en un equipo Analizador Termogravimétrico modelo TGA Q50, marca TA Instruments. El equipo se trabajó con un peso aprox. 11.58 mg del fotocatalizador Pt/TiO<sub>2</sub> bajo una atmósfera estática de aire, iniciando con una temperatura de 30°C hasta 900°C con una rampa de calentamiento de 10°C/min.

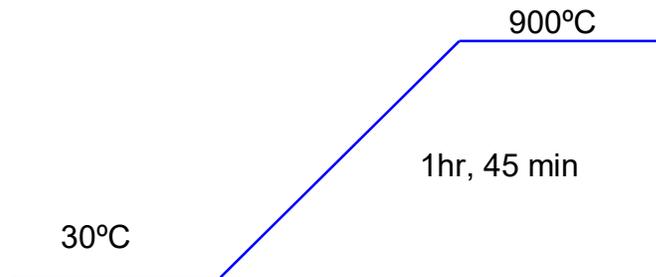


Figura 2.2 Rampa de calentamiento utilizada en el análisis de TGA

### 2.4.3 Técnica de Reducción a Temperatura Programada (TPR)

El análisis de reducción a temperatura programada (TPR, por sus siglas en inglés) consiste en la activación del fotocatalizador mediante un proceso de reducción del metal que principalmente se encuentra como óxido, este proceso requiere un tratamiento del fotocatalizador con un agente reductor en este caso hidrógeno a una temperatura elevada (Morlanés, 2008).

Para el análisis se pesó 50 mg de Pt/TiO<sub>2</sub> (1% m/m Pt) y se colocó en un reactor de cuarzo tipo U, al cual se le aplicó un pretratamiento con 50 cm<sup>3</sup>/min de aire durante 3 horas a 400°C con una rampa de 10°C/min y después se enfrió hasta temperatura ambiente; posteriormente se purgó la línea con flujo de nitrógeno (50 cm<sup>3</sup>/min) previo al análisis. El TPR se realizó desde temperatura ambiente hasta 800°C con rampa de calentamiento de 10°C/min en flujo de hidrógeno-argón (5% v/v H<sub>2</sub>/Ar). Este experimento se desarrolló en el equipo multitareas BELCAT-B, Bel-Japan Inc que cuenta con un detector de conductividad térmica que se operó a 100°C. (Morales, 2013; Basaves, 2014)

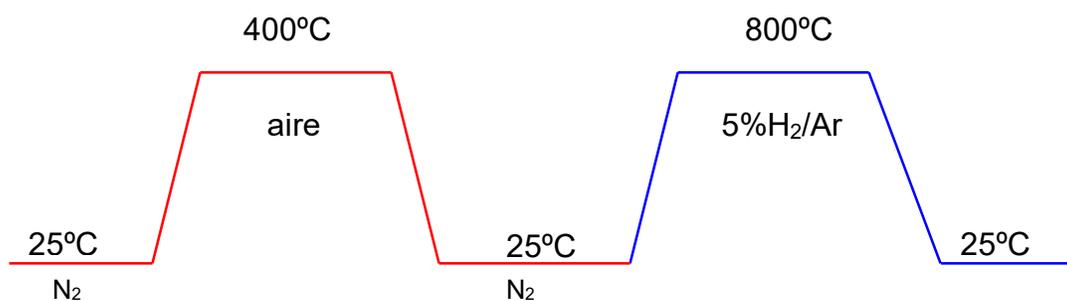


Figura 2.3 Rampa de calentamiento utilizada en el análisis de TPR

#### 2.4.4 Técnica para la determinación del área superficial

El área superficial se determinó mediante la técnica de adsorción física de N<sub>2</sub> sobre los fotocatalizadores de Pt/TiO<sub>2</sub> (0.5% de Pt) sintetizados bajo las mejores condiciones utilizando las dos sales precursoras (Nitrato tetramin platino y ácido hexacloroplatino hidratado), antes y después de reacción, así como del soporte.

Las isothermas 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 de correlación viral. Previo al análisis las muestras se pretrataron con flujo de  $N_2$  a  $140^\circ C$  durante toda la noche. Las determinaciones se hicieron por duplicado ( $n=2$ ).

#### **2.4.5 Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) y Espectroscopía de Energía Dispersiva de Rayos X (EDS).**

La morfología de los fotocatalizadores de 0.5% m/m Pt/TiO<sub>2</sub> sintetizados bajo las mejores condiciones utilizando las dos sales precursoras (Nitrato tetramin platino y ácido hexacloroplatino hidratado), antes y después de reacción, así como del soporte fue observada por microscopia electrónica de barrido (MEB). Las muestras se observaron con un microscopio de barrido de presión variable JEOL JSM-5900LV. Para obtener las imágenes se utilizó un detector SEI (electrones secundarios) y LBE (electrones retrodispersados) con una aceleración de voltaje de 10.0 Kv, una resolución de 100nm y magnificaciones de 50,000-100,000 X.

#### **2.4.6 Técnica de espectroscopía de UV-Vis**

La caracterización de los fotocatalizadores Pt/TiO<sub>2</sub> sintetizados bajo las mejores condiciones utilizando las dos sales precursoras (Nitrato tetramin platino y ácido hexacloroplatino hidratado), antes y después de reacción, así como del soporte mediante análisis de UV-Vis permite estudiar las propiedades electrónicas y estructurales tanto de las especies depositadas como del soporte. Para realizar

el experimento, el polvo del fotocatalizador se compactó en el portamuestras de teflón con ventana de cuarzo y posteriormente se analizó con el accesorio de reflectancia difusa para sólidos en un espectrofotómetro Varian Cary 500. La determinación de la energía de brecha se realizó utilizando la gráfica de Tauc (Ohtani, 2008).

#### **2.4.7 Técnica para la determinación del contenido de platino**

El contenido de platino total en los fotocatalizadores sintetizados se determinó mediante Absorción Atómica (AA) con un espectrofotómetro Spectra AA (Varian), modelo 220 FS, equipado con flama de aire/acetileno. Las lecturas fueron tomadas con una longitud de onda de 372 nm que mide en el intervalo de [1-100] ppm. La curva de calibración se realizó con estándares de 10, 30, 40 y 50 ppm hechos a partir de un patrón de 1000 ppm (Perkin Elmer Pure, 10% HCl, 1000mg/L (1000 ppm)).

Previo al análisis de las muestras, se realizó su digestión ácida. Para el caso del fotocatalizador Pt/TiO<sub>2</sub>, en un matraz de Teflón de 250 ml con tapón se añadieron 20 mL de una solución HNO<sub>3</sub>: HCl (3:1) y se le adicionaron 50 mg de la muestra. Posteriormente se sometió a 45 minutos de ultrasonido y después 1 hora en baño maría a 140°C. Finalmente se aforó hasta 50 ml con agua tipo I.

## Capítulo III Resultados

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos empleando el sistema Pt/TiO<sub>2</sub> con glicerol para la producción de hidrógeno por medio de fotocátalisis heterogénea, así como su análisis estadístico. También, se presentan las características morfológicas, estructurales y ópticas de los fotocatalizadores Pt/TiO<sub>2</sub> sintetizados bajo las mejores condiciones (antes y después de reacción), así como del soporte TiO<sub>2</sub>.

### 3.1 Producción de Hidrógeno por fotocátalisis heterogénea empleando el sistema Pt/TiO<sub>2</sub>-Glicerol

En la Figura 3.1 se presentan los resultados que se obtuvieron en las pruebas fotocatalíticas de producción de Hidrógeno. En tres de los 19 experimentos se produjo más de 100  $\mu$ moles de hidrógeno y únicamente en dos de ellos la producción fue casi nula. La mayor producción de H<sub>2</sub> se obtuvo en el experimento 17 con condiciones de síntesis de 0.5% de platino depositado, 180 minutos de calcinación a 400°C y 180° minutos de reducción a 250°C, para realizar la reacción se ocupó una dosis de fotocatalizador de 2000 mg/L y una solución al 2% v/v de glicerol, durante 360 minutos de reacción.

En la Tabla 3.1 se presenta la matriz de experimentos la cual contiene los factores que se tomaron en cuenta para la experimentación, la producción de hidrogeno obtenida y dos parámetros a considerar como lo son: el pH y el color.

Los resultados obtenidos para el pH fueron los siguientes:

Para el pH inicial se tuvieron variaciones entre  $6 \approx 7$  (pH inicial), por lo que se puede considerar que la reacción se llevó a cabo en pH neutro, debido a que el pH del agua y del glicerol son cercanos a la neutralidad, no se requirió ajustar este parámetro. Para el pH final los resultados obtenidos fueron de  $\approx 5$ , asociamos este descenso debido a la generación de  $H^+$ , los cuales se fotoreducen para formar la molécula de hidrógeno ( $H_2$ ).

Por otra parte, para el parámetro de color se presentaron variaciones en las mediciones de color final (unidades de Pt-Co) debido a la presencia de intermediarios provenientes de la degradación del glicerol, los cuales son 2,3-dihidroxiopropanal (gliceraldehído) y 1,3-dihidroxi-2-propanona (dihidroxiacetona) (Ver Anexo 5) (Montini, *et al.*, 2015).

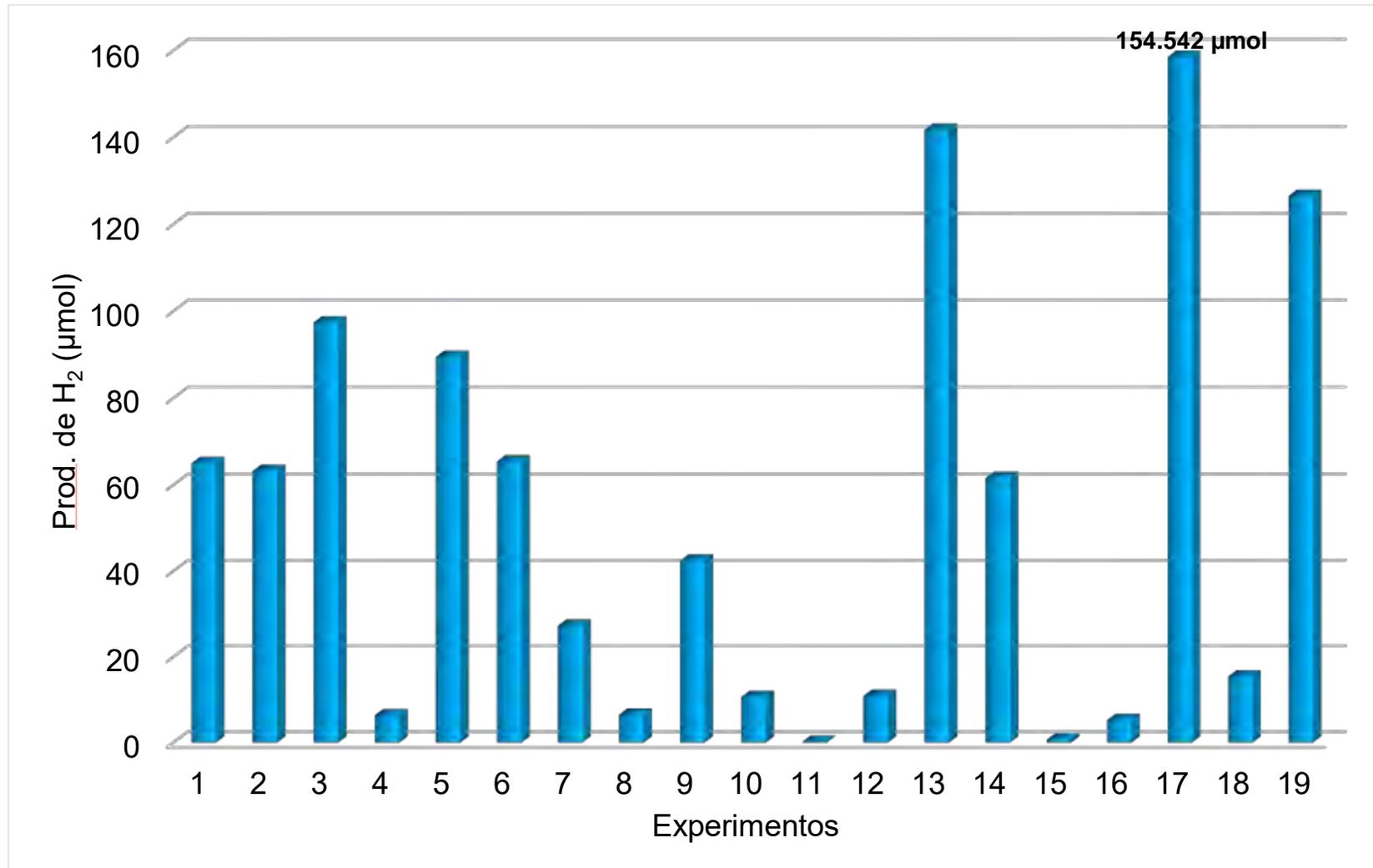


Figura 3.1 Producción de hidrógeno por fotocatalisis heterogénea para el sistema Luz-Pt/TiO<sub>2</sub>-Glicerol

Tabla 3.1 Matriz de experimentos del sistema Luz-Pt/TiO<sub>2</sub>-Glicerol

| Exp | Factores |    |    |    |    |    |    | Contenido de Pt (%) | Tiempo de calcinación (min) | Tiempo de reducción (min) | Dosis de fotocatalizador (mg/L) | Concentración de contaminante (v/v%) | Tiempo de irradiación (min) | Temperatura de red. (°C) | pH   |      | Color (units PtCo) |     | Presión (psig) |      | T (°C) |      | Producción de H <sub>2</sub> (ppm) | Producción de H <sub>2</sub> (μmol) |
|-----|----------|----|----|----|----|----|----|---------------------|-----------------------------|---------------------------|---------------------------------|--------------------------------------|-----------------------------|--------------------------|------|------|--------------------|-----|----------------|------|--------|------|------------------------------------|-------------------------------------|
|     | A        | B  | C  | D  | E  | F  | G  |                     |                             |                           |                                 |                                      |                             |                          | Ini. | Fin  | Ini.               | Fin | Ini.           | Fin. | Ini.   | Fin. |                                    |                                     |
| 1   | -1       | 1  | -1 | -1 | 1  | 1  | -1 | 0.5                 | 180                         | 60                        | 500                             | 20                                   | 360                         | 250                      | 6.77 | 5.4  | 0                  | 7   | 5              | 5.5  | 20     | 29.6 | 6421.813                           | 65.025                              |
| 2   | 0        | 0  | 0  | 0  | 0  | 0  | 0  | 1                   | 120                         | 120                       | 1250                            | 11                                   | 210                         | 350                      | 7.02 | 5.64 | 2                  | 0   | 5              | 5.5  | 21.4   | 29.2 | 6236.824                           | 63.236                              |
| 3   | 1        | 1  | 1  | 1  | 1  | 1  | 1  | 1.5                 | 180                         | 180                       | 2000                            | 20                                   | 360                         | 450                      | 6.69 | 5.46 | 0                  | 71  | 5              | 5.5  | 22.1   | 31.3 | 9675.520                           | 97.425                              |
| 4   | 1        | 1  | -1 | 1  | -1 | -1 | -1 | 1.5                 | 180                         | 60                        | 2000                            | 2                                    | 60                          | 250                      | 6.84 | 5.06 | 1                  | 6   | 5              | 5    | 21.1   | 23.1 | 634.115                            | 6.366                               |
| 5   | 1        | -1 | -1 | 1  | 1  | 1  | -1 | 1.5                 | 60                          | 60                        | 2000                            | 20                                   | 360                         | 250                      | 6.64 | 5.71 | 2                  | 2   | 5              | 5.5  | 21.4   | 31   | 8878.464                           | 89.487                              |
| 6   | 0        | 0  | 0  | 0  | 0  | 0  | 0  | 1                   | 120                         | 120                       | 1250                            | 11                                   | 210                         | 350                      | 7.16 | 5.3  | 0                  | 3   | 5              | 5.2  | 20.1   | 29.4 | 6574.746                           | 65.429                              |
| 7   | -1       | -1 | 1  | 1  | 1  | -1 | -1 | 0.5                 | 60                          | 180                       | 2000                            | 20                                   | 60                          | 250                      | 6.99 | 5.58 | 0                  | 8   | 5              | 5.2  | 21.6   | 22.4 | 2677.975                           | 27.281                              |
| 8   | -1       | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 | 0.5                 | 60                          | 60                        | 500                             | 2                                    | 60                          | 250                      | 6.19 | 7.78 | 1                  | 10  | 5              | 5    | 20.6   | 22.3 | 646.452                            | 6.508                               |
| 9   | 1        | -1 | 1  | -1 | -1 | 1  | -1 | 1.5                 | 60                          | 180                       | 500                             | 2                                    | 360                         | 250                      | 6.38 | 5.45 | 0                  | 11  | 5              | 5.5  | 19.3   | 30.5 | 4207.611                           | 42.479                              |
| 10  | -1       | 1  | 1  | -1 | -1 | -1 | 1  | 0.5                 | 180                         | 180                       | 500                             | 2                                    | 60                          | 450                      | 7.03 | 7.49 | 6                  | 8   | 5              | 5    | 19.7   | 23.4 | 1060.204                           | 10.633                              |
| 11  | 1        | -1 | -1 | -1 | 1  | -1 | 1  | 1.5                 | 60                          | 60                        | 500                             | 20                                   | 60                          | 450                      | 6.05 | 5.99 | 0                  | 3   | 5              | 5    | 17.9   | 20   | 16.977                             | 0.172                               |
| 12  | -1       | 1  | -1 | 1  | 1  | -1 | 1  | 0.5                 | 180                         | 60                        | 2000                            | 20                                   | 60                          | 450                      | 7.03 | 5.45 | 1                  | 92  | 5              | 5    | 19.6   | 23.8 | 1087.462                           | 10.892                              |
| 13  | -1       | -1 | 1  | -1 | 1  | 1  | 1  | 0.5                 | 60                          | 180                       | 500                             | 20                                   | 360                         | 450                      | 6.03 | 5.52 | 0                  | 0   | 5              | 5.5  | 21.6   | 30.7 | 14050.10                           | 141.753                             |
| 14  | 0        | 0  | 0  | 0  | 0  | 0  | 0  | 1                   | 120                         | 120                       | 1250                            | 11                                   | 210                         | 350                      | 7.03 | 5.78 | 0                  | 17  | 5              | 5.2  | 19.6   | 27   | 6140.515                           | 61.596                              |
| 15  | 1        | 1  | 1  | -1 | 1  | -1 | -1 | 1.5                 | 180                         | 180                       | 500                             | 20                                   | 60                          | 250                      | 6.2  | 5.42 | 0                  | 4   | 5              | 5    | 20.9   | 22.9 | 67.246                             | 0.675                               |
| 16  | 1        | -1 | 1  | 1  | -1 | -1 | 1  | 1.5                 | 60                          | 180                       | 2000                            | 2                                    | 60                          | 450                      | 6.45 | 5.01 | 1                  | 4   | 5              | 5    | 22.4   | 25.3 | 528.050                            | 5.262                               |
| 17  | -1       | 1  | 1  | 1  | -1 | 1  | -1 | 0.5                 | 180                         | 180                       | 2000                            | 2                                    | 360                         | 250                      | 7.16 | 5.39 | 0                  | 0   | 5              | 5.5  | 20.9   | 31.3 | 15745.267                          | <b>158.542</b>                      |
| 18  | 1        | 1  | -1 | -1 | -1 | 1  | 1  | 1.5                 | 180                         | 60                        | 500                             | 2                                    | 360                         | 450                      | 6.77 | 4.16 | 1                  | 3   | 5              | 5.5  | 19.3   | 30   | 1526.388                           | 15.435                              |
| 19  | -1       | -1 | -1 | 1  | -1 | 1  | 1  | 0.5                 | 60                          | 60                        | 2000                            | 2                                    | 360                         | 450                      | 7.84 | 5.29 | 3                  | 4   | 5              | 5.6  | 20.2   | 31.4 | 12496.089                          | 126.533                             |

Exp: Experimentos, Ini: Inicial, Fin: Final

### **3.1.1 Análisis estadístico de los resultados de las pruebas fotocatalíticas del sistema Luz-Pt/TiO<sub>2</sub>-Glicerol**

Los resultados obtenidos con el diseño de tamizado fueron analizados estadísticamente (con el software Statgraphics versión XV Centurion) para determinar su validez y los factores o variables experimentales que presentaron una influencia estadística significativa, sobre el proceso de producción de hidrógeno. El análisis estadístico incluyó:

- 1.-Análisis de varianza (ANOVA)
- 2.-Análisis de los efectos estandarizados (gráfica de Pareto)

#### **3.1.1.1 Análisis de varianza (ANOVA)**

En la Tabla 3.2 se presentan los resultados obtenidos en el análisis de varianza (ANOVA), en esta prueba se evaluó la significancia estadística de cada efecto por comparación de la media cuadrática contra un estimado del error experimental. En este caso, seis efectos tuvieron valores de P menores a 0.05 indicando que estos efectos tuvieron influencia significativa sobre el proceso de producción de hidrógeno por fotocatalisis heterogénea, con un 95% de nivel de confianza. Este resultado coincide con lo presentado en la gráfica de Pareto.

Tabla 3.2 Análisis de varianza (ANOVA) para la producción de hidrógeno empleando fotocátalisis heterogénea con el sistema Luz-Pt/TiO<sub>2</sub> y glicerol.

| Efectos                                 | Suma de cuadrados | Grados de libertad | Media de cuadrados | Cociente F | Valor P |
|---|-------------------|--------------------|--------------------|------------|---------|
| A: Contenido de Pt (%)                  | 5251.43           | 1                  | 5251.43            | 34.05      | 0.0043  |
| B:Tiempo de calcinación (min)           | 346.695           | 1                  | 346.695            | 2.25       | 0.2082  |
| C:Tiempo de reducción (min)             | 1673.48           | 1                  | 1673.48            | 10.85      | 0.0301  |
| D:Dosis de catalizador (mg/L)           | 3573.38           | 1                  | 3573.38            | 23.17      | 0.0086  |
| E: Concentración de contaminante (v/v%) | 232.204           | 1                  | 232.204            | 1.51       | 0.2871  |
| F:Tiempo de irradiación (min)           | 27963.1           | 1                  | 27963.1            | 181.33     | 0.0002  |
| G:Temperatura de reducción (°C)         | 8.61276           | 1                  | 8.61276            | 0.06       | 0.8248  |
| AB+CE+FG                                | 97.4218           | 1                  | 97.4218            | 0.63       | 0.4712  |
| AC+BE+DG                                | 562.532           | 1                  | 562.532            | 3.65       | 0.1288  |
| AD+CG+EF                                | 102.268           | 1                  | 102.268            | 0.66       | 0.4612  |
| AE+BC+DF                                | 1924.6            | 1                  | 1924.6             | 12.48      | 0.0242  |
| AF+BG+DE                                | 2605.82           | 1                  | 2605.82            | 16.90      | 0.0147  |
| AG+BF+CD                                | 176.684           | 1                  | 176.684            | 1.15       | 0.3447  |
| BD+CF+EG                                | 957.949           | 1                  | 957.949            | 6.21       | 0.0673  |
| Total error                             | 616.861           | 4                  | 154.215            |            |         |
| Total (corr.)                           | 46093.1           | 18                 |                    |            |         |

### 3.1.1.2 Análisis de los efectos estandarizados (gráfica de Pareto)

En la Figura 3.2 se presenta la gráfica de Pareto para los efectos de cada factor, muestra que cuatro factores independientes y dos sumas de interacciones influyeron significativamente con un 95% de nivel de confianza sobre la producción de hidrógeno.

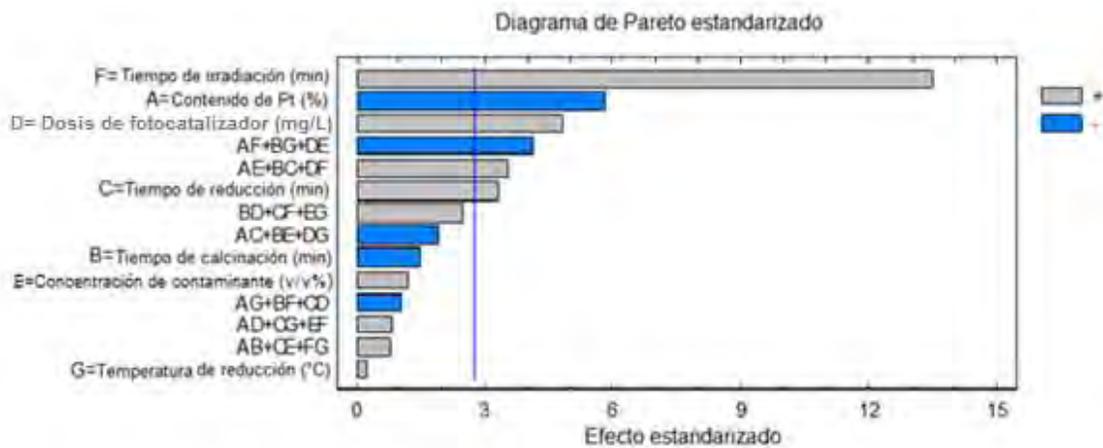


Figura 3.2 Gráfica de Pareto del diseño experimental para la producción de hidrógeno con el sistema Luz-Pt/TiO<sub>2</sub> y glicerol.

El factor individual que influyó negativamente sobre la producción de hidrógeno fue el contenido de Pt y una suma de interacciones de los factores. En la literatura se ha publicado que a mayor contenido de Pt depositado la producción de hidrogeno es menor comparada con los fotocatalizadores que presentan menor contenido de Pt depositado, debido a que el Pt puede formar clusters de gran tamaño y bloquear los sitios activos del TiO<sub>2</sub> (Pulido, *et al.*, 2015; Kmetyko, *et al.*, 2014; Grabowska, *et al.*, 2010). De acuerdo con la revisión bibliográfica (ver Anexo 1), el contenido de Pt óptimo se encuentra en el rango de 0.1 a 1 % en peso (Falch, *et al.*, 2013).

---

Los factores que influyeron de manera positiva (es decir que un incremento en el valor de estos factores incrementaron la producción de hidrógeno) fueron:

- F=Tiempo de irradiación (min)
- D=Dosis de fotocatalizador (mg/L)
- C=Tiempo de reducción (min)
- Una suma de interacciones de los factores AE+BC+DF (Contenido de Pt x Concentración de contaminante + Tiempo de calcinación x Tiempo de reducción+ Dosis de fotocatalizador x Tiempo de irradiación)

Cabe resaltar que el tiempo de irradiación tuvo mayor influencia significativa en la producción de hidrógeno, esto fue debido a que el reactor cuenta con lámparas de 8W (que es una potencia muy pequeña) por lo que a mayor tiempo de irradiación mayor disponibilidad de fotones, lo que sugiere una dependencia lineal con este parámetro. La influencia de la dosis del fotocatalizador fue debida a que entre mayor sea la cantidad de fotocatalizador hay mayor disponibilidad de cargas ( $e^-/h^+$ ) que favorecieron el mecanismo de formación del hidrógeno. El efecto del tiempo de reducción lo asociamos a las especies reducidas presentes en el fotocatalizador (ver 3.4.2).

### **3.2 Evaluación de la contribución de cada uno de los elementos involucrados en la reacción para la producción de hidrógeno bajo las mejores condiciones de reacción**

De acuerdo con los resultados anteriores, las mejores condiciones fueron las utilizadas en el experimento 17, por lo que bajo estas condiciones se evaluó la contribución de cada uno de los elementos involucrados en la reacción para la producción de hidrógeno y se comparó con respecto al sistema completo (luz + Pt/TiO<sub>2</sub> + glicerol). En la Figura 3.3 se observa que el semiconductor (luz + glicerol + TiO<sub>2</sub>) sin las nano partículas de platino solamente produjo el 31.6% del hidrogeno obtenido con el sistema completo. Los efectos de fotólisis (luz + glicerol) sólo contribuyeron con el 0.85% de la producción total de hidrógeno. La adsorción (glicerol + Pt/TiO<sub>2</sub>) y de la disociación del agua (luz + Pt/TiO<sub>2</sub>) produjeron cantidades cercanas a cero por lo que su contribución se consideró despreciable.

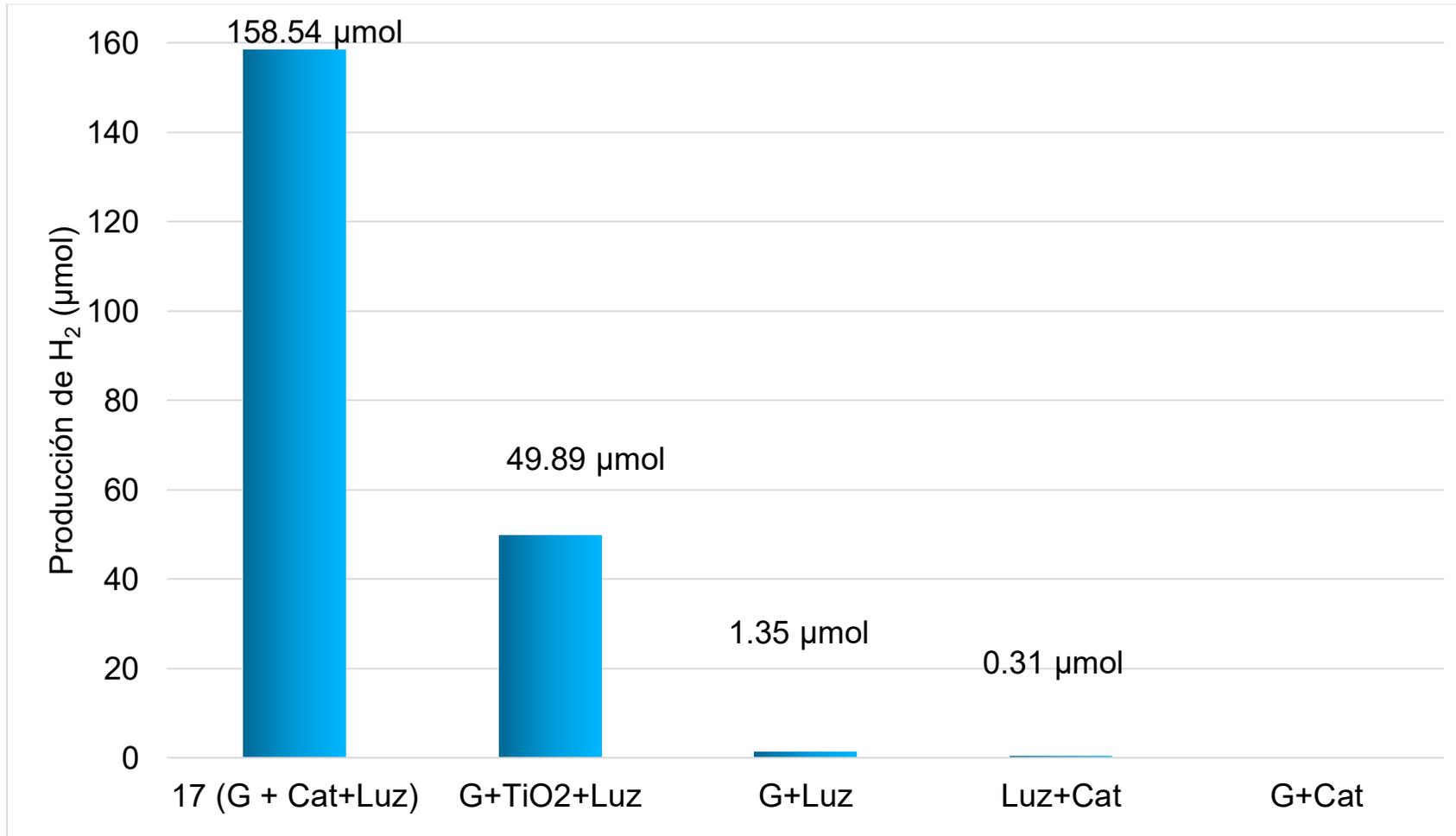


Figura 3.3 Elementos involucrados en la reacción para la producción de hidrógeno.

### **3.3 Evaluación del desempeño para la producción de hidrógeno (bajo las mejores condiciones de reacción) comparando el fotocatalizador propuesto en este trabajo con uno reportado en la literatura (Escobedo *et al.*, 2013).**

En este estudio se propuso mejorar el método de síntesis del fotocatalizador Pt/TiO<sub>2</sub> utilizado en la producción de hidrogeno, reportado por Escobedo *et al.*, (2013) quienes utilizaron (H<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>Pt) como sal precursora. En la Figura 3.4 se presentan de manera comparativa los resultados obtenidos en las pruebas fotocatalíticas para la producción de Hidrógeno utilizando los dos fotocatalizadores y glicerol como agente de sacrificio.

El fotocatalizador reportado por Escobedo *et al.*, (2013) produjo 8 μmoles de hidrógeno, este resultado fue comparado con lo producido por el fotocatalizador propuesto (el cual produjo 158 μmoles de H<sub>2</sub>), siendo ≈20 veces mayor la producción de H<sub>2</sub> de este último, a su vez se realizó una prueba fotocatalítica extra utilizando el fotocatalizador reportado por Escobedo, *et al.*, (2013), con la modificación en el contenido de Pt (0.5% m/m Pt/TiO<sub>2</sub>), el cual produjo 9 μmoles de hidrógeno, lo cual sugiere que la mejora hecha para el método de síntesis repercute en la producción de H<sub>2</sub>. También, se observó que al disminuir la carga metálica a la mitad la producción de H<sub>2</sub> se incrementó 1.125 veces lo cual concuerda con lo reportado en la literatura (Falch, *et al.*, 2013). Posiblemente, porque al disminuir la carga metálica se favoreció la formación de nanopartículas de menor diámetro altamente dispersas incrementando el área activa expuesta.

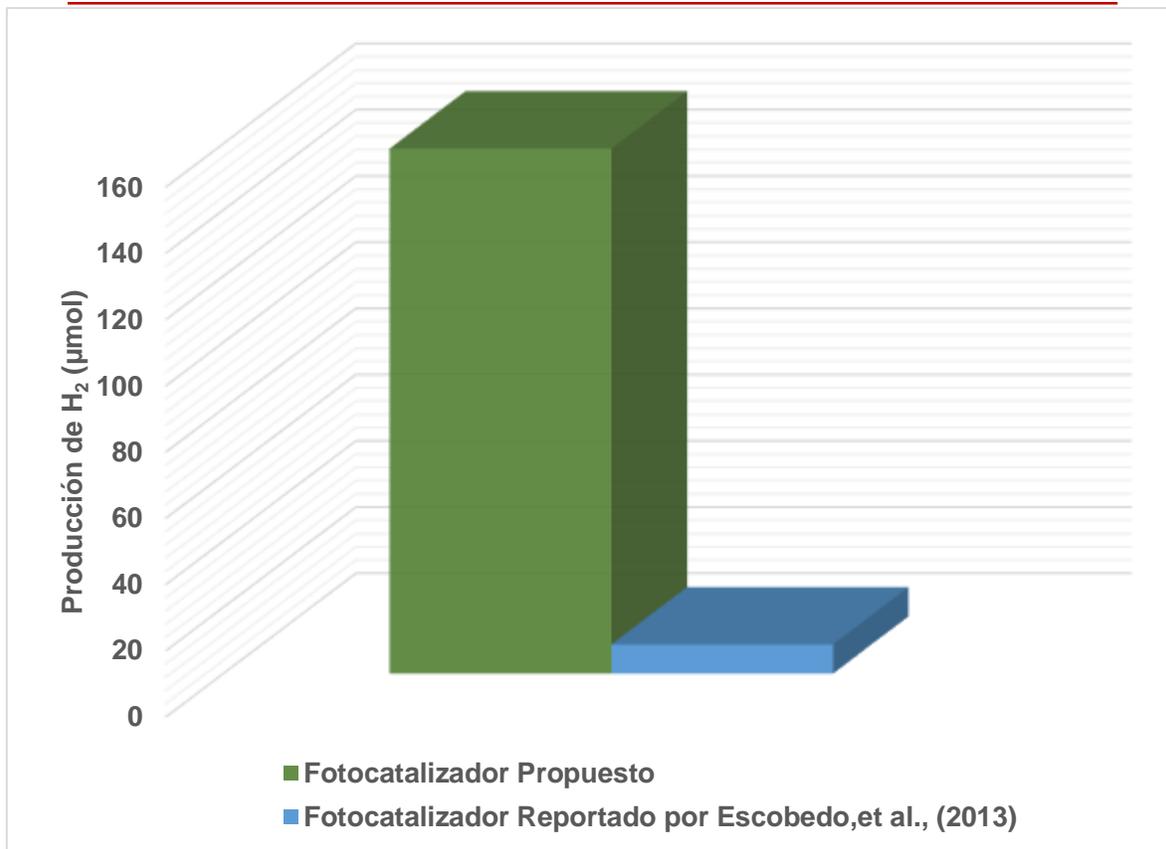


Figura 3.4 Producción de hidrógeno por fotocátalisis heterogénea para el sistema Luz-Pt/TiO<sub>2</sub>- Glicerol, por dos fotocatalizadores: el propuesto y el reportado por Escobedo, *et al.*, (2013).

### 3.4 Selección de las temperaturas de calcinación y reducción de los fotocatalizadores, sintetizados mediante el método propuesto, utilizando análisis térmicos

#### 3.4.1 Selección de la temperatura para la descomposición de la sal precursora (nitrato de tetramin platino) soportada

Por medio de los termogramas de los fotocatalizadores sintetizados utilizando la sal de nitrato tetramin platino ( $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$ ) y del soporte (ver Figura 3.5), se identificaron dos procesos térmicos principalmente. El primero se llevó a cabo alrededor de 100°C lo que correspondió a la eliminación de agua fisisorbida. El segundo proceso correspondió a la descomposición de la sal precursora lo que

provocó la mayor pérdida de peso (aproximadamente 1.5 %). Este proceso inició en 262°C lo cual coincide con lo reportado por el proveedor (Sigma Aldrich, 2005) y continuó hasta 400°C, por lo que la temperatura de calcinación de los fotocatalizadores se fijó en 400°C para asegurar la descomposición completa de la sal precursora.

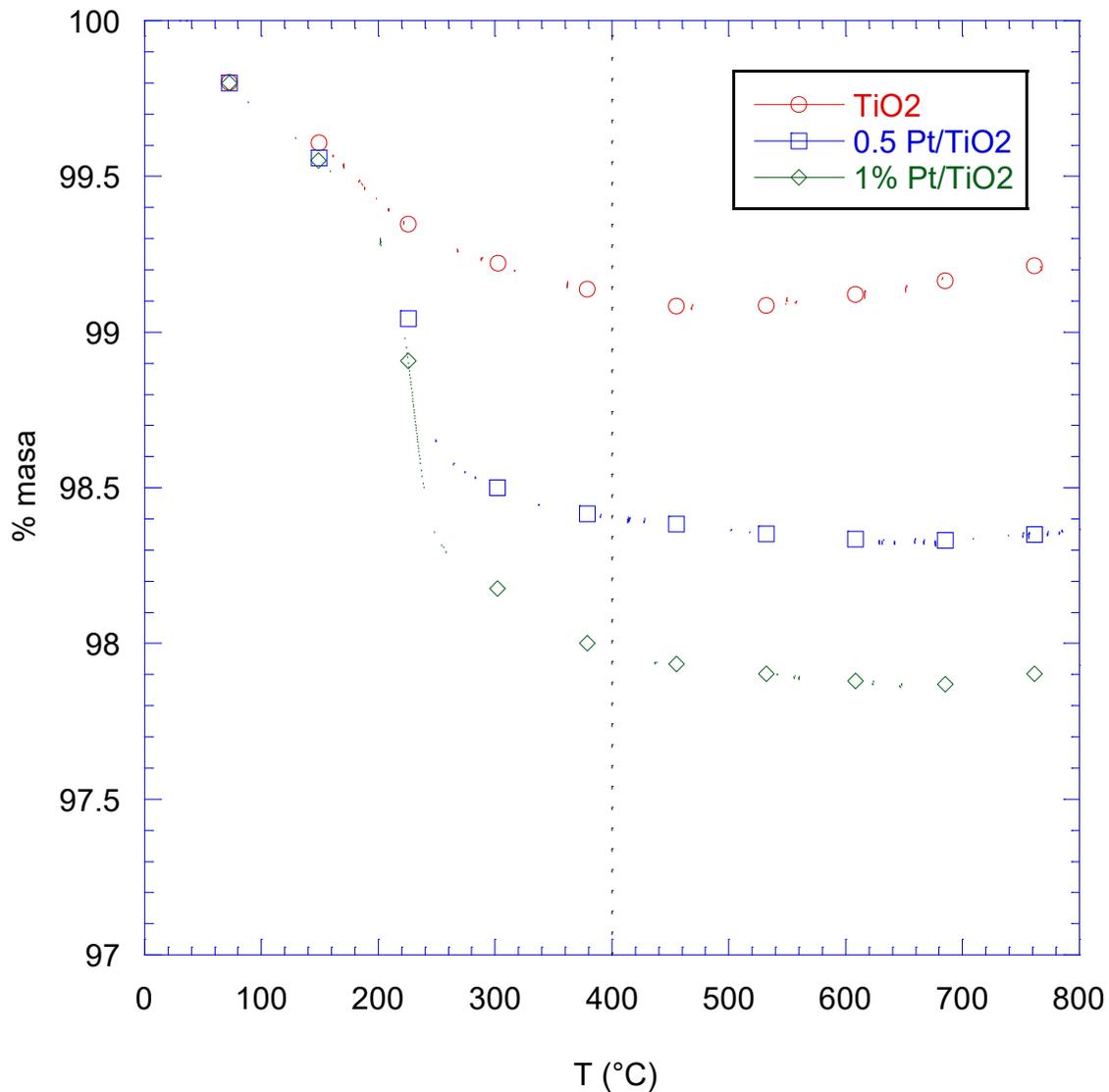
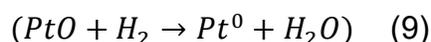


Figura 3.5 TGA del fotocatalizador sintetizado (□ 0.5% m/m Pt/TiO<sub>2</sub> y ◇ 1% m/m Pt/TiO<sub>2</sub>) y (○) del soporte TiO<sub>2</sub>

### 3.4.2 Selección de las temperaturas de reducción de los óxidos de platino soportados

En la Figura 3.6 se presentan los perfiles de reducción del fotocatalizador de Pt/TiO<sub>2</sub> utilizando la sal de nitrato tetramin platino y del soporte (TiO<sub>2</sub>). El consumo de H<sub>2</sub> a partir de los 500°C de la titania con dos máximos en 560°C y 670°C se asocia a la reducción parcial de las dos fases presentes anatasa y rutilo, respectivamente (Colmenares, *et al.*, 2011). En el perfil de reducción del fotocatalizador al 1% m/m Pt/TiO<sub>2</sub>, la primera señal con máximo en 98°C correspondió a la reducción del óxido de platino a platino metálico (ver Ecuación 9) y la segunda señal con máximo en 296°C se asoció al efecto spillover promovido por el platino (Curtis, *et al.*, 1998; Zhang, *et al.*, 2006). Estos resultados indican que la presencia de Pt facilitó la reducción de especies de oxígeno en la superficie de la titania lo que sugiere que existe una fuerte interacción metal-soporte (fenómeno SMSI) que se incrementa en la última señal (403°C) (Tauster, *et al.*, 1978; Nuñez, 2010).



Con base en los resultados anteriores, se seleccionaron tres temperaturas de reducción para analizar el efecto de cada fenómeno: 250°C (después de la reducción a platino metálico), 350°C (después de la reducción parcial de la titania) y 450°C (después de la tercera señal de reducción).

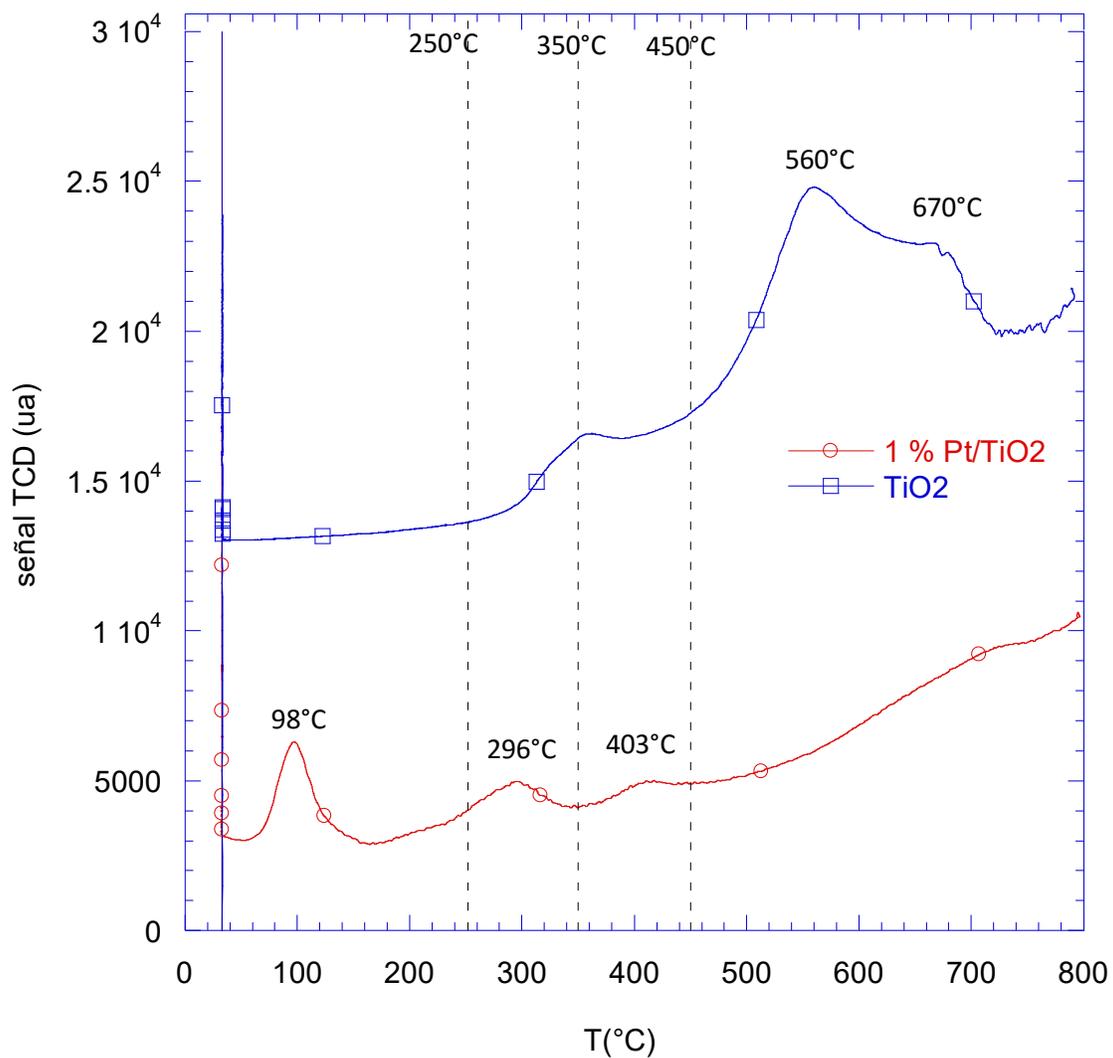


Figura 3.6 TPR del fotocatalizador ( $\circ$  1% m/m Pt/TiO<sub>2</sub>) y ( $\square$ ) del soporte TiO<sub>2</sub>.

---

### 3.5 Características del fotocatalizador propuesto

#### (0.5% m/m Pt/TiO<sub>2</sub>).

El fotocatalizador Pt/TiO<sub>2</sub> empleado en el experimento 17 y sintetizado bajo las mejores condiciones (0.5% m/m de Pt, 180 minutos de calcinación a 400°C, 180 minutos de reducción a 250°C) fue caracterizado por absorción atómica (AA) para determinar el contenido total de platino soportado, por espectroscopía de UV-Vis para determinar la energía de brecha, por fisisorción de nitrógeno para determinar sus propiedades texturales. Por último, mediante Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) se observó la morfología y las nanopartículas depositadas.

#### 3.5.1 Propiedades texturales del fotocatalizador propuesto (0.5% m/m Pt/TiO<sub>2</sub>) y del soporte (TiO<sub>2</sub>)

En la Figura 3.7 se presentan las isotermas de adsorción de nitrógeno para el soporte (TiO<sub>2</sub> P25) y el fotocatalizador que tuvo el mejor desempeño (0.5% m/m Pt/TiO<sub>2</sub>) antes y después de la reacción.

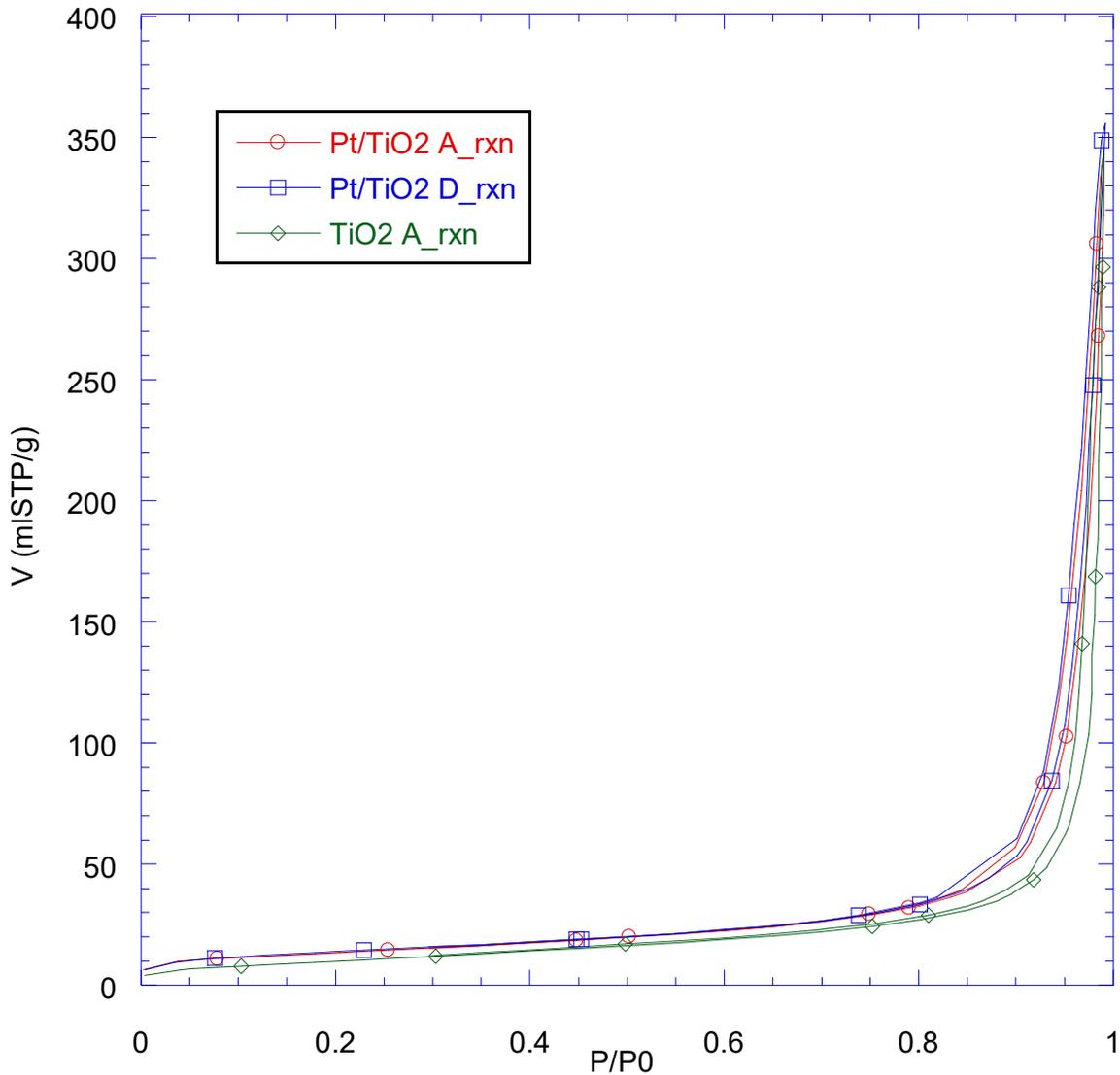


Figura 3.7 Isothermas de adsorción de nitrógeno sobre el fotocatalizador propuesto 0.5 % m/m Pt/TiO<sub>2</sub> (○ antes de reacción y □ después de reacción) y el soporte (◇ antes de reacción).

De acuerdo a la clasificación IUPAC (Sing, 1982) corresponde a una isoterma tipo II característica de sólidos macroporosos (estos macroporos fueron formados por el contacto entre las partículas), ya que a bajas presiones relativas prevalece la formación de una monocapa de moléculas adsorbidas, mientras que a altas presiones relativas se produce la adsorción de multi-capas, el espesor de la capa

de adsorbato aumenta progresivamente hasta que se alcanza la presión de condensación. En este caso, el llenado de los poros ocurrió por condensación capilar externa. Además presenta una histéresis tipo H3, este tipo de histéresis se encuentra en los sólidos formados por agregados o aglomerados de partículas formando poros de forma y tamaño no uniformes. (Leofanti, *et al.*, 1998).

En la Tabla 3.3 se muestran las características texturales del soporte, así como del fotocatalizador propuesto antes y después de la reacción. Cabe resaltar que el área superficial no se vio afectada significativamente por el método de síntesis ni por la interacción con los fotones.

Tabla 3.3: Propiedades texturales del soporte y del fotocatalizador propuesto 0.5% m/m Pt/TiO<sub>2</sub>

| <b>Muestra</b>                      | <b>Área (m<sup>2</sup>/g)<br/>n=2</b> | <b>Volumen de poro<br/>(cm<sup>3</sup>/g)<br/>n=2</b> |
|-------------------------------------|---------------------------------------|---|
| TiO <sub>2</sub>                    | 50 ± 15                               | 0.432 ± 0.35  |
| Pt/TiO <sub>2</sub><br>antes de rxn | 48 ± 0.016                            | 0.511 ± 0.01  |
| Pt/TiO <sub>2</sub> después de rxn  | 49 ± 0.465                            | 0.523 ± 0.01  |

En la Figura 3.8 se presenta la distribución de porosidad obtenida a partir del método BJH (Sing, 1982), en el cual se observa una amplia distribución de poros. La titania está conformada por aglomerados de partículas de 21nm (dato proporcionado por el proveedor) lo que forma principalmente macroporos debido al contacto interpartícula. En cambio, después de depositar el platino, la tendencia es hacia la formación de mesoporos de 22.8 nm sugiriendo compactación del material debido a los tratamientos térmicos. Después de la reacción, la abundancia relativa de los poros de 25.8nm se incrementó hacia una tendencia unimodal.

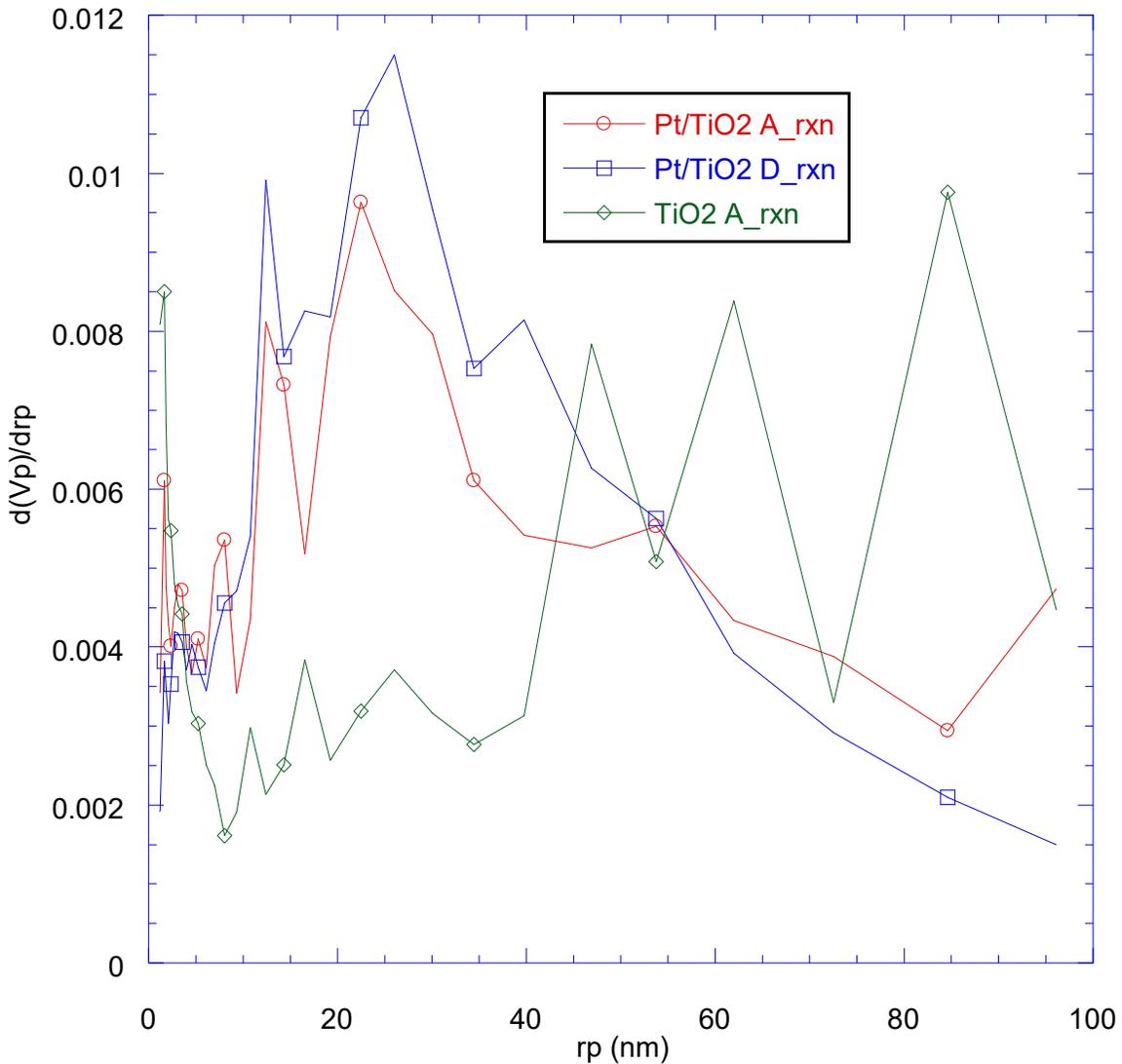


Figura 3.8 Distribución de mesoporosidad utilizando el modelo BJH para el fotocatalizador propuesto 0.5 % m/m Pt/TiO<sub>2</sub> (○ antes de reacción y □ después de reacción) y el soporte (◇ antes de reacción).

### 3.5.2 Morfología del fotocatalizador propuesto (0.5% m/m Pt/TiO<sub>2</sub>) y del soporte (TiO<sub>2</sub>)

En la Figura 3.9 se muestran las micrográficas obtenidas por microscopía electrónica de barrido (MEB) del fotocatalizador Pt/TiO<sub>2</sub> propuesto (0.5% m/m Pt/TiO<sub>2</sub>). En la micrografía a) se observó que la titania está compuesta por aglomerados de

partículas que forman macroporos debido al contacto entre ellas, esto coincide con los resultados de las isothermas de nitrógeno (ver secc 3.5.1). En la micrografía del fotocatalizador b) se observó que el método de síntesis no afectó la morfología en general.

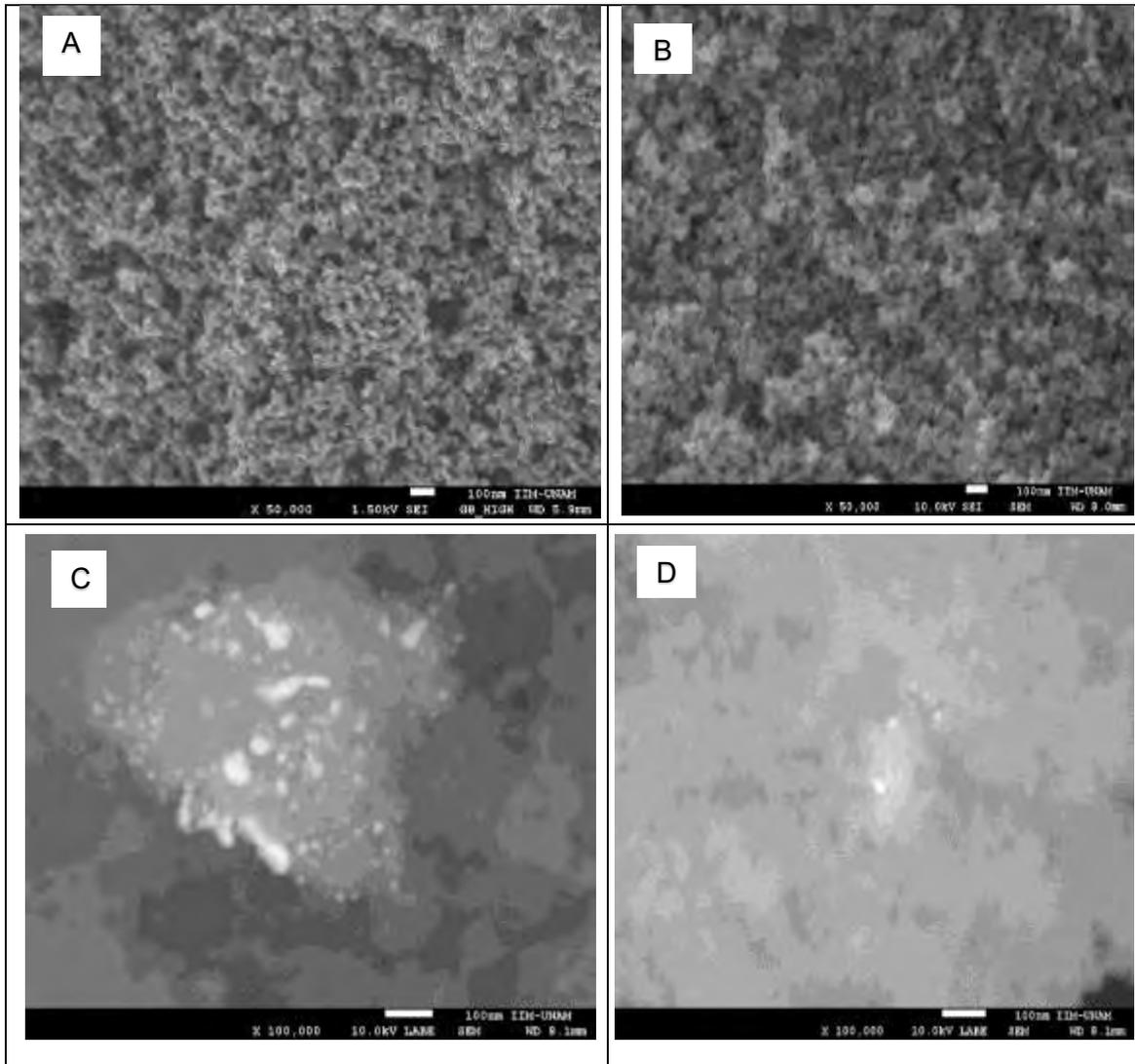


Figura 3.9 Micrografías del fotocatalizador propuesto (0.5% $m/m$  Pt/TiO<sub>2</sub>) a) y b) 50 000 X obtenidas a partir de electrones secundarios y c) y d) 100 000 X obtenidas a partir de electrones retrodispersados.

Por otra parte, al incrementar la amplificaciones (100 000 X) y utilizando un detector de electrones retrodispersados (c y d), se logró visualizar puntos brillantes que correspondieron a las nanopartículas de Pt depositadas sobre el soporte  $\text{TiO}_2$ . Con el software Image J se midieron los tamaños de las nanopartículas identificadas en toda la muestra, con estos datos se generó el histograma que se presenta en la Figura 3.10. El histograma abarca el rango [0-100] nm, se observó que la mayor cantidad de las nanopartículas formadas (56%) tuvieron diámetros entre 0 y 20 nm, lo cual favoreció el área activa expuesta. El análisis de las micrografías también sugiere que el platino se depositó sobre aglomerados formados por partículas de titania, lo que formó clusters de Pt de diámetro superior a 21 nm.

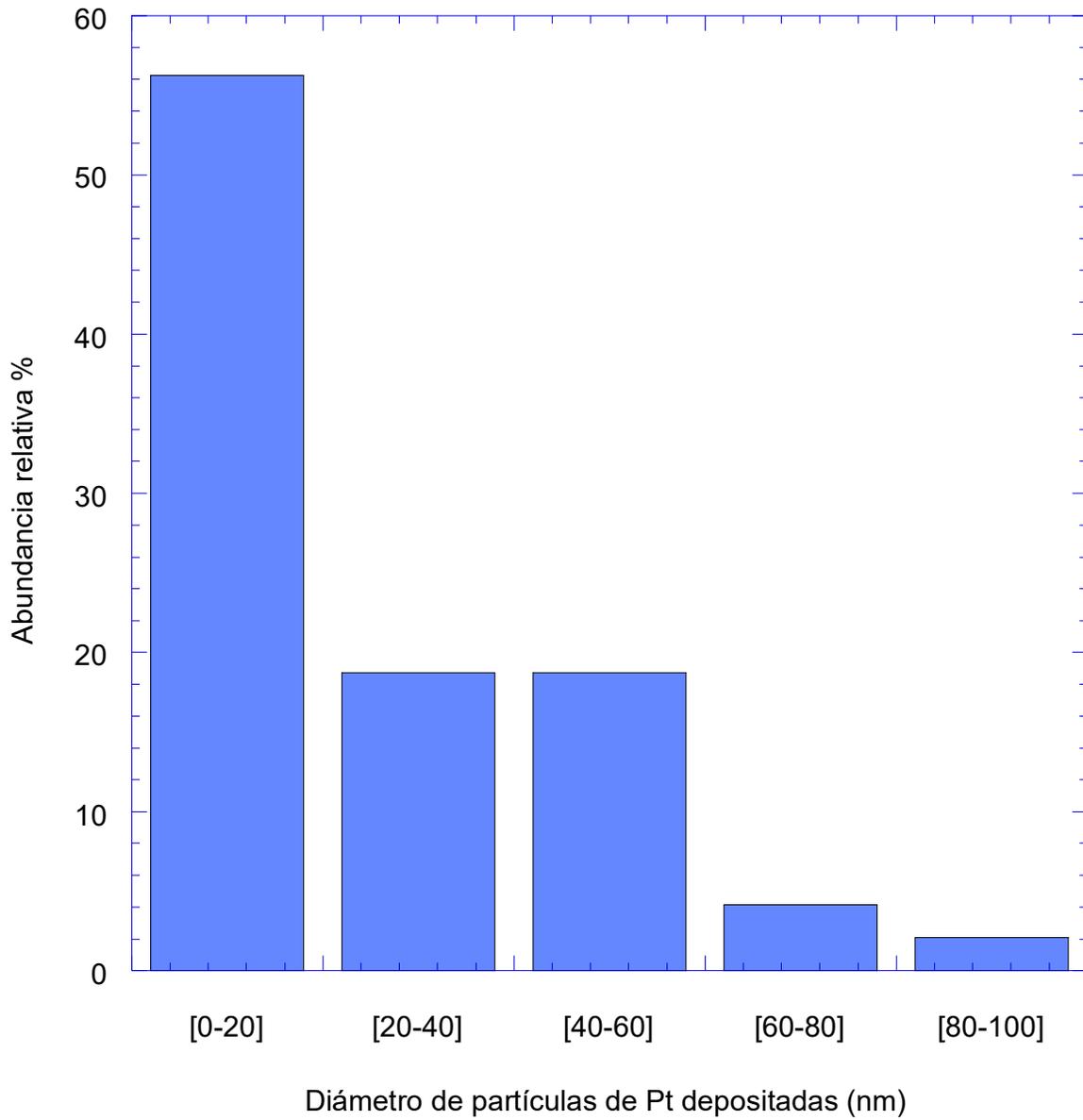


Figura 3.10 Histograma de los tamaños de partícula de Pt obtenidos a partir de las micrografías MEB.

### 3.5.3 Propiedades ópticas del fotocatalizador propuesto (0.5 % m/m Pt/TiO<sub>2</sub>), del fotocatalizador reportado por Escobedo, *et al.*, (2013) y del soporte TiO<sub>2</sub>

Por medio de espectroscopia de UV-Vis se determinaron las propiedades ópticas del fotocatalizador propuesto (0.5 % m/m Pt/TiO<sub>2</sub>), del soporte (ver Figura 3.11), y del fotocatalizador reportado por Escobedo, *et al.*, (2013) (ver Figura 3.12). Todos los materiales fueron activos en la región UV. En la Tabla 3.4 se observa que los fotocatalizadores sintetizados conservaron la misma energía de brecha que el soporte. Sin embargo, después de la interacción con los fotones en la reacción, la energía de brecha disminuyó un 3% para el fotocatalizador propuesto, 6% (para el fotocatalizador al 0.5% m/m utilizando el método de Escobedo) y 3% (para el fotocatalizador al 1% m/m utilizando el método reportado por Escobedo, *et al.*, (2013)) respectivamente. Además, en el Anexo 4 se muestran las gráficas Tauc que presentan los dos tipos de transición con los cuales se obtuvieron los resultados de la Tabla 3.4.

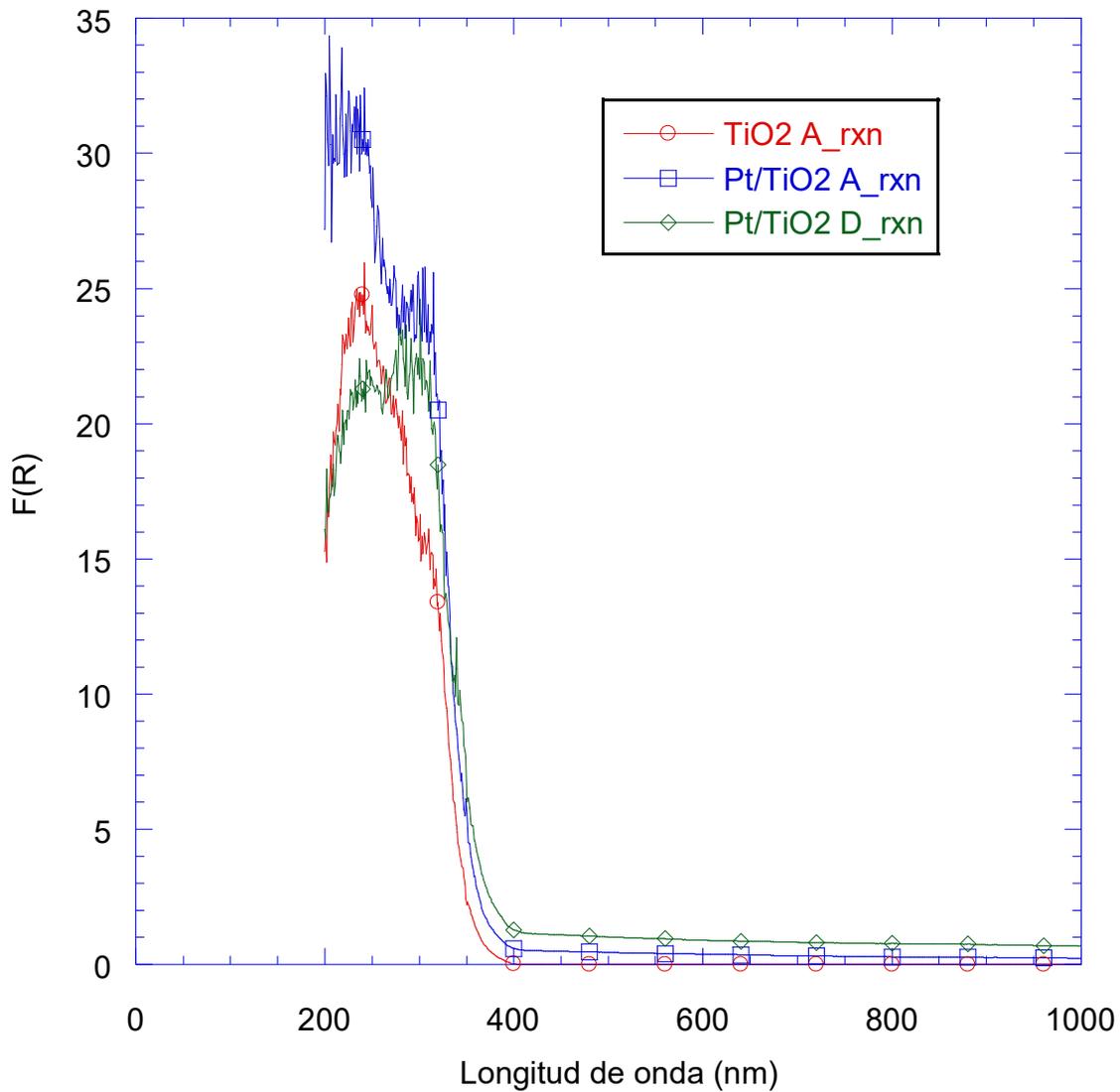


Figura 3.11 Espectros de absorción de UV-Vis del fotocatalizador propuesto (□ antes de reacción y ◇ después de reacción) y el soporte (○ antes de reacción).

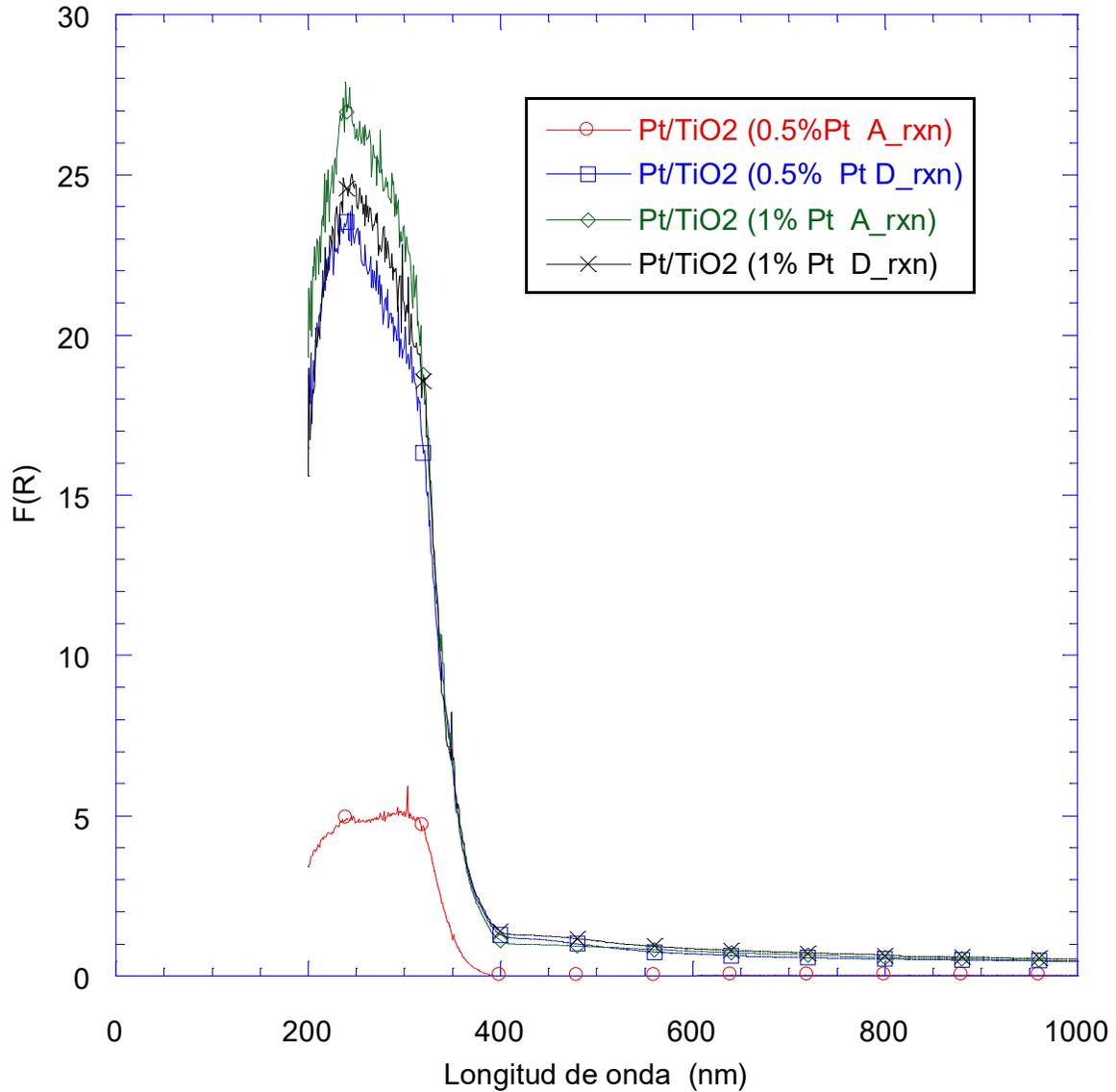


Figura 3.12 Espectroscopia UV-Vis del fotocatalizador sintetizado (0.5% m/m Pt/TiO<sub>2</sub> ○ antes y □ después de reacción) y del fotocatalizador reportado por Escobedo, et al., (2013), (◇ antes y × después de reacción) 1% m/m Pt/TiO<sub>2</sub>.

Tabla 3.4 Energía de brecha para el fotocatalizador propuesto (antes y después de reacción), el fotocatalizador reportado por Escobedo *et al.*, (2013), (antes y después de reacción) y el soporte (TiO<sub>2</sub> antes de reacción) por dos tipos de transición.

|  | <b>Eg (eV)<br/>Transición Directa</b> | <b>Eg (eV)<br/>Transición Indirecta</b> |
|--|---------------------------------------|---|
| TiO <sub>2</sub><br>(antes de reacción)                    | 3.6                                   | 3.2                                     |
| <i>Fotocatalizador propuesto</i>                           |                                       |   |
| 0.5 % m/m Pt/TiO <sub>2</sub><br>(antes de reacción)       | 3.6                                   | 3.2                                     |
| (0.5 % m/m Pt/ TiO <sub>2</sub><br>(después de reacción)   | 3.59                                  | 3.1                                     |
| <i>Fotocatalizador reportado por Escobedo et al., 2013</i> |                                       |   |
| 0.5% m/m Pt/TiO <sub>2</sub><br>(antes de reacción)        | 3.6                                   | 3.1                                     |
| 0.5% m/m Pt/TiO <sub>2</sub><br>(después de reacción)      | 3.5                                   | 3                                       |
| 1% m/m Pt/TiO <sub>2</sub><br>(antes de reacción)          | 3.6                                   | 3.1                                     |
| 1% m/m Pt/TiO <sub>2</sub><br>(después de reacción)        | 3.5                                   | 3.1                                     |

### 3.5.5 Determinación del contenido de platino

Por absorción atómica se determinó que el contenido de de los fotocatalizadores sintetizados, los resultados se presentan en la Tabla 3.6. Cabe resaltar que el contenido metálico en el fotocatalizador sintetizado por el método propuesto fue el mismo que el teórico, lo cual significa que mediante este método no hubo pérdidas de la fase activa. Por el contrario, en el fotocatalizador al 1% m/m teórico las pérdidas correspondieron al 32.9% del reactivo metálico.

Tabla 3.5 Contenido de platino en el fotocatalizador propuesto y el sintetizado mediante el método reportado por Escobedo, *et al.*, (2013).

| <b>Muestras</b>   | <b>Promedio</b> | <b>Desviación Estándar<br/>(n=3)</b> |
|---|-----------------|--------------------------------------|
| Fotocatalizador propuesto<br>(0.5% m/m Pt/TiO <sub>2</sub> )  | 0.578           | ±0.039                               |
| Fotocatalizador sintetizado por el método de Escobedo, <i>et al.</i> , (2013).<br>(0.5% m/m Pt/TiO <sub>2</sub> ) | 0.457           | ±0.073                               |
| Fotocatalizador sintetizado por el método de Escobedo <i>et al.</i> , (2013)<br>(1% m/m Pt/TiO <sub>2</sub> )     | 0.671           | ±0.092                               |

## Conclusiones

Se mejoró el método de síntesis utilizando  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)$  como sal precursora e incorporando el tratamiento de ultrasonido durante la impregnación del Pt sobre la titania. La mejora fue reflejada en la producción de hidrogeno la cual fue 18 veces superior que la obtenida con el fotocatalizador sintetizado a partir del método reportado por Escobedo *et al.*, 2013.

- A partir de los resultados de TGA se fijó la temperatura de calcinación en  $400^\circ\text{C}$ . Por otra parte, con los resultados de TPR se evaluaron tres temperaturas de reducción ( $250^\circ\text{C}$ ,  $350^\circ\text{C}$  y  $450^\circ\text{C}$ ) de los fotocatalizadores sintetizados, la temperatura que favoreció al fotocatalizador fue de  $250^\circ\text{C}$ .
- A partir del análisis estadístico, se determinó que cuatro factores independientes (A=Contenido de Pt (%), F=Tiempo de irradiación (min), D=Dosis de fotocatalizador (mg/L), C=Tiempo de reducción (min)) y dos suma de interacciones (AE+BC+DF (Contenido de Pt x Concentración de contaminante + Tiempo de calcinación x Tiempo de reducción+ Dosis de fotocatalizador x Tiempo de irradiación) y AF+BG+DE (Contenido de Pt x Tiempo de irradiación + Tiempo de calcinación x Temperatura de reducción + Dosis de fotocatalizador x Concentración de contaminante) influyeron significativamente con un 95% de nivel de confianza sobre la producción de hidrógeno.

- 
- Los resultados mostraron que el semiconductor sin las nanopartículas de platino solamente produjo el 31.6% del hidrógeno obtenido con el sistema completo (158 $\mu$ mol) y que la cantidad de hidrógeno obtenida por fotólisis fue mínima.
  
  - Las mejores condiciones para la producción de hidrógeno mediante fotocatalisis heterogénea empleando glicerol como agente de sacrificio fueron:
    - Contenido de Pt (%): 0.5%
    - Tiempo de calcinación: 180 min
    - Tiempo de reducción: 180 min
    - Temperatura de reducción: 250°C
    - Dosis de catalizador: 2000 mg/L
    - Concentración de contaminante: 2 v/v%
    - Tiempo de irradiación: 360min
  
  - La producción de hidrogeno obtenida por el fotocatalizador propuesto bajo las mejores condiciones de reacción fue  $\approx$ 18 veces mayor (158 $\mu$ mol) que la obtenida con el fotocatalizador reportado por Escobedo, *et al.*, (2013), la cual fue de 9 $\mu$ mol.

## Referencias

Abe R., Sayama K., Arakawa H., (2004). Dye-sensitized photocatalysts for efficient hydrogen production from aqueous I-solution under visible light irradiation. *Journal of Photochemistry and Photobiology Applied*, **166**, 115-122.

Aguilar A. (2001). Preparación y caracterización de catalizadores de Pt, soportado en TiO<sub>2</sub> y ZrO<sub>2</sub> estabilizados en La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para la eliminación de óxido nítrico. Tesis de licenciatura de Ingeniería Química, Instituto Tecnológico de Toluca.

Ahmad M., Ahmed E., Zhanga Y., Khalida N., Xua J., Ullahb M., Honga Z., (2014). Preparation of highly efficient Al-doped ZnO photocatalyst by combustion synthesis. *Current Applied Physics*, **13**, 697-704.

Almeida M., Erthal R., Padua E., Silveira L., Amélia L. (2008) Response surface Methodology (RSM) as a tool for optimization in analytical chemistry. *Talanta*, **76**, 965-977

Antony P., Mathews T., Ramesh C., Murugesan N., Dasgupta A., Dhara S., Das S., Tyagi A. (2012) Efficient photocatalytic hydrogen generation by Pt modified TiO<sub>2</sub> nanotubes fabricated by rapid breakdown anodization. *International Journal of Hydrogen Energy*, **37**, 8268-8276.

Aramendía A., Benitez J., Borau V., Jimenez C., Marinas M., Ruiz J., Urbano J. Preparation of Pt/MgO catalysts. Influence of the precursor metal salt and solvent used. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **168**, 27-33.

Augugliaro V., Bellardita M., Loddo V., Palmisano G., Palmisano L., Yurdakal S. (2012). Overview on oxidation mechanisms of organic compounds by TiO<sub>2</sub> in heterogeneous photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, **13**, 224-245.

Avhandling A., (2013) Heterogeneous TiO<sub>2</sub> photocatalysis fundamental chemical aspects and effects of solid phase alterations. Tesis doctoral. Kungliga Tekniska Högskolan, Sweden.

Ayoub, M., Ahmad Z. (2012) Critical review on the current scenario and significance of crude glycerol resulting from biodiesel industry towards more sustainable renewable energy industry. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **16**, 2671– 2686.

Azri, Z., Chen, W., Chan, A., Jovic, V., Ina, T., Idriss, H., Waterhouse, G., (2015). The roles of metal co-catalysts and reaction media in photocatalytic hydrogen

production: performance evaluation of M/TiO<sub>2</sub> photocatalysts (M=Pd, Pt, Au) in different alcohol- water mixtures. *Journal of Catalysis*, **329**, 355-367.

Bahruji, H., Bowker M., Davies R., Pedrono F. (2010). Sustainable H<sub>2</sub> gas production by photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **107**, 115-118.

Baldwin, D. (2014). Glicerina en anticongelante. Obtenido el día 05 de febrero del 2015 de la página:  
[www.astm.org/SNEWS/SPANISH/SPMJ10/d1593\\_spmj10.html](http://www.astm.org/SNEWS/SPANISH/SPMJ10/d1593_spmj10.html)

Blanco J., Malato S., Estrada C., Bandala E., Gelover S., Leal T. (2001). Purificación de aguas por fotocátalisis heterogénea: Estado del arte, 51-76.

Bamwenda, G., Tsubota S., Nakamura T., Haruta M. (1995). Photoassisted hydrogen production from a water- ethanol solution: a comparison of activities of AU-TiO<sub>2</sub> and Pt-TiO<sub>2</sub>. *Journal of photochemistry and photobiology Applied: Chemistry*, **89**, 177-189.

Bardot A., Kimi K., Octave A. (2012). Air Liquide Encyclopedia.

Bowker, M., Davies, P. (2008). Photocatalytic Reforming of glycerol over gold and palladium as an alternative fuel source, *Catalysis Letters*, **128**, 253-255.

Box G., Hunter W. y Hunter J. (1988) Estadística para investigadores, Editorial Reverté, Barcelona. ISBN 84-291-5041-2

Braslavsky, E. (2006). Glossary of Terms used in photochemistry. *Pure Applied Chemical*, **(3) 9**, 293-465

Carvajal, H., Babativa J., Alonso J. (2010) Estudio sobre producción de H<sub>2</sub> con hidroelectricidad para una economía de hidrógeno en Colombia. *Ingeniería y competitividad*, **Volúmen 12 número 1**, 31-42.

ChemIDplus. Toxicology data network (TOXNET) U.S. National Library of Medicine. Obtenido el día 18 de abril del 2015 de la página:  
[//chem.sis.nlm.nih.gov/chemidplus/rn/56-81-5](http://chem.sis.nlm.nih.gov/chemidplus/rn/56-81-5)

Chen X., Shen S., Guo L., Mao S. (2010). Semiconductor-based photocatalytic hydrogen generation. *American Chemical Society*, **110**, 6503-6570.

Chiarello, G., Aguirre H., Selli E. (2010). Hydrogen production by photocatalytic steam reforming of methanol on noble metal-modified TiO<sub>2</sub>. *Journal of Catalysis*, **vol 273 issue 2**, 182-190.

Choi, P., Hoffmann, H. (2009). Combinatorial Doping of TiO<sub>2</sub> with Platinum (Pt), Chromium (Cr), Vanadium (V), and Nickel (Ni) to Achieve Enhanced Photocatalytic Activity with Visible Light Irradiation. *Journal of Materials Research*, 57-88.

Chowdhury P., Malekshoar G., Ray M., Zhu J., Ray K. (2013) Sacrificial hydrogen generation from formaldehyde with Pt/TiO<sub>2</sub> photocatalysis in solar radiation, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **52**, 5023-5029.

Chowdhury P., Gomaa H., Ray K. (2015) Sacrificial hydrogen generation from aqueous triethanolamine with eosin Y- sensitized Pt/TiO<sub>2</sub> photocatalyst in UV, visible and light irradiation. *Chemosphere*, **121**, 54-61.

CITELAC Centro de Investigación en Tecnología Lactocárnica, (2007). Proceso de purificación de la glicerina obtenida del biodiesel a pequeña escala. Obtenido el día 10 de marzo del 2015 de la página: [www.magatem.com.ar/NUEVAS-APLICACIONES-DE-LA-GLICERINA-UN-ANALISIS-PRELIMINAR.pdf](http://www.magatem.com.ar/NUEVAS-APLICACIONES-DE-LA-GLICERINA-UN-ANALISIS-PRELIMINAR.pdf)

Clarizia, L., Somma, I., Marotta, R., Minutolo, P., Villamaina, R., Andreozzi, R., (2015). Photocatalytic reforming of formic acid for hydrogen production in aqueous solutions containing cupric ions and TiO<sub>2</sub> suspended nanoparticles under UV- simulated solar radiation. *Applied Catalysis A: General*.

Colmenares J., Magdziarz A., Aramendia M., Marinas A., Marinas J., Urbano F., Navio J. (2011) Influence of the strong metal support interaction effect (SMSI) of Pt/TiO<sub>2</sub> and Pd/TiO<sub>2</sub> systems in the photocatalytic biohydrogen production from glucose solution. *Catalysis Communications* **16**, 1-6.

CREG, (2003). Producción de Hidrógeno: un combustible limpio para el siglo XXI. Obtenido el día 10 de marzo del 2015, de la página: [www.aragoninvestiga.org/Produccion-de-Hidrogeno-un-combustible-limpio-para-el-siglo-XXI/](http://www.aragoninvestiga.org/Produccion-de-Hidrogeno-un-combustible-limpio-para-el-siglo-XXI/)

Curtis W., Falconer J. (1995) Spillover in Heterogeneous Catalysis. *Chem. Rev.* **95**, 759-788.

CYTED (2009). Programa Iberoamericano de Ciencia y Tecnología para el Desarrollo.

Das D., Veziroglu T.N. (2001). Hydrogen production by biological processes: a survey of literature. *International Journal of Hydrogen Energy*, **26**, 13-28.

Daskalaki, V., Kondarides, D. (2009). Efficient production of hydrogen by photo-induced reforming of glycerol at ambient conditions. *Catalysis Today* 75-80.

Daskalaki V., Panagiotopoulou P., Kondarides D. (2011). Production of peroxide species in Pt/TiO<sub>2</sub> suspensions under conditions of photocatalytic water splitting and glycerol photoreforming, *Chemical Engineering Journal*, **170**, 433-439.

Daskalaki, V., Kondarides D., Patsoura A., Verykios X. (2008). Hydrogen Production by Photo-Induced Reforming of Biomass Components and Derivatives at Ambient Conditions. *Catalysis Letters*, **122**, 26-32.

De Oliveira, M., Almeida L. (2011) Visible light-induced hydrogen production from glycerol aqueous solution on hybrid Pt–CdS–TiO<sub>2</sub> photocatalysts, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **226**, 36-41.

Delgado N., Yap D., Vivier L., Especel C. (2013). Influence of the nature of the support on the catalytic properties of Pt-based catalysts for hydrogenolysis of glycerol. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **367**, 89-98

Devi L., Kavitha R., (2013). A review on non metal ion doped titania for the photocatalytic degradation of organic pollutants under UV/solar light: role of photogenerated charge carrier dynamics in enhancing the activity. *Applied catalysis B: Environmental* **559-587**, 140-141.

Dincer, I. (2012) Green methods for hydrogen production, *International journal of Hydrogen Energy*, **Volume 37, Issue 2**, 1954–1971.

DTSC. (2004). Reciclaje de Anticongelantes, Departamento de Control de Sustancias Toxicas.

Escobedo S., Serrano B., De Lasa H. (2013) Quantum yield with platinum modified TiO<sub>2</sub> photocatalyst for hydrogen production. *Applied Catalysis B: Environmental*, **140-141**, 523-536.

Falch A., Kriek R. (2013) Laser induced H<sub>2</sub> production employing Pt-TiO<sub>2</sub> photocatalysts. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **271**, 117– 123.

FAQ's Antifreeze (2012). ECO-freez. Obtenido el día 02 de junio del 2015, de la página [www.eco-freez.com](http://www.eco-freez.com)

Fernández, C. (2004). Sistema de Energía del hidrógeno. Obtenido el día 28 de enero del 2015 de la página:  
[//bibing.us.es/proyectos/abreproy/3823/fichero/3.1+Producci%F3n+de+Hidr%F3geno.pdf](http://bibing.us.es/proyectos/abreproy/3823/fichero/3.1+Producci%F3n+de+Hidr%F3geno.pdf)

Fonseca G., Fall C., Vega A., Vázquez G. (2009). Recuperación de etilenglicol y dietilenglicol en anticongelantes usados por medio de un sistema de destilación. *Revista Latinoamericana de Recursos Naturales*, **5**, 130-137.

Fu, N., Lu G., (2008). Hydrogen Evolution Over Heteropoly Blue-Sensitized Pt/TiO<sub>2</sub> Under Visible Light Irradiation, *Catalysis Letters*, **127**, 319-322.

Fu, X., Wang X., Chen Z., Zhang Z., Li Z., Leung Y., Wu L., Fu X. (2010) Photocatalytic performance of tetragonal and cubic  $\beta$ -In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> for the water splitting under visible light irradiation. *Applied Catalysis B; Environmental*, **95**, 396-399.

Galinska, A., Walendziewski, J., (2005). Photocatalytic water splitting over Pt/TiO<sub>2</sub> in the presence of sacrificial reagents. *Energy & Fuels*, **19**, 1143-1147.

Gálvez. J., (2001) Diseño de reactores para fotocatalisis: evaluación comparativa de las distintas opciones en eliminación de contaminantes por fotocatalisis heterogénea, Colección de documentos SIEMAT. Madrid, España.

Garcés, L., Mejía E., Santamaría J. (2004) La fotocatalisis como alternativa para el tratamiento de aguas residuales. *Revista LASALLISTA de investigación*, **Vol. 1, Nº. 1**, 83-92

Garcia, S.N., Foster, M., Constantine, L., Hugget, D.B., (2012). Field and Laboratory fish tissue accumulation of the anti-convulsant drug carbamazepine. *Ecotoxicol. Environ. saf.* **84**, 207-211.

Gekko, H., Hashimoto, K., Kominami, H., (2012). Photocatalytic reduction of nitrite to denitrogen in aqueous suspensions of metal-loaded titanium (IV) oxide in the presence of a hole scavenger: an resemble effect of silver and palladium co-catalysts. *Physical Chemistry*, **14**, 7465-7970.

Grabowska E., Remita H., Zaleska A. (2010) Photocatalytic Activity of TiO<sub>2</sub> loaded with Metal Clusters. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, **45**, 29-38.

Guerrero, R., Martínez J. (2010). Updated hydrogen production costs and parities for conventional and renewable technologies. *International Journal of Hydrogen Energy*, **35(9)**, 3929–3936.

Gutiérrez, Jodrá, L. (2010). El hidrogeno, combustible del futuro, *Revista de la Real Academia de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales*, **Vol. 99, Nº. 1**, 49-67.

Gupta, B. (2008). Hydrogen fuel Production, Transport, and Storage, USA: Ed. CRC Press Taylor & Francis group.

HDS. (2013) Hoja de datos de seguridad del anticongelante Merck, Darmstadt Alemania. Obtenido el día 9 de febrero del 2015 de la página: [www.inr.gob.mx/Descargas/bioSeguridad/anticongelante.pdf](http://www.inr.gob.mx/Descargas/bioSeguridad/anticongelante.pdf)

Hernández, M. (2014). Producción de hidrogeno por degradación de compuestos orgánicos en agua mediante el proceso de fotocatalisis heterogénea. Tesis para obtener el grado de Maestría en Ingeniería, UNAM.

Hoffman G. N. (2005). Hidrogênio, Evoluir sem poluir: a era do hidrogênio, das energias renováveis e das células a combustível. *Brasil Fuel Cell Energy* Curitiba, Brasil, 240.

Huang, C., Wang, I., Lin, Y., Tseng, Y., Lu, C., (2010). Visible light photocatalytic degradation of nitric oxides on PtOx-modified TiO<sub>2</sub> via sol–gel and impregnation method. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **316**, 163-170.

Hydrogen Analysis Resource Center (2013). Producción mundial de Hidrógeno. Obtenido el día 27 de enero del 2015, de la página: [//hydrogen.pnl.gov/cocoon/morf/hydrogen/article//706](http://hydrogen.pnl.gov/cocoon/morf/hydrogen/article//706)

Ingeniería Química.net (2012). Evaluación de los métodos de producción de hidrógeno a partir de biomasa. Obtenido el día 28 de enero del 2015, de la página: [www.ingenieriaquimica.net/articulos/300-evaluacion-de-los-metodos-de-produccion-de-hidrogeno-a-partir-de-biomasa](http://www.ingenieriaquimica.net/articulos/300-evaluacion-de-los-metodos-de-produccion-de-hidrogeno-a-partir-de-biomasa)

Jing, D., Tang, W., Xing, C., Gou, L., (2011). Study on photocatalytic hydrogen production in simulated organic pollutants over cadmium sulfide composite photocatalyst. *Journal of fuel chemistry and technology*, **39**, 135-139.

Jun, J., He H., Cui L., Du H., (2007). Highly efficient Pt/TiO<sub>2</sub> photocatalyst for hydrogen generation prepared by a cold plasma method, *International journal of hydrogen energy*, **32**, 1762-1770.

Jun X., Fang L., Jiang Q., Wel Y., Xie B., Bao W. (2009) Research on photocatalytic H<sub>2</sub> production from acetic acid solution by Pt/TiO<sub>2</sub> nanoparticles under UV irradiation. *International Journal of Hydrogen Energy*, **34**, 9033-9041.

Jungermann, E. (1991), Glycerine: A key cosmetic ingredient. Book, Edited (ISBN 0824784650).

Kandiel A., Dillert R., Robben L., Bahnemann D. (2011). Photonic efficiency and mechanism of photocatalytic molecular hydrogen production over platinized titanium dioxide from aqueous methanol solutions, *Catalysis Today*, **161**, 196–201.

Kelly, M. (2012). Does Antifreeze Affect Plant Growth? How Does Ethylene Glycol Affect Plants?. Obtenido el día 02 de junio del 2005, de la página: [www.ehow.com/info\\_8449559\\_negative-effects-antifreeze-environment.html](http://www.ehow.com/info_8449559_negative-effects-antifreeze-environment.html)

Kmetyko Á., Mogyorósi K., Gerse V., Kónya Z., Pusztai P., Dombi A., Hernádi K. (2014) Photocatalytic H<sub>2</sub> Production Using Pt-TiO<sub>2</sub> in the Presence of Oxalic Acid: Influence of the Noble Metal Size and the Carrier Gas Flow Rate. *Materials*, **7**, 7022-7038.

Kondarides, D. (2007). Photocatalytic degradation of organic pollutants with simultaneous production of hydrogen, *Catalysis today*, **124**, 94-102.

Kudo, A. (2005). Development of photocatalyst materials for water splitting, *Hydrogen Energy*, **31**, 197-202.

Leofanti G., Solari M., Tauszik R., Garbassi F., Galvagno S., Schwank J. (1982). Magnesium oxide as a catalyst support: The influence of Chlorine. *Applied Catalysis*, **3**, 131-139.

Leofanti, G., Padovan M., Tozzola G., Venturelli B. (1998) Surface area and pore texture of catalysts. *Catalysis Today* **41**, 207-219.

Li L., Cheng B., Wang Y., Yu J. (2014). Enhanced photocatalytic H<sub>2</sub>-production activity of bicomponent NiO/TiO<sub>2</sub> composite nanofibers, *Journal of Colloid and Interface Science*, **449**, 115-121.

Lin, Y., Tseng, Y., Huang, J., Chao, C., Chen, C., Wang, I., (2006). Photocatalytic activity for degradation of nitrogen oxides over visible light responsive titania-based photocatalysts. *Center for Environmental, Safety and Health Techonoly*, **40**, 1661-1621.

Linares H., Moratilla Y. (2007). El hidrógeno y la energía, *Asociación Nacional de Ingenieros del ICAI, Madrid*. Universidad Pontificia Comillas, Madrid.

Linsebigler, A., (1995). Photocatalysis on TiO<sub>2</sub> Surfaces: Principles, Mechanisms and Selected Results. *Surface Science Center*, **95**, 735-758.

López, G., (2010). Tratamiento de fenol utilizando celdas electroquímicas funcionando con los principios de oxidación anódica, electrogeneración del reactivo de fenton y fotocatalisis. Tesis de Maestría: Facultad de Química, México, UNAM.

Luo N., Fu X., Cao F., Xiao T., Edwards P. (2008) Glycerol aqueous phase reforming for hydrogen generation over Pt catalyst – Effect of catalyst composition and reaction conditions. *Fuel*, **87**, 3483-3489.

Maeda, K., Domen, K., (2007). New Non-Oxide Photocatalysts Designed for Overall Water Splitting under Visible Light. *J. The journal of Physical Chemistry C.*, **111**, 7851-7861.

Mejía A., Acevedo C. (2013) Proyección al año 2025 para el uso del hidrógeno en el sector transporte del valle de Aburrá. *Red de revistas Científicas de América Latina*, **18(2)**, 327-334.

Melián E., López R., Ortega A., González O., Nereida M., Doña J., Navío J., Fernandez D. (2013). Hydrogen production using Pt-loaded TiO<sub>2</sub> photocatalysts, *International Journal of Hydrogen Energy*, **38**, 11737-11748.

Melon, P. (2008). Análisis de la situación actual y el potencial del hidrógeno como vector energético en el futuro. Proyecto Fin de Carrera. Universidad Pontificia Comillas.

Montes M., Abánades A., Martínez- Val J. (2012). Producción de hidrógeno a partir de energía solar. Centro de Análisis de Desarrollo Energético Sostenible, FFII Grupo de Termotecnia, ETSII-UPM.

Montini T., Monai M., Beltram A., Romero-Ocaña I., Fornasiero P. (2015) H<sub>2</sub> production by photocatalytic reforming of oxygenated compounds using TiO<sub>2</sub>-

based materials. *Materials Science in Semiconductor Processing*, **42**, Part 1, 122-130.

Morales, A. (2013) 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 doctoral, Universidad Nacional Autónoma de México, UNAM.

Morlanés, N., (2008). Obtención de hidrógeno mediante formado catalítico de naftas de vapor de agua. Tesis de Doctorado: Instituto de tecnología Química, España, UPV.

Navarro, M., Arenales J., Vaquero F., Gonzalez I., Fierro J. (2013). The effect of Pt characteristics on the photoactivity of Pt/TiO<sub>2</sub> for hydrogen production from ethanol. *Catalysis Today*, **210**, 33– 38.

Ni, M., Leung M., Leung Y., Sumathy L. (2007) A review and recent developments in photocatalytic water-splitting using TiO<sub>2</sub> for hydrogen production. *Science Direct. Renewable and sustainable Energy Reviews*, **11**, 401-425.

Norma Oficial Mexicana NOM-052-SEMARNAT-2005: Establece las características, el procedimiento de identificación, clasificación y los listados de los residuos peligrosos.

Nuñez, S. (2010) Evaluación catalítica de sistemas Pd-Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> en la hidrodesulfuración de dibenzotiofeno, 4, 6-dimetildibenzotiofeno e hidrogenación de bifenilo: Efecto del soporte y de la relación Pd:Pt. Tesis doctoral en Ingeniería de Procesos e Hidráulica, Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Iztapalapa, UAMI.

Ohtani, B. (2008). Photocatalysis A to Z- What we know and what we don't know in a scientific sense. *Catalysis Research Center*, 001-0021.

OICA, (2015). World Motor Vehicle Production. Obtenido el día 14 de abril del 2015, de la página: [www.oica.net/category/production-statistics/](http://www.oica.net/category/production-statistics/)

Ortega, Guzmán, J.E. (2013) Obtención fotocatalítica de hidrógeno a base de catalizadores Ni/ halloysita. Tesis de licenciatura de Ingeniería Química, Facultad de Química, UNAM.

Panagiotopoulou P., Karamerou E., Kondarides D. (2013). Kinetics and mechanism of glycerol photo-oxidation and photo-reforming reactions in aqueous TiO<sub>2</sub> and Pt/TiO<sub>2</sub> suspensions. *Catalysis Today*, **209**, 91-98.

Pelaez, M., (2012). A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications. *Applied Catalysis B: Environmental*, **125**, 331-349.

Perales, I., (2010) Preparación y caracterización de polvos nanoestructurados de  $\text{TiO}_2\text{-Ir}$  y  $\text{TiO}_2\text{-Rh}$  por sol-gel y su evaluación fotocatalítica. Tesis de Maestría: Unidad Iztapalapa, UAM.

Pérez, A., (2012). Producción fotocatalítica de hidrógeno empleando un óxido semiconductor modificado con metales de transición. Tesis de Doctorado: Centro de investigación en ciencia aplicada y tecnología avanzada unidad Querétaro, IPN.

Pey, J., (2008). Aplicación de procesos de oxidación avanzada (fotocatálisis solar) para tratamiento y reutilización de efluentes textiles. Departamento de ingeniería textil y papelería, Universidad Politécnica de Valencia.

Pizarro P., (2005) Desarrollo de materiales basados en  $\text{TiO}_2$  mesoestructurado con aplicaciones fotocatalíticas. Tesis de Doctorado: Departamento de tecnología química y ambiental, Universidad Rey Juan Carlos.

Pulido E., López C., Santiago D., Quesada-Cabrera R., Ortega J.A., Doña Rodríguez J.M., Gonzalez Diaz O. (2015) Study of the photocatalytic activity of Pt-modified commercial  $\text{TiO}_2$  for hydrogen production in the presence of common organic sacrificial agents. *Applied Catalysis A: General*, **518**, 189-197

Puskelova, J., Baia L., Vulpoi A., Baia M., Antoniadou M., Dracopoulos V., Stathatos E., Gabor K., Pap Z., Danciu V., Lianos P. (2014). Photocatalytic hydrogen production using  $\text{TiO}_2\text{-Pt}$  aerogels. *Chemical Engineering Journal*, **242**, 96–101.

Ramírez R., Morales A., Schouwenaars R. (2012) Proceso de producción de un nanocatalizador tipo Fenton de nanopartículas de óxidos de hierro soportadas en materiales porosos para la oxidación de contaminantes presentes en agua. Registro de solicitud de patente ante el IMPI MX/a/2012/000450.

Rawal, S., (2009). Heterojunction of  $\text{FeOOH}$  and  $\text{TiO}_2$  for the formation of visible light photocatalysis. *Department of chemistry*, **30(11)**, 2613-2616.

Reinosa, P., (2009). Degradación de resorcinol por fotocatalisis heterogénea mediada por  $\text{TiO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Tesis de licenciatura: Universidad tecnológica de Pereira, Colombia.

Ren, H., Jia, S., Zou, J., Wu, S., Han, X., (2015). Facile preparation of  $\text{Ag}_2\text{O}/\text{P25}$  photocatalyst for selective reduction of nitrate. *Applied catalysis B: Environmental*, **176-177**, 53-61.

Rosseler, O., Shankar M., Karkmaz M., Schmidlin L., Keller N., Keller V. (2010). Solar light photocatalytic hydrogen production from water over Pt and  $\text{Au}/\text{TiO}_2$  (anatase /rutile) photocatalysts: influence of noble metal and porogen promotion. *Journal of Catalysis*, **269**, 179-190.

SAC-SAC (2015). Servicios Ambientales del Cupatitzo S.A. de C.V. Obtenido el día 07 de mayo del 2015 de la página: [www.sacsac.com.mx/](http://www.sacsac.com.mx/)

SDA. The Soap and Detergent Association (1990), Glycerine & Oleochemical Division. Glycerine: an overview.

SENER, (2013). Prospectiva del Sector Eléctrico 2013-2027.

Serpone, N., (1997). Relative photonic efficiencies and quantum yields in heterogeneous photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology Applied: Chemistry*, **104**, 1– 12.

Serrano, B., García M., de Lasa H. (2010). The photochemical thermodynamic efficiency factor (PTEF) in photocatalytic reactors. *Chemical Engineering Journal*, **165**. 891-901

Shaban, Y. (2013). Simultaneous Hydrogen Production with the Degradation of Naphthalene in Seawater Using Solar Light Responsive Carbon Modified (CM)-n-TiO<sub>2</sub> Photocatalyst, *Scientific Research*, **2**, 6-12.

Sharpe. A.G. (1993) Química Inorgánica. Segunda edición, Editorial Reverté. España, Barcelona PP. 224

Sigma Aldrich. (2005) Hoja de datos de seguridad del nitrato tetramin platino (II) obtenido en diciembre del 2015 de la página: [www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/482293?lang=es&region=MX](http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/482293?lang=es&region=MX)

Sing, K. (1982). Adsorption, Surface Area and Porosity. Segunda edición. Academic Press. Londres, Inglaterra.

Skaf W., Natrin G., Brodwater C., Bongo R. (2012). Comparison of Photocatalytic Hydrogen Production from Glycerol and Crude Glycerol Obtained from Biodiesel Processing. *Catalysis Letters*, **142**, 1175-1179.

Skoog A., James H. (1998) Principios de Análisis Instrumental, 5° ed.; Ed. McGraw-Hill, 219-239.

Slamet, Tristantini D., Ibadurrohman V. y M. (2013). Photocatalytic hydrogen production from glycerol–water mixture over Pt-N-TiO<sub>2</sub> nanotube photocatalyst. *International Journal of Energy Research*, **37**, 1372-1381.

Solarte C., (2012) Obtención mediante procesos quimioenzimáticos de derivados del glicerol. Memoria para optar por el grado de Doctor por la Universitat de Lleida, Departamento de Química, Escola Técnica Superior d'Enginyeria Agrària.

Stelmachowski, M., (2014). The photocatalytic conversión of (Biodiesel Derived) glicerol to hidrogen- A short review and preliminar Experimental Results Part 1: Review. *Science & Techonology Network*, **17(2)**, 167-178.

Strataki N., Beklari V., Kondarides D., Lianos P. (2007). Hydrogen production by photocatalytic alcohol reforming employing highly efficient nanocrystalline titania films. *Applied Catalysis B: Environmental*, **77**, 184–189.

Tabla, C. (2015). Producción de hidrógeno a partir de ácido fórmico presente en agua mediante fotocatalisis heterogénea con minerales naturales de óxidos de hierro y titanio. Tesis de Maestría, Universidad Nacional Autónoma de México, UNAM.

Tauster S.J., Fung S.C., Garten R.L. (1978) Strong Metal-Support Interactions. Group 8 Noble Metals Supported on TiO<sub>2</sub>. *Journal of the American Chemical Society*, **100:1**, 170-175.

Taylor S., Mehta M., Samokhvalov A. (2014) Production of hydrogen by glicerol photoreforming using binary Nitrogen-Metal Promoted N-M-TiO<sub>2</sub> Photocatalysts, *ChemPhysChem*, **15**, 942-949.

Veréb, G., Ambrus, Z., Pap, Z., Kmetykó, A., Dombi, A., Danciu, V., Cheesman, A., Mogyorósi, K., (2012). Comparative study on UV and Visible light sensitive bare and doped titanium dioxide photocatalysts for the decomposition of environmental pollutants in water. *Applied Catalysis A: General*, **417-418**, 26-36.

Villa, K. (2013) Estudio de la producción de hidrógeno mediante fotocatalisis heterogénea. Tesis de Doctorado: Departamento de Química Facultad de Ciencias, UAB.

Villanueva, C., (2011). Fotocatalisis con TiO<sub>2</sub>/ ultravioleta y TiO<sub>2</sub> CuSO<sub>4</sub>/ visible como sistemas de desinfección para inactivar E. Coli proveniente de agua residual doméstica. Tesis de Maestría: Facultad de Ciencias, Universidad Javeriana. Bogotá, Colombia.

Wen G., Xu Y., Ma H., Xu Z., Tian Z. (2008). Production of hydrogen by aqueous-phase reforming of glycerol. *International Journal of Hydrogen Energy*, **33**, 6657-6666.

Xing J., Hang Y., Jiang H., Wang Y., Yuang H. (2014). The size and valence state effect of Pt on photocatalytic H<sub>2</sub> evolution over platinized TiO<sub>2</sub> photocatalyst. *International Journal of Hydrogen Energy*, **39**, 1237-1242.

Yasuda, M., Kurogi R., Tomo T., Shiragami T. (2014). Hydrogen Production from Residual Glycerol in Biodiesel Synthesis by Photocatalytic Reforming. *Journal of the Japan Institute of Energy*, **93**, 710-715.

Zhang C., He H., Tanaka K. (2006) Catalytic performance and mechanism of a Pt/TiO<sub>2</sub> catalyst for the oxidation of formaldehyde at room temperature. *Applied Catalysis B: Environmental*, **65**, 37-43.

## ANEXOS

### Anexo 1:

Tabla A1.1 Revisión bibliográfica para la producción de hidrógeno mediante fotocatalisis heterogénea.

| Fotocat.                      | Dosis de fotocatalizador (mg/L) | Contaminante | Conc. de contaminante (%V/V) | Fuente de irradiación          | Tiempo de radiación (min) | Gas | Sal precursora   | Temp. de calcinación (°C) | Temp. de reduc. (°C) | Temp. (°C) | pH      | Produc. de H <sub>2</sub> (μmol*min <sup>-1</sup> ) | Referencia            |
|-------------------------------|---------------------------------|--------------|------------------------------|--------------------------------|---------------------------|-----|--|---------------------------|----------------------|------------|---------|---|-----------------------|
| Pt/TiO <sub>2</sub>           | 133.33                          | Etanol       | 53.33%                       | Fuente de luz UV 120 W         | 120                       | Ar  | H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>   | -                         | -                    | -          | 2.5-3.5 | 2.25  | Antony et al, 2012.   |
| Pd/TiO <sub>2</sub> (0.5%Pd)  | 2000                            | Alcohol      | 10%                          | Xe-arc lamp. (400 W) y Luz UV* | 540                       | Ar  | PdCl <sub>2</sub> (99.9%, Sigma-Aldrich) disuelto en agua destilada acidificada con una gota de HNO <sub>3</sub> . | 500°C por 3 hrs.          | -                    | -          | -       | 5200  | Bahruji et al., 2010  |
|                               |                                 |              |                              |                                |                           |     |  |                           |                      |            |         | 2400  |                       |
|                               |                                 |              |                              |                                |                           |     |  |                           |                      |            |         | 4000  |                       |
|                               |                                 |              |                              |                                |                           |     |  |                           |                      |            |         | 3600  |                       |
|                               |                                 |              |                              |                                |                           |     |  |                           |                      |            |         | 2800  |                       |
|                               |                                 |              |                              |                                |                           |     |  |                           |                      |            |         | 14400   |                       |
|                               |                                 | 6000         |                              |                                |                           |     |  |                           |                      |            |         |   |                       |
| Alcohol grupo funcional       | 2400                            |              |                              |                                |                           |     |  |                           |                      |            |         |   |                       |
| Pt/TiO <sub>2</sub> (0.3%Pt)  | 500                             | Agua-Etanol  | 50%                          | Lamp arc Hg alta presión 500 W | 600                       | Ar  | H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub> *6 H <sub>2</sub> O   | 400-500°C durante 4 h     | 450 °C de 10-20 h    | 70         | 4       | 8.94  | Bamwenda et al., 1995 |
| (1% Pt)                       |                                 |              |                              |                                |                           |     |  |                           |                      |            |         | 3.53  |                       |
| Pt/TiO <sub>2</sub> (0.5% Pt) | 2000                            | Glicerol     | 0.10%                        | Xe-arc lamp. (400 W) y Luz UV* | 170                       | Ar  | PdCl <sub>2</sub> o H <sub>2</sub> AuCl <sub>4</sub> *3H <sub>2</sub> O  | 100°C por 2 hrs.          | 500°C por 2 hrs      | Amb        | -       | 7.7570  | Bowker et al, 2008    |

|   |             |                |           |   |     |                |  |                      |                        |     |             |                |                                   |
|---|-------------|----------------|-----------|---|-----|----------------|--|----------------------|------------------------|-----|-------------|----------------|-----------------------------------|
| Pt/TiO <sub>2</sub>                     | 1000        | Formaldehido   | 36.50%    | Lamp arc. Xe<br>1000W                     | 720 | N <sub>2</sub> | Fotodeposicion<br>H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub> y C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O     | -                    | -                      | -   | 6.7-<br>7.2 | 2.922          | Chowdhury<br><i>et al</i> , 2013  |
| Pt/TiO <sub>2</sub> (0.05-<br>1.5 % Pt) | 1000        | Trietanolamina | 0.62%     | Luz Uv (200-<br>400nm)                    | -   | N <sub>2</sub> | H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub> y<br>C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O + H <sub>2</sub> O | -                    | -                      | -   | 07--<br>10  | 4.75           | Chowdhury<br><i>et al</i> , 2015  |
| Pt/TiO <sub>2</sub> (0.5%<br>Pt)        | 1333.3<br>3 | Glicerol       | 12.77%    | Xe-arc lamp<br>(300 o 450 W)              | 35  | Ar             | (NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Pt<br>(NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (Alfa).            | -                    | -                      | 40  | 8 a<br>10   | 360            | Daskalaki<br>2008.                |
| Pt/TiO <sub>2</sub> (0.5 %<br>Pt)       | 1333.3<br>3 | Glicerol       | 0.004297% | Xe-arc lamp.<br>(450W)                    | 120 | Ar             | (NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Pt<br>(NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (Alfa).            | 110°C por 24<br>hrs. | 300°C<br>por 2<br>hrs. | 40  | -           | 0.47           | Daskalaki,<br>2011.               |
|   |             |                | 0.008944% |   |     |                |  |                      |                        |     |             | 0.58           |                                   |
|   |             |                | 0.01579%  |   |     |                |  |                      |                        |     |             | 0.67           |                                   |
| Pt/TiO <sub>2</sub> (0.05-<br>5 % Pt)   | 1333.3<br>3 | Glicerol       | 0.00427%  | Xe-arc lamp.<br>(450 W)                   | 30  | Ar             | (NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Pt<br>(NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (Alfa).            | 110°C por 24<br>hrs. | 300°C<br>por 2<br>hrs. | 40  | 6 (3-<br>8) | 0.47 a<br>0.67 | Daskalaki <i>et<br/>al</i> , 2009 |
| Pt-CdS-TiO <sub>2</sub><br>(0.3% Pt)    | 1000        | Glicerol       | 30%       | Hg-Xe arc<br>lamp, 500 W<br>(λ > 418 nm)  | 420 | Ar             | CdCl <sub>2</sub> y<br>amoníaco<br>tiourea en un<br>baño (NH <sub>4</sub> OH,<br>14,4 M) | 400°C por 2<br>hrs.  | 85°C<br>por 1<br>hrs.  | Amb | 11          | 0.0065         | De Oliveira,<br>2011              |
| Pt/TiO <sub>2</sub><br>(pretratado)     | 1000        | Metanol        | 0.050%    | Lamp UV<br>(láser Nd:<br>YAG 222.22<br>W) | 60  | -              | H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub> ·6H <sub>2</sub> O                                      | -                    | -                      | Amb | -           | 4.877          | Falch <i>et al</i> ,<br>2013.     |
| Pt/TiO <sub>2</sub> (0.5%<br>Pt)        |             |                |           |   |     |                |  |                      |                        |     |             | 10.523         |                                   |
| Pt/TiO <sub>2</sub> (1%Pt)              |             |                |           |   |     |                |  |                      |                        |     |             | 9              |                                   |
| Pt/TiO <sub>2</sub> (1.5%)              |             |                |           |   |     |                |  |                      |                        |     |             | 10.523         |                                   |

|                                   |         |                   |          |   |     |                |  |                            |   |                  |     |        |                                |
|-----------------------------------|---------|-------------------|----------|---|-----|----------------|--|----------------------------|---|------------------|-----|--------|--------------------------------|
| Pt/TiO <sub>2</sub> (2% Pt)       |         |                   |          |   |     |                |  |                            |   |                  |     | 8      |                                |
| HPB-Pt/TiO <sub>2</sub> (0.5% Pt) | 500     | Glicerol          | 20%      | A 200 W high-pressure mercury-lamp was used as UV light source. | 360 | Ar             | K <sub>5</sub> (BW <sub>11</sub> O <sub>39</sub> H <sub>4</sub> )*n H <sub>2</sub> O | -                          | - | -                | 0.5 | 0.1762 | Fu <i>et al.</i> , 2008        |
| In <sub>2</sub> S <sub>3</sub>    | 294.117 | Sulfito de sodio  | 0.1213%  | Xe(Hg)-arc lamp (300 W)   | 600 | N <sub>2</sub> | H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>   | -                          | - | 35               | -   | 12.26  | Fu <i>et al.</i> , 2010        |
| Pt (2% Pt)                        |         |                   |          |   |     |                |  |                            |   |                  |     | 16     |                                |
| Pd                                |         |                   |          |   |     |                |  |                            |   |                  |     | 11500  |                                |
| Pt/TiO <sub>2</sub> (0.3% Pt)     | 750     | Metanol           | 3.75%    | Lamp Hg mediana presión 450 W                                   | 120 | -              | H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>   | 400,773 y 1000°C a 4 horas | - | -                | -   | 1232   | Galinska <i>et al.</i> , 2005. |
|                                   |         | Na <sub>2</sub> S | 0.00839% |   |     |                |  |                            |   |                  |     |        |                                |
| Pt/TiO <sub>2</sub> (0.5% Pt)     | 1000    | Metanol           | 30%      | Lamp Hg alta presión 300W                                       | 480 | Ar             | H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>   | 300 °C durante 2 horas     |   |                  |     | 75     | Jun <i>et al.</i> , 2007.      |
| Pt/TiO <sub>2</sub> (1% Pt)       | 220     | Acido Acetico     | 85.71%   | Lamp. Hg alta presión (300 W)                                   | 250 | Ar             | H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>   | 500°C por 2 horas          | - | Amb (reactor) 40 | 1   | 13.987 | Jun <i>et al.</i> , 2009       |
|                                   |         |                   |          |   |     |                |  |                            |   |                  | 3   | 10.65  |                                |
|                                   |         |                   |          |   |     |                |  |                            |   |                  | 5   | 1.775  |                                |
|                                   |         |                   |          |   |     |                |  |                            |   |                  | 7   |        |                                |
|                                   |         |                   |          |   |     |                |  |                            |   |                  | 9   | 0.142  |                                |
|                                   |         |                   |          |   |     |                |  |                            |   |                  | 11  | 0.8875 |                                |
|                                   |         |                   |          |   |     |                |  |                            |   |                  | 13  | 1.065  |                                |
| Pt/TiO <sub>2</sub> (0.5 % Pt)    | 500     | Metanol           | 0.1214%  | Lamp. UV100   | 180 | Ar             | Solución acuosa de 100 ml de NaOH ( 10M )  | 400°C durante 2 horas      | - | 25               | 3   | 7.8    | Kandiel <i>et al.</i> , 2011.  |
|                                   |         |                   |          |   |     |                |  |                            |   |                  | 7   | 9.75   |                                |
|                                   |         |                   |          |   |     |                |  |                            |   |                  | 10  | 8.45   |                                |
| Pt/TiO <sub>2</sub> (1% Pt)       | 5000    | Acido oxálico     | 0.23690% | Lamp UV 15 W.   | 120 | N <sub>2</sub> | H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>   | -                          | - | -                | -   | 2.11   | Kmetykó <i>et al.</i> , 2014   |

|  |             |                    |         |  |      |                  |  |                          |                  |     |                         |                          |                                |
|--|-------------|--------------------|---------|--|------|------------------|--|--------------------------|------------------|-----|-------------------------|--------------------------|--------------------------------|
| Pt/TiO <sub>2</sub>                            | 1333.3<br>3 | Etanol             | 0.17%   | X-ray diffraction (XRD)                            | 1800 | N <sub>(L)</sub> | Solución acuosa de (NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Pt(NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (Alfa).             | -                        | -                | 40  | 6                       | 17.8                     | Kondarides <i>et al</i> , 2007 |
|  |             |                    |         | Xe-arc lamp<br>Xe(Hg)-arc lamp<br>Luz ultravioleta |      | Ar               |  |                          |                  |     | 2                       | 11.5                     |                                |
| AgInZn <sub>7</sub> S <sub>9</sub> /Pt (3% Pt) | 6666.6<br>6 | Sulfito de potasio | 3.3672% | Xe(Hg)-arc lamp (300 W)                            | 1200 | -                | Dopado con Rh (1%)   | -                        | -                | -   | -                       | 15.73                    | Kudo, 2006                     |
| NiO/TiO <sub>2</sub> (wt %)                    | 500         | Metanol            | 80%     | Lamp. Xe (300W)                                    | 60   | Ar               | Etanol anhidro y hexahidrato de nitrato de níquel (Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O) | 500°C durante 30 minutos | -                | -   | -                       | 0.8833                   | Li <i>et al</i> , 2014         |
| Ni (0%)  |             |                    |         |  |      |                  |  |                          |                  |     |                         | 2.75                     |                                |
| Ni (0.15%)                                     |             |                    |         |  |      |                  |  |                          |                  |     |                         | 6.2833                   |                                |
| Ni (0.25%)                                     |             |                    |         |  |      |                  |  |                          |                  |     |                         | 4.4833                   |                                |
| Ni (0.5%)                                      |             |                    |         |  |      |                  |  |                          |                  |     |                         | 1.3                      |                                |
| Ni (1%)  |             |                    |         |  |      |                  |  |                          |                  |     |                         |                          |                                |
| Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0.60% Pt)   | 1000        | Glicerol           | 0.1 ml  | X-ray  | 1080 | Cu               | H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub> solución acuosa   | 120°C por 2hrs.          | 260°C por 2 hrs. | 180 | 2.6908*10 <sup>16</sup> | Luo <i>et al.</i> , 2008 |                                |
|  |             |                    |         |  |      |                  |  |                          |                  | 200 | 5.9198*10 <sup>16</sup> |                          |                                |
|  |             |                    |         |  |      |                  |  |                          |                  | 220 | 1.2557*10 <sup>16</sup> |                          |                                |
| Pt/TiO <sub>2</sub> (SG400)                    | 1000        | Metanol            | 25%     | lámpara de presión media de 400W                   | 480  | N <sub>2</sub>   | H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub> *6H <sub>2</sub> O  | 400°C                    | -                | -   | 5                       | 18.33                    | Melían <i>et al</i> , 2013.    |
| Pt (0.5%)                                      |             |                    |         |  |      |                  |  |                          |                  |     |                         | 20.83                    |                                |
| Pt (1%)  |             |                    |         |  |      |                  |  |                          |                  |     |                         |                          |                                |

|   |        |              |         |   |     |                  |   |                       |                         |           |    |         |                                |
|---|--------|--------------|---------|---|-----|------------------|---|-----------------------|-------------------------|-----------|----|---------|--------------------------------|
| Pt (2.1%)   |        |              |         |   |     |                  |   |                       |                         |           | 25 |         |                                |
| Pt/TiO <sub>2</sub> (0.5 % Pt)                            | 2000   | Etanol       | 0.1814% | lámpara de Xe arco ( 150 W , libre de ozono, LOT Oriel GmbH & CO KG , 1,36 W / m <sup>2</sup> UV ) .                  | 240 | Ar               | H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>  | 200°C durante 8 horas | 300 °C durant e 2 horas | Ambient e | -  | 26.0416 | Navarro <i>et al</i> , 2013.   |
| Pt-I-N  |        |              |         |   |     |                  | [Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>     |                       |                         |           |    | 57.2916 |                                |
| Pt-I-A  |        |              |         |   |     |                  | Pt(C <sub>5</sub> H <sub>7</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>          |                       |                         |           |    | 79.1666 |                                |
| Pt-I-C  |        |              |         |   |     |                  | H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>  |                       |                         |           |    | 47.0833 |                                |
| Pt-Pd   |        |              |         |   |     |                  |   |                       |                         |           |    |         |                                |
| Ni/Halloysita   | 714.28 | Metanol-Agua | 14.28%  | Lampara de 400 W UV   | 160 |                  | Sal de Niquel   | 350°C por 2hrs.       | 500°C por 2 hrs.        | Ambient e |    | 1875    | Ortega, 2013                   |
| TiO <sub>2</sub> -ZnO (1% ZnO)                            | 500    | Etanol-Agua  | 50%     | Lámpara de mercurio a alta presión (emitiendo una radiación de 254 nm, 2.16 W, 18mA).Protegida con un tubo de cuarzo. | 600 | N <sub>2</sub>   | Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O (Reasol 99%)       | 500°C por 5 hrs.      | -                       | -         | 3  | 15      | Perez, 2012                    |
| TiO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> (1% ZrO <sub>2</sub> ) |        |              |         |   |     |                  | C <sub>20</sub> H <sub>28</sub> O <sub>8</sub> Zr (Strem Chemicals 99%) |                       |                         |           |    | 4.78    |                                |
| TiO <sub>2</sub> -MnO <sub>2</sub> (1%MnO <sub>2</sub> )  |        |              |         |   |     |                  | Mn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O (Aldrich 98%)       |                       |                         |           |    | 17.16   |                                |
| Pt/TiO <sub>2</sub> (1% Pt)                               | 1000   | Etanol       | 1%      | Fuente de luz UV (Osram Ultramed 400W)  | 50  | Ar               | H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub> *6H <sub>2</sub> O                     | -                     | -                       | -         | -  | 12      | Puskelova <i>et al</i> , 2014. |
| Pt (1%)   |        |              |         |   |     |                  |   |                       |                         |           |    | 10.5    |                                |
| Pt (0.7%)   |        |              |         |   |     |                  |   |                       |                         |           |    | 9       |                                |
| Pt (0.3%)   |        |              |         |   |     |                  |   |                       |                         |           |    | 12      |                                |
|   |        |              |         |   |     |                  |   |                       |                         |           |    | 10.5    |                                |
|   | 8.5    |              |         |   |     |                  |   |                       |                         |           |    |         |                                |
| Pt/TiO <sub>2</sub> Barij56                               | 1000   | Metanol      | 1%      | Metal halide lamp (150W)  | 40  | N <sub>(L)</sub> | H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub> solución acuosa.                       | 800°C por 3hrs.       | -                       | 400       | -  | 30      | Rosseler <i>et al</i> , 2010   |

|                                    |      |             |          |   |     |                |   |                       |                        |     |     |        |                              |  |
|------------------------------------|------|-------------|----------|---|-----|----------------|---|-----------------------|------------------------|-----|-----|--------|------------------------------|--|
| (0.3 % Pt)                         |      |             |          |   |     |                |   |                       |                        |     |     |        |                              |  |
| Au/TiO <sub>2</sub> P25<br>(2% Au) |      |             |          |   |     |                |   | 300°C por 4hrs.       |                        |     |     | 120    |                              |  |
| CM-n-TiO <sub>2</sub>              | 1000 | Naftaleno   | 0.002%   | Luz UV y solar<br>(1200W)   | 240 | N <sub>2</sub> | Síntesis por sol-gel utilizando piperonilo titanio (Ti[O(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>3</sub> ] <sub>4</sub> , Fluka, 97%). | -                     | -                      | Amb | 8   | 0.8    | Shaban, 2013                 |  |
| Pt/TiO <sub>2</sub> (1.25 % Pt)    | 2340 | Glicerol    | 1.16150% | UVA-340 lamps (Q-Lab)   | 400 | Ar             | [Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ]Cl <sub>2</sub> (Aldrich)   | 450°C durante 6 horas | -                      | -   | 6   | 11     | Skaf <i>et al</i> , 2012.    |  |
| Pt(1%)-TiNT                        | 1000 | Glicerol    | 50%      | Lámpara Philips HPL-N 250 W / 542 E40 HG 1SL como fuente de fotones (17% de la radiación UV y el 83% de la luz visible) | 300 | Ar             | H <sub>2</sub> (PtCl <sub>6</sub> )*6H <sub>2</sub> O   | 500 °C en 1 hora      | -                      | -   | -   | 497.06 | Slamet, 2012                 |  |
| Pt/TiO <sub>2</sub>                | 320  | Metanol     | 50%      | Luz UV 0.8 mW/cm <sup>2</sup>   | 350 | -              | Na <sub>2</sub> PtCl <sub>4</sub> * xH <sub>2</sub> O   | -                     | -                      | -   | Amb | 1.675  | Strataki <i>et al</i> , 2007 |  |
|                                    |      | Etanol      |          |   |     |                |   |                       |                        |     |     | 2.8    |                              |  |
|                                    |      | Isopropanol |          |   |     |                |   |                       |                        |     |     | 2.5    |                              |  |
|                                    |      | N-Butano    |          |   |     |                |   |                       |                        |     |     | 1.98   |                              |  |
| Pt/TiO <sub>2</sub>                | 1000 | Glicerol    | 10%      | -   | 240 | Ar             | H <sub>2</sub> (PtCl <sub>6</sub> )*6H <sub>2</sub> O   | 480°C durante 3 horas | 550°C durante 2 horas. | 230 | -   | 22.21  | Wen <i>et al</i> , 2008      |  |

|                             |        |          |          |   |      |    |                                  |                        |   |     |      |        |                            |
|-----------------------------|--------|----------|----------|---|------|----|----------------------------------|------------------------|---|-----|------|--------|----------------------------|
| Pt/TiO <sub>2</sub>         | 100    | Metanol  | 20.0%    | 300 W xenon lamp  | 120  | Ar | H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub> | 500 °C durante 6 horas | - | -   | -    | 2.766  | Xing et al, 2014           |
| Pt (0.1 %)                  |        |          |          |   |      |    |                                  |                        |   |     |      | 6.2833 |                            |
| Pt (0.2 %)                  |        |          |          |   |      |    |                                  |                        |   |     |      |        |                            |
| Pt/TiO <sub>2</sub> (2% Pt) | 666.66 | Glicerol | 0.01451% | Una lámpara de mercurio de alta presión (100 W, UVL-100HA, Riko, Japón) | 6300 | Ar | K <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub> | -                      | - | 250 | 8--9 | 20     | Yasuda <i>et al</i> , 2014 |

Fotocat: fotocatalizador, Temp: Temperatura, Reduc: reducción, conc: concentración, Producc: Producción, Amb: ambiente

## Anexo 2

### Diseño de experimentos

#### Tamizado de variables (Screening of variables)

Numerosas variables pueden afectar la respuesta de un sistema estudiado, y es prácticamente imposible identificar y controlar las contribuciones de cada una. Por lo tanto, es necesario eliminar aquellas variables no activas, para centrarse sólo en las que afectan a la respuesta de una manera significativa. Los diseños factoriales de dos niveles, completos o fraccionales, pueden ser usados para este objetivo principalmente porque son económicos y eficientes (Almeida *et al.*, 2008).

La importancia de los efectos puede ser determinada con base en la estimación de la varianza obtenida a base de réplicas (cuando se dispone de ellas) o haciendo un gráfico de los efectos en papel probabilístico normal. Es posible realizar un cálculo rápido de los efectos utilizando el algoritmo de Yates. Los diseños se pueden dividir en bloques asociando efectos, que se suponen de poca importancia, con diferencias entre bloques (Box *et al.*, 1988).

En los diseños factoriales  $2^k$  tienen como objetivo estudiar el efecto de las variables y todas las posibles combinaciones de los niveles de los factores (k) en cada ensayo completo. Muchas de las interacciones de orden superior pueden ser despreciables y algunos de los factores pueden carecer de efectos apreciables. La utilización de **diseños factoriales fraccionales** puede entonces reducir el esfuerzo experimental.

En general, el aumento del grado de fraccionamiento reduce la resolución y aumenta la confusión entre los efectos de varios órdenes. Los diseños fraccionales se pueden utilizar como bloques para construir otros diseños en el proceso iterativo

---

199 de la experimentación. Con esta evolución los diseños pueden aumentarse para resolver las ambigüedades del paso anterior.

Estos diseños son importantes por varias razones, algunas de ellas son:

- Existen procedimientos especiales que simplifican los cálculos matemáticos en los diseños  $2^k$
- Los diseños  $2^k$  se pueden fraccionar. Esta característica permite correr sólo una fracción (la mitad, la cuarta parte, etc) del diseño completo y responder algunas inquietudes del fenómeno que se estudia.

El número de experimentos elementales que requiere un diseño factorial  $2^k$  completo aumenta geométricamente al crecer  $k$ . Afortunadamente, resulta que cuando  $k$  es grande la información deseada se puede obtener, casi siempre, realizando sólo una fracción del diseño factorial completo.

La Figura A1 ejemplifica gráficamente este tipo de diseño para el caso de  $R^3$  (3 variables). Con este tipo de diseños se evalúan los vértices de un cubo, aunque se desconoce la respuesta en el interior del cubo (Morales, 2013).

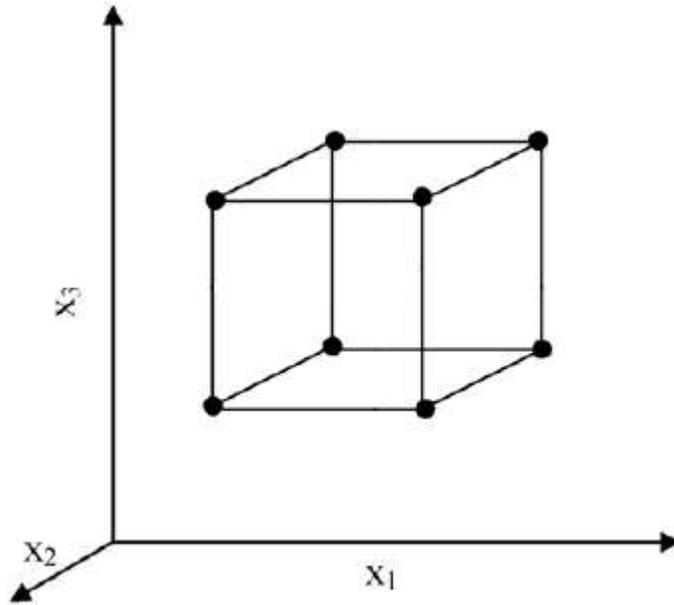


Figura A1 Diseño  $2^k$  para el tamizado de variables con tres factores experimentales cada uno con dos niveles.

En la Tabla A2.1 se presentan los valores de las variables experimentales codificadas y en sus correspondientes valores reales para el diseño experimental realizado.

Tabla A2.1 Diseño experimental de tipo tamizado de variables  $(1/8) 2^7$ .

| Exp. | Factores |    |    |    |    |    |    | Cont. de Pt(%) | Tiempo de calc. (min) | Tiempo de red. (min) | Dosis de cat. (mg/L) | Concentración de cont. (v/v%) | Tiempo de irrad. (min) | Temp. de red. (°C) |
|------|----------|----|----|----|----|----|----|----------------|-----------------------|----------------------|----------------------|-------------------------------|------------------------|--------------------|
|      | A        | B  | C  | D  | E  | F  | G  |                |                       |                      |                      |                               |                        |                    |
| 2    | 0        | 0  | 0  | 0  | 0  | 0  | 0  | 1              | 120                   | 120                  | 1250                 | 11                            | 210                    | 350                |
| 6    | 0        | 0  | 0  | 0  | 0  | 0  | 0  | 1              | 120                   | 120                  | 1250                 | 11                            | 210                    | 350                |
| 14   | 0        | 0  | 0  | 0  | 0  | 0  | 0  | 1              | 120                   | 120                  | 1250                 | 11                            | 210                    | 350                |
| 8    | -1       | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 | 0.5            | 60                    | 60                   | 500                  | 2                             | 60                     | 250                |
| 19   | -1       | -1 | -1 | 1  | -1 | 1  | 1  | 0.5            | 60                    | 60                   | 2000                 | 2                             | 360                    | 450                |
| 10   | -1       | 1  | 1  | -1 | -1 | -1 | 1  | 0.5            | 180                   | 180                  | 500                  | 2                             | 60                     | 450                |
| 17   | -1       | 1  | 1  | 1  | -1 | 1  | -1 | 0.5            | 180                   | 180                  | 2000                 | 2                             | 360                    | 250                |
| 1    | -1       | 1  | -1 | -1 | 1  | 1  | -1 | 0.5            | 180                   | 60                   | 500                  | 20                            | 360                    | 250                |
| 12   | -1       | 1  | -1 | 1  | 1  | -1 | 1  | 0.5            | 180                   | 60                   | 2000                 | 20                            | 60                     | 450                |
| 13   | -1       | -1 | 1  | -1 | 1  | 1  | 1  | 0.5            | 60                    | 180                  | 500                  | 20                            | 360                    | 450                |
| 7    | -1       | -1 | 1  | 1  | 1  | -1 | -1 | 0.5            | 60                    | 180                  | 2000                 | 20                            | 60                     | 250                |
| 11   | 1        | -1 | -1 | -1 | 1  | -1 | 1  | 1.5            | 60                    | 60                   | 500                  | 20                            | 60                     | 450                |
| 5    | 1        | -1 | -1 | 1  | 1  | 1  | -1 | 1.5            | 60                    | 60                   | 2000                 | 20                            | 360                    | 250                |
| 15   | 1        | 1  | 1  | -1 | 1  | -1 | -1 | 1.5            | 180                   | 180                  | 500                  | 20                            | 60                     | 250                |
| 3    | 1        | 1  | 1  | 1  | 1  | 1  | 1  | 1.5            | 180                   | 180                  | 2000                 | 20                            | 360                    | 450                |
| 18   | 1        | 1  | -1 | -1 | -1 | 1  | 1  | 1.5            | 180                   | 60                   | 500                  | 2                             | 360                    | 450                |
| 4    | 1        | 1  | -1 | 1  | -1 | -1 | -1 | 1.5            | 180                   | 60                   | 2000                 | 2                             | 60                     | 250                |
| 9    | 1        | -1 | 1  | -1 | -1 | 1  | -1 | 1.5            | 60                    | 180                  | 500                  | 2                             | 360                    | 250                |
| 16   | 1        | -1 | 1  | 1  | -1 | -1 | 1  | 1.5            | 60                    | 180                  | 2000                 | 2                             | 60                     | 450                |

Exp: Experimentos, Cont: Contenido, Calc: Calcinación, Red: Reducción, cont: contaminante, irrad: irradiación, Temp: Temperatura

## Anexo 3

La espectroscopia de absorción atómica es una técnica de análisis para la detección y cuantificación de un gran número de elementos químicos, especialmente elementos metálicos, presentes en la muestra en bajas concentraciones. Esta técnica se basa en determinar especies atómicas en función de la absorción de energía radiante a una longitud de onda específica. Sobre el vapor atómico originado se hace incidir la radiación electromagnética que será absorbida parcialmente por el platino, estando la cantidad de fotones absorbidos determinada por la ley de Lambert-Beer (Castro, *et al.*, 2009) que relaciona ésta pérdida de poder radiante, con la concentración de las especie absorbente y con el espesor de la celda o recipiente que contiene los átomos absorbedores (Skoog, *et al.*, 1998). En la Figura A3.1 se muestra la curva de calibración para contenido de platino utilizada para esta técnica.

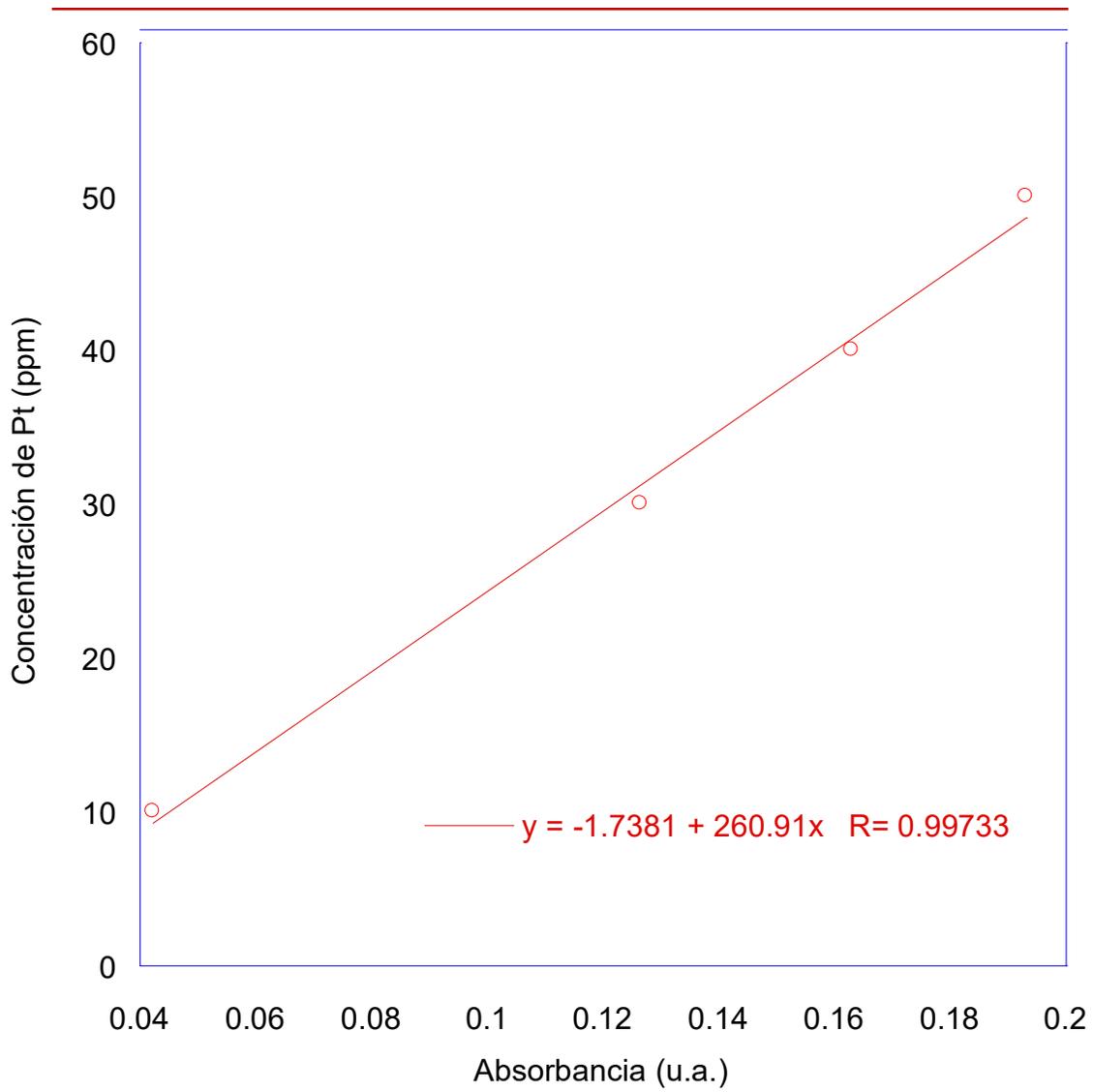


Figura A3.1 Curva de calibración para contenido de platino

## Anexo 4

Gráficas Tauc de fotocatalizadores sintetizados y del soporte.

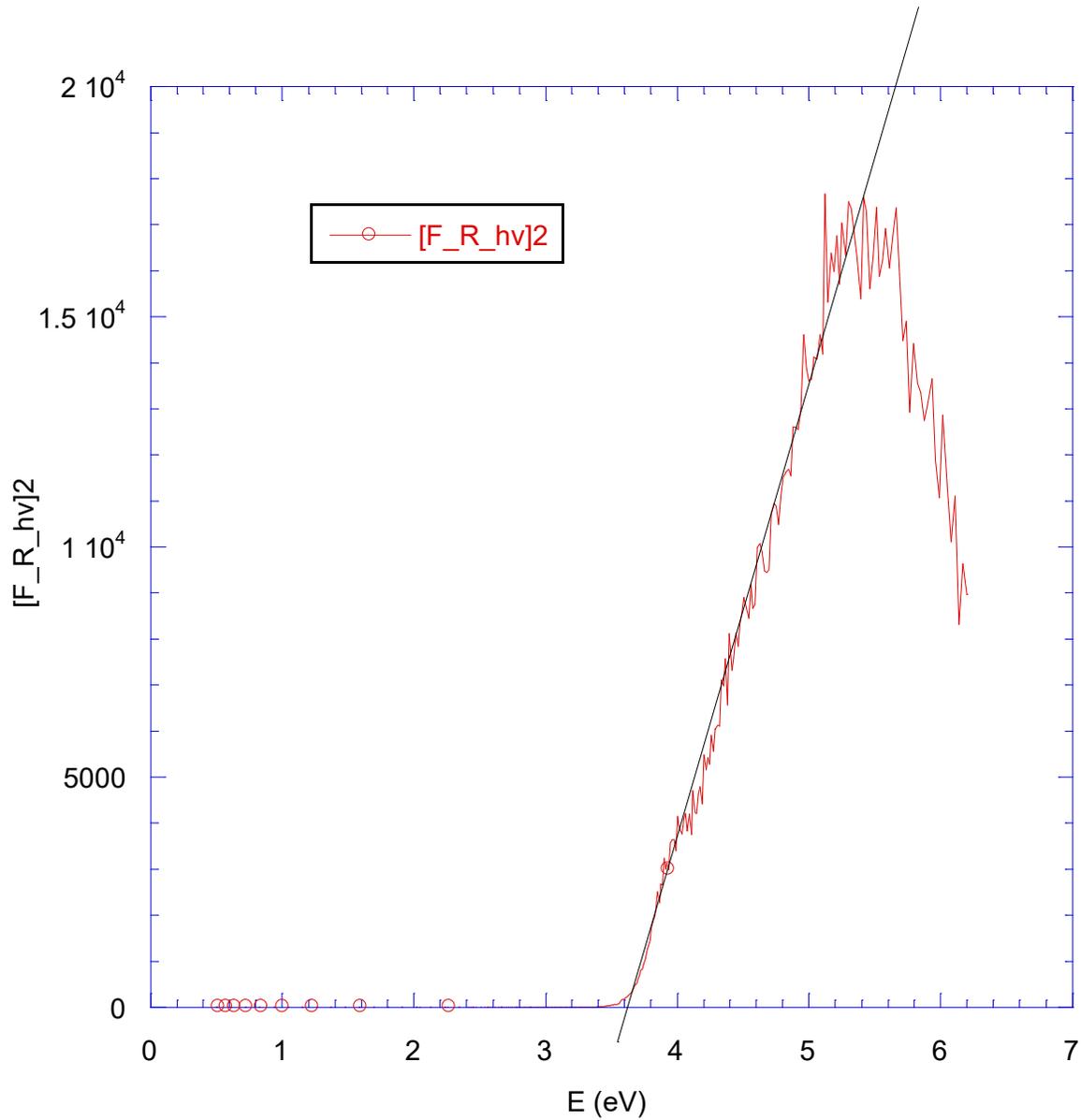


Figura A 4.1 Gráfica Tauc con transición directa del soporte  $\text{TiO}_2$  antes de reacción

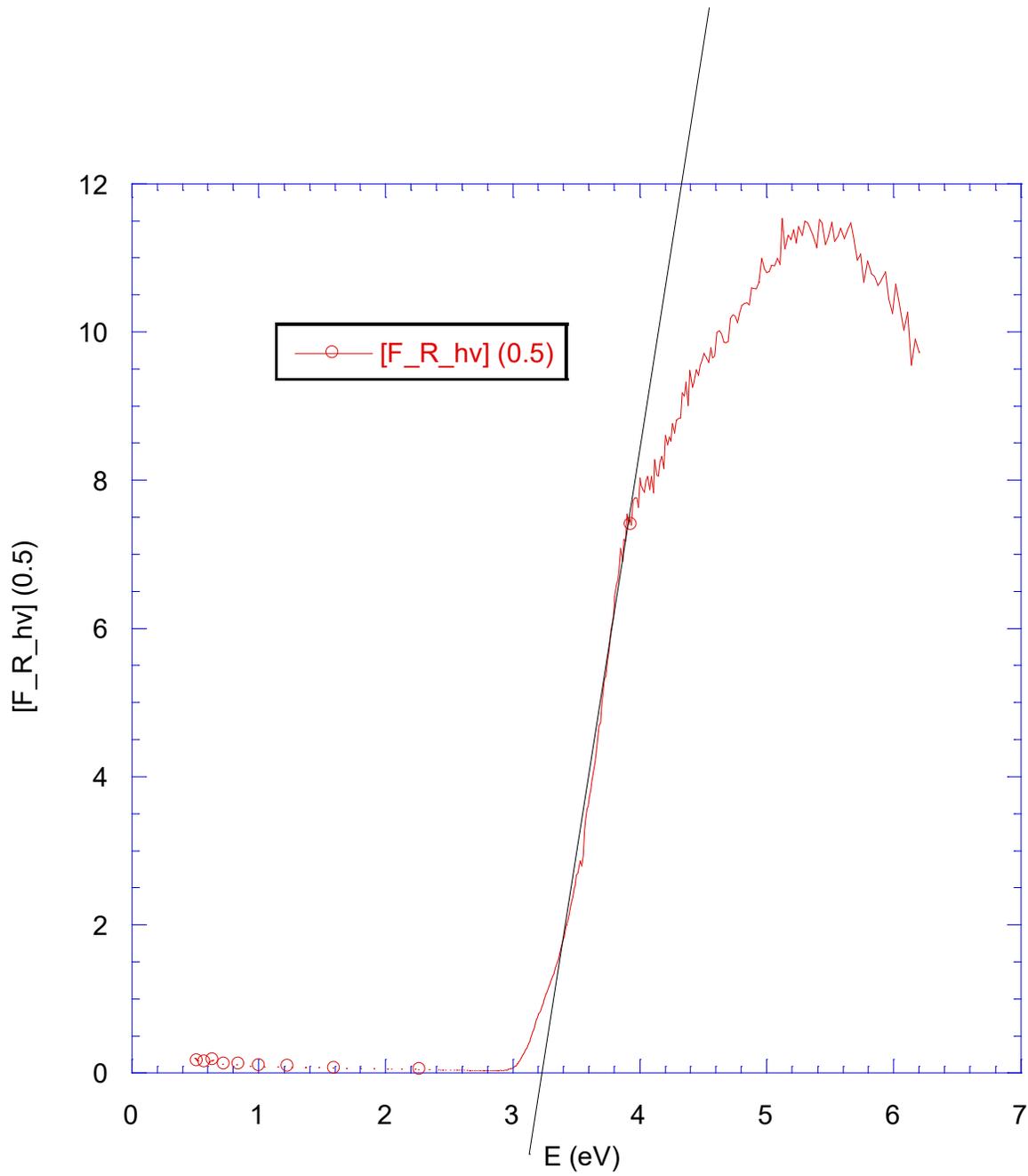


Figura A 4.2 Gráfica Tauc con transición indirecta del soporte TiO<sub>2</sub> antes de reacción.

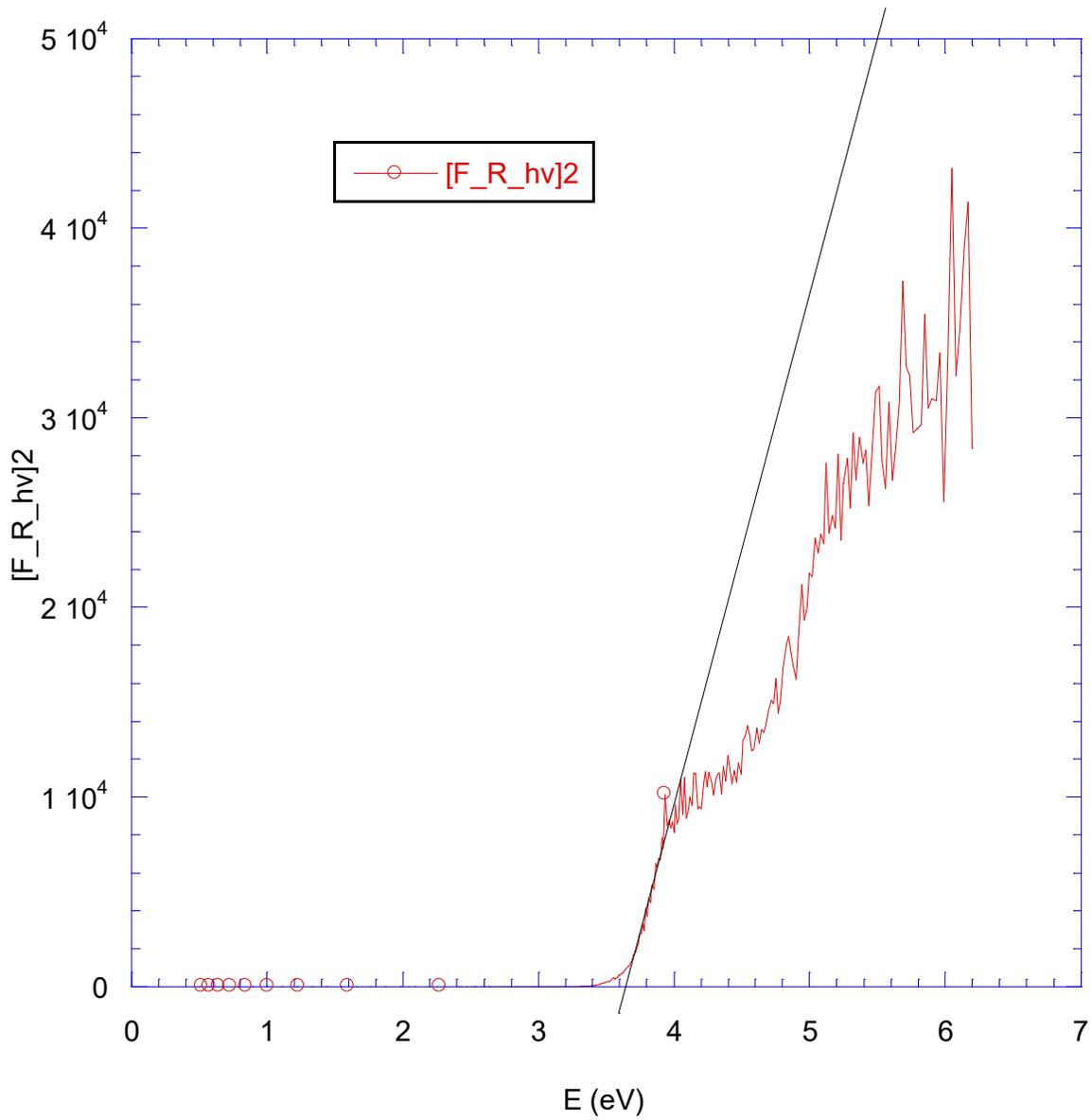


Figura A 4.3 Gráfica Tauc con transición directa del fotocatalizador propuesto antes de reacción (0.5 % m/m Pt/TiO<sub>2</sub>).

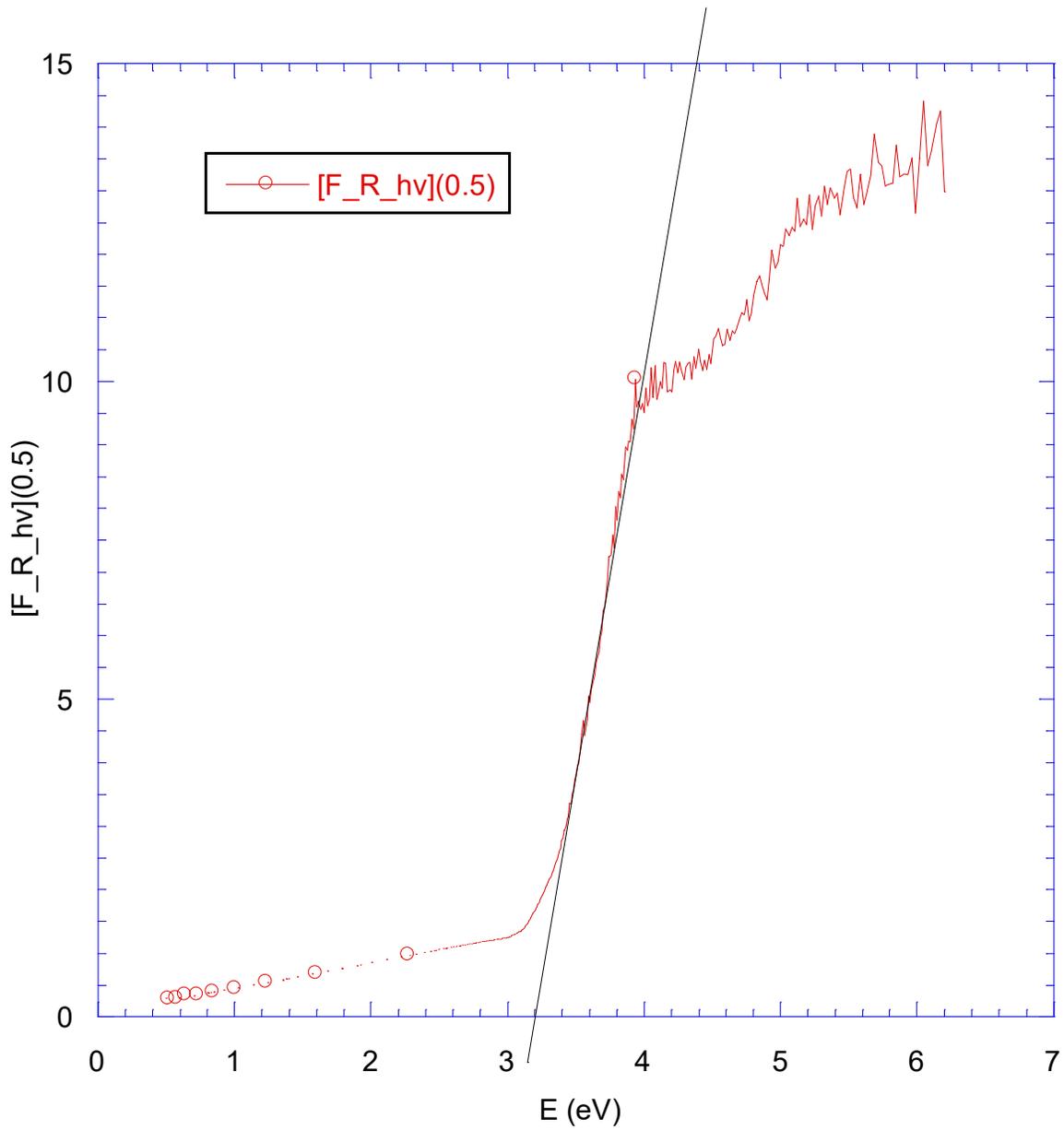


Figura A 4.4 Gráfica Tauc con transición indirecta del fotocatalizador propuesto antes de reacción (0.5 % m/m Pt/TiO<sub>2</sub>).

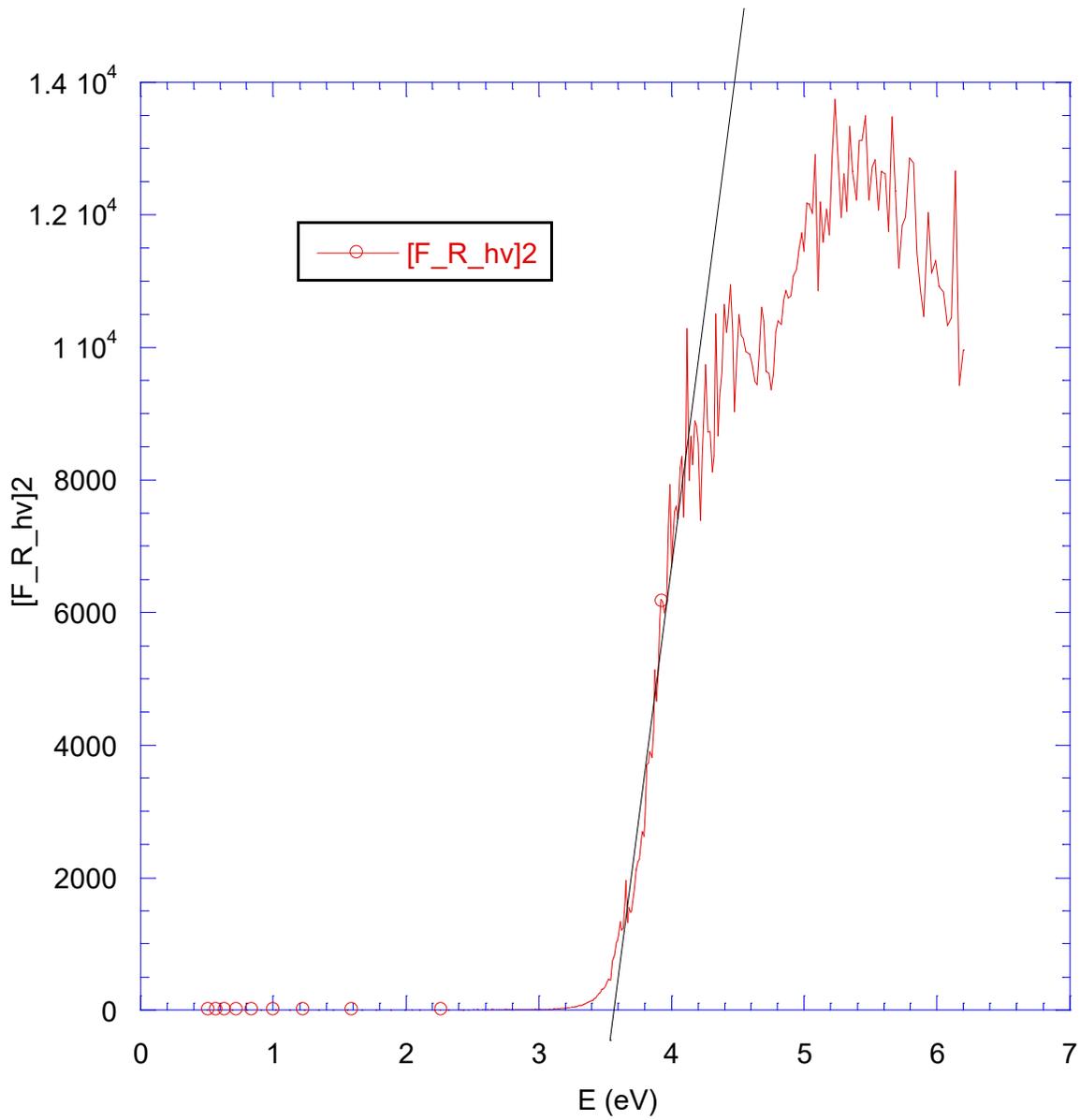


Figura A 4.5 Gráfica Tauc con transición directa del fotocatalizador propuesto después de reacción (0.5% m/m Pt/TiO<sub>2</sub>).

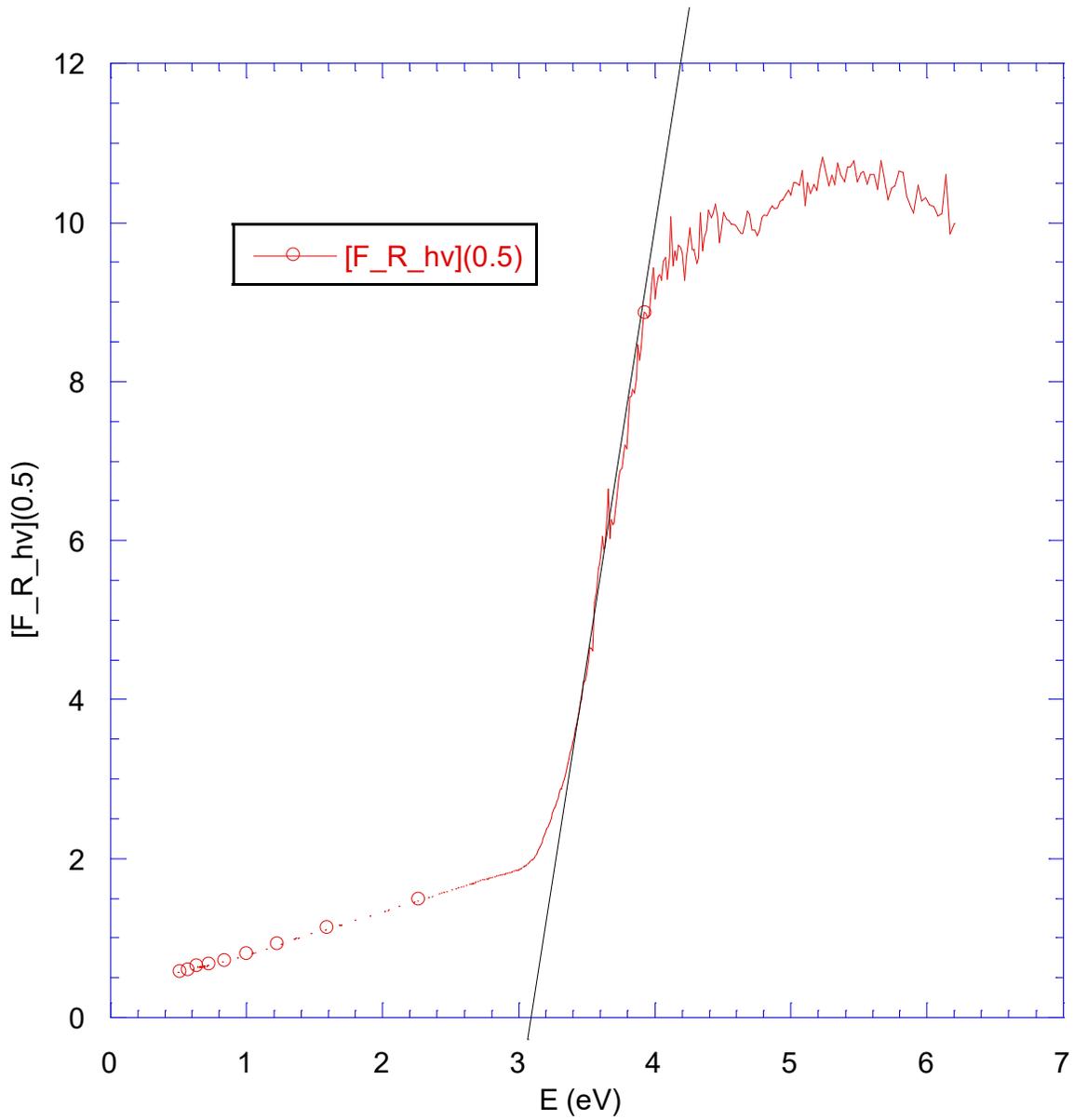


Figura A 4.6 Gráfica Tauc con transición Indirecta del fotocatalizador propuesto después de reacción (0.5% m/m Pt/TiO<sub>2</sub>).

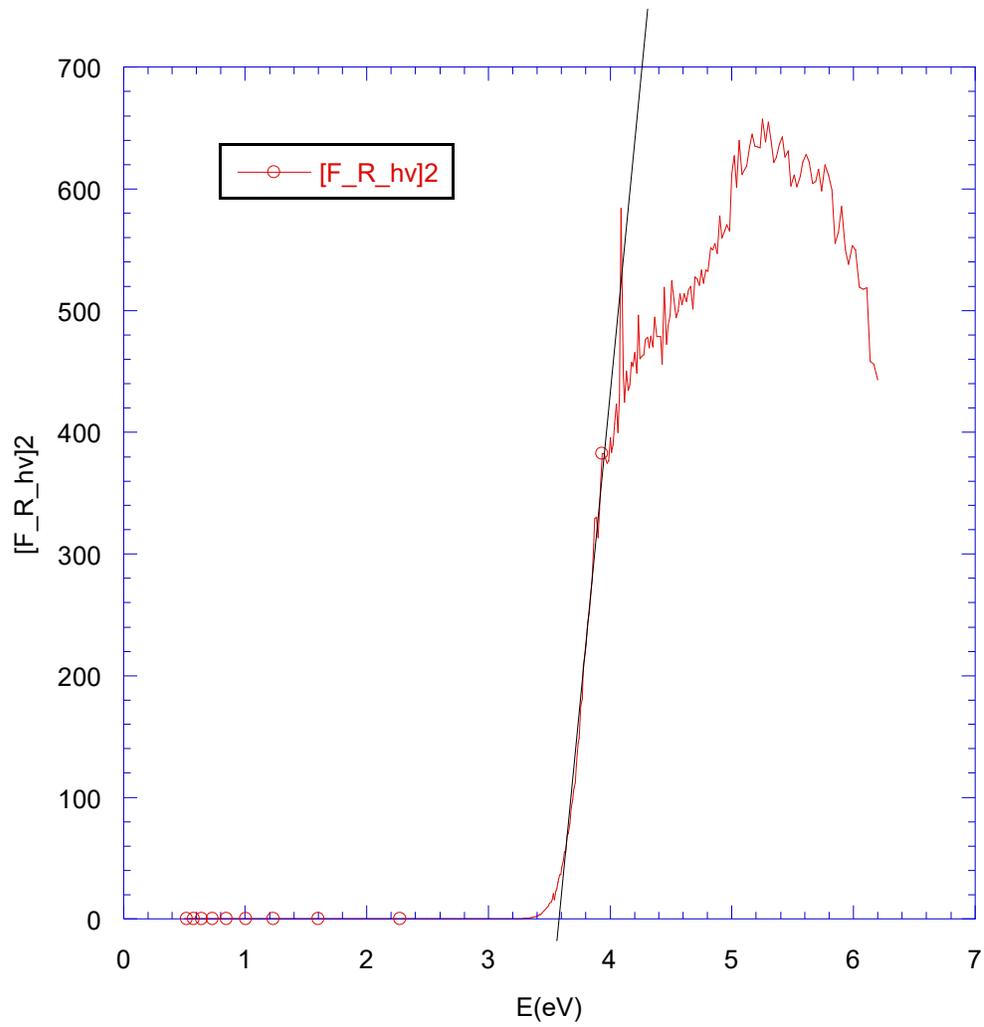


Figura A 4.7 Gráfica Tauc con transición directa del fotocatalizador 0.5% m/m Pt/TiO<sub>2</sub> antes de reacción.

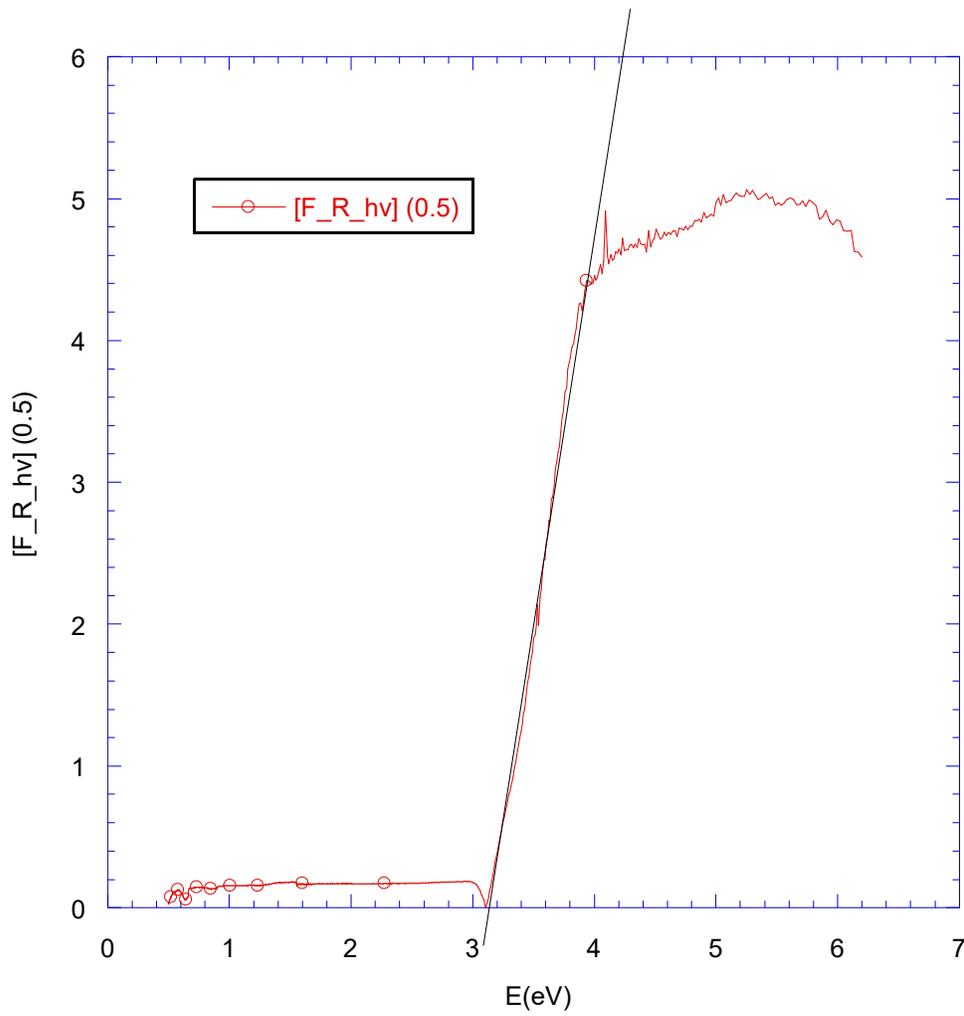


Figura A 4.8 Gráfica Tauc con transición indirecta del fotocatalizador 0.5% m/m Pt/TiO<sub>2</sub> antes de reacción.

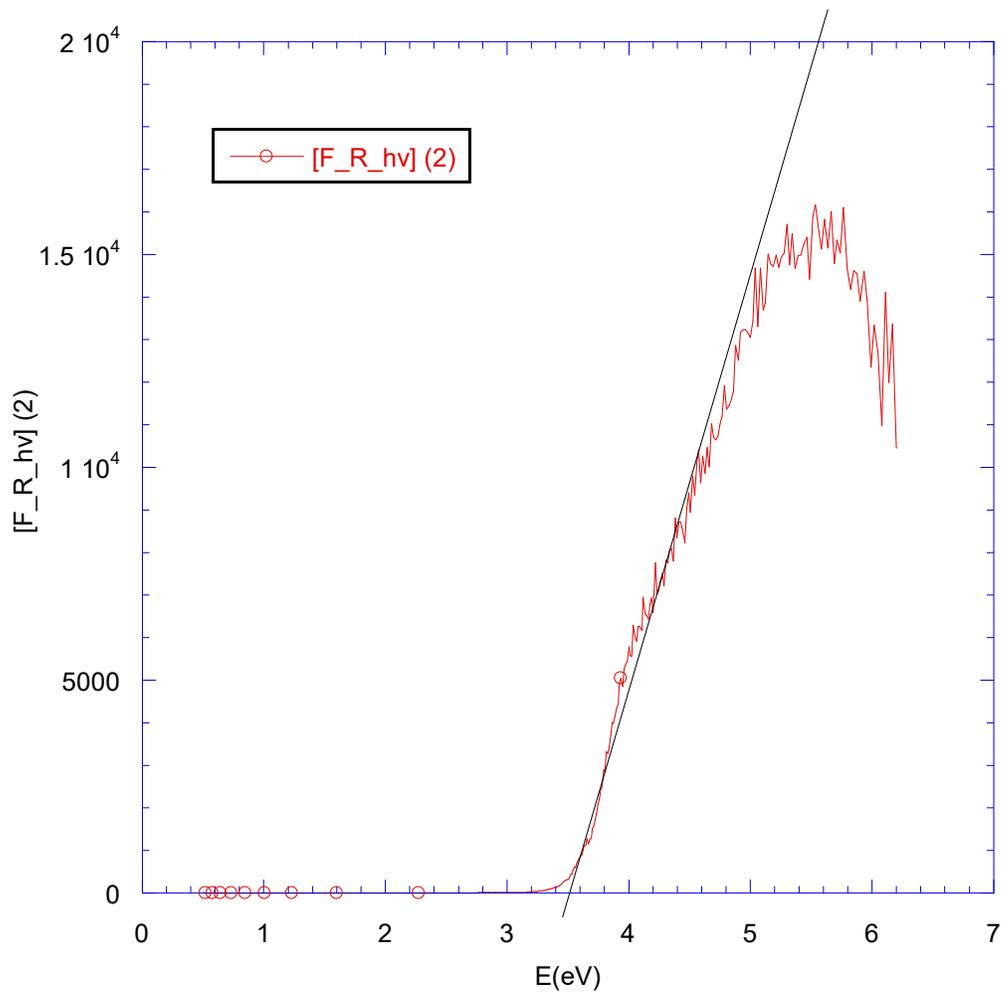


Figura A 4.9 Gráfica Tauc con transición directa del fotocatalizador 0.5% m/m Pt/TiO<sub>2</sub> después de reacción.

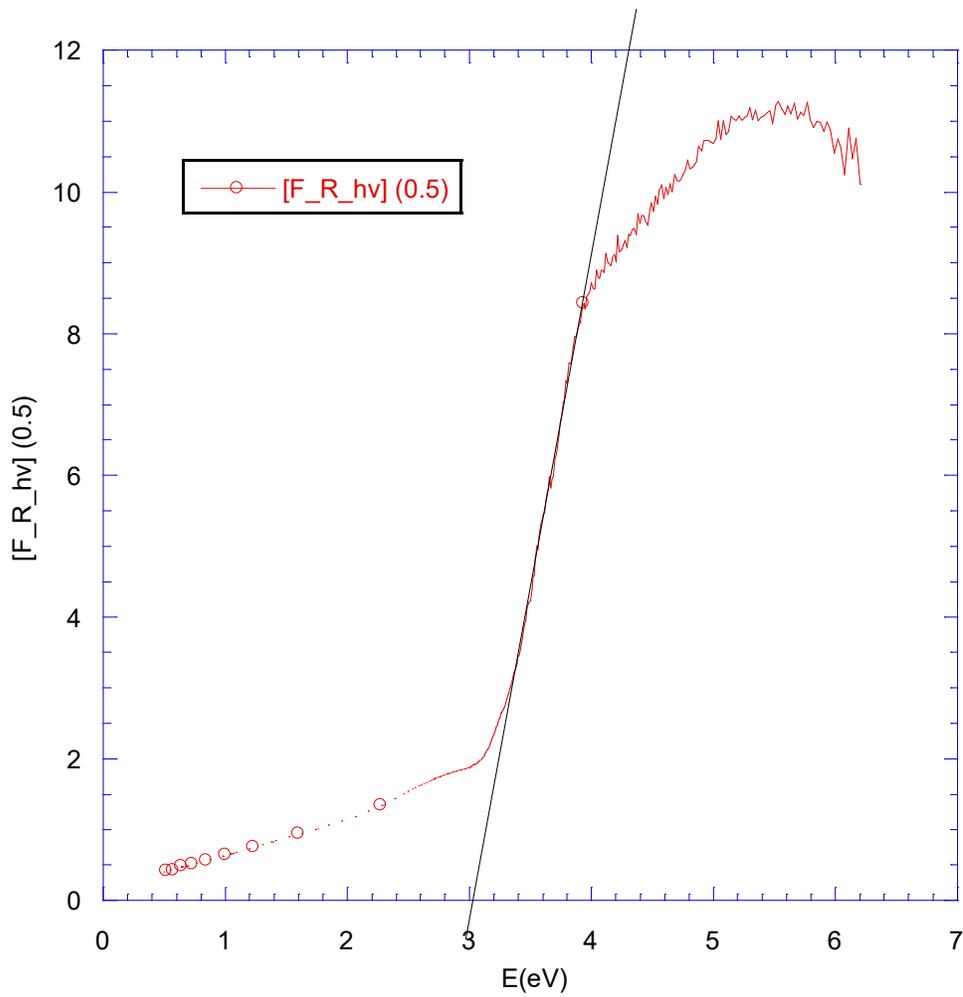


Figura A 4.10 Gráfica Tauc con transición indirecta del fotocatalizador 0.5% m/m Pt/TiO<sub>2</sub> después de reacción.

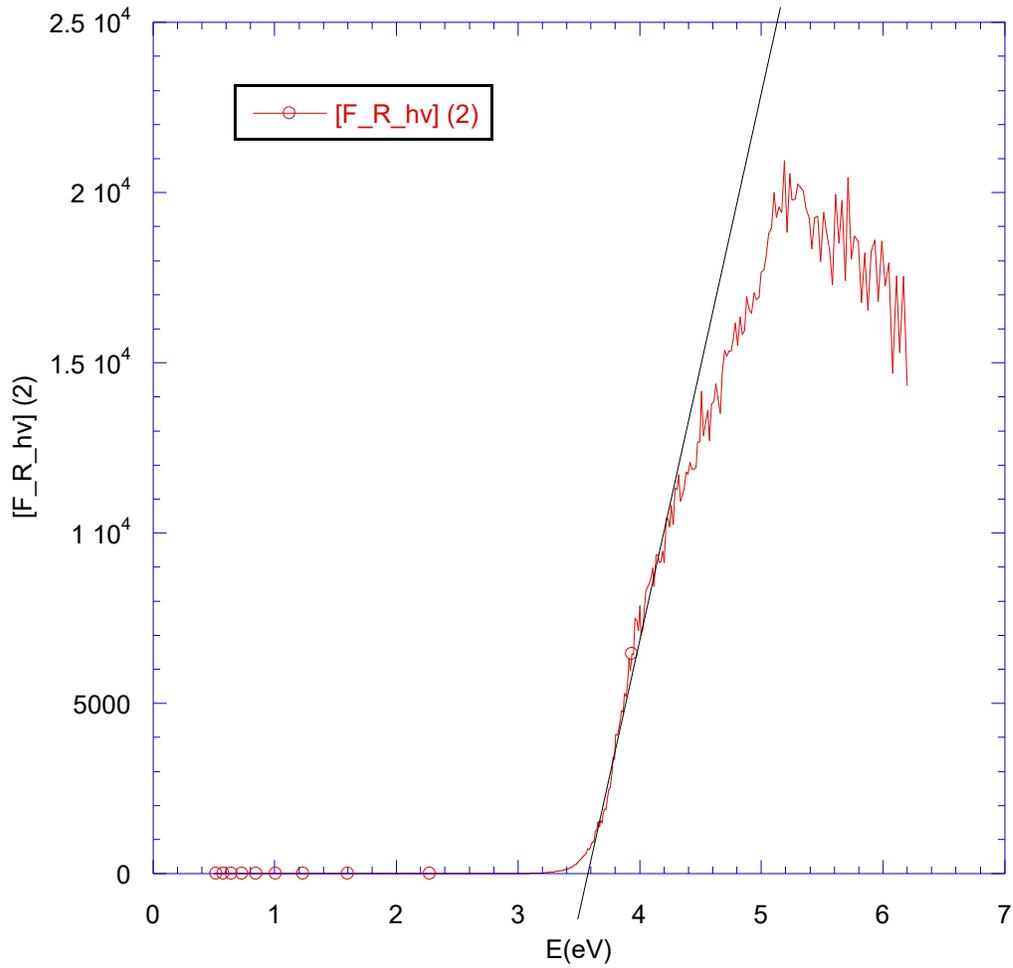


Figura A 4.11 Gráfica Tauc con transición directa del fotocatalizador reportado por Escobedo, et al., (2013) 1% m/m Pt/TiO<sub>2</sub> antes de reacción.

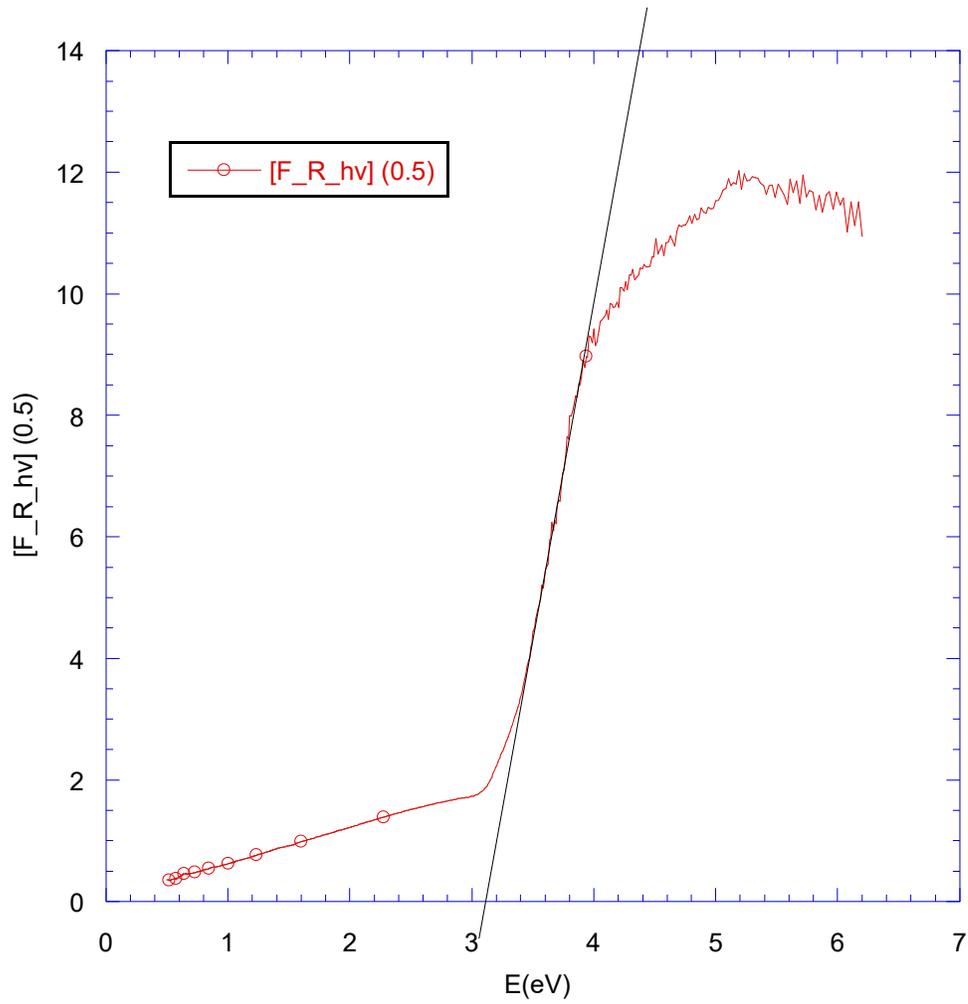


Figura A 4.12 Gráfica Tauc con transición indirecta del fotocatalizador reportado por Escobedo, et al., (2013) 1% m/m Pt/TiO<sub>2</sub> antes de reacción.

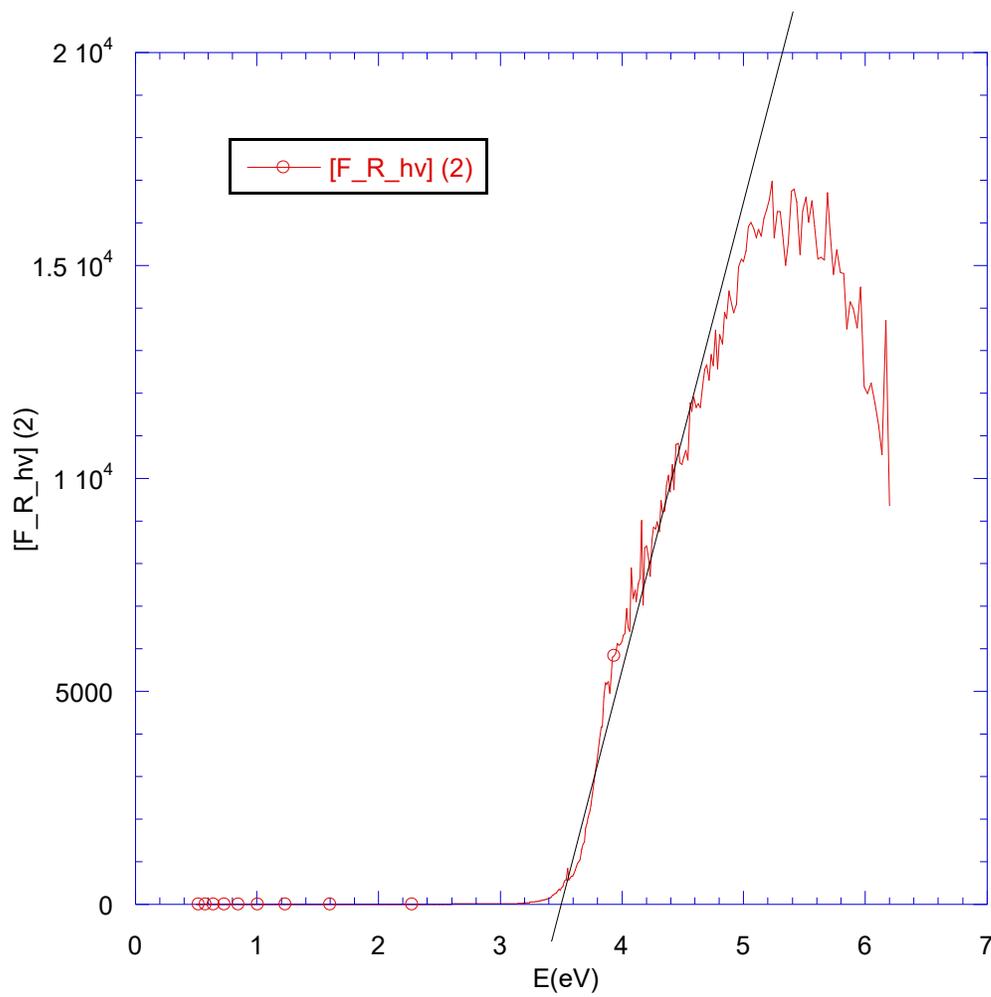


Figura A 4.13 Gráfica Tauc con transición directa del fotocatalizador reportado por Escobedo, et al., (2013) 1% m/m Pt/TiO<sub>2</sub> después de reacción.

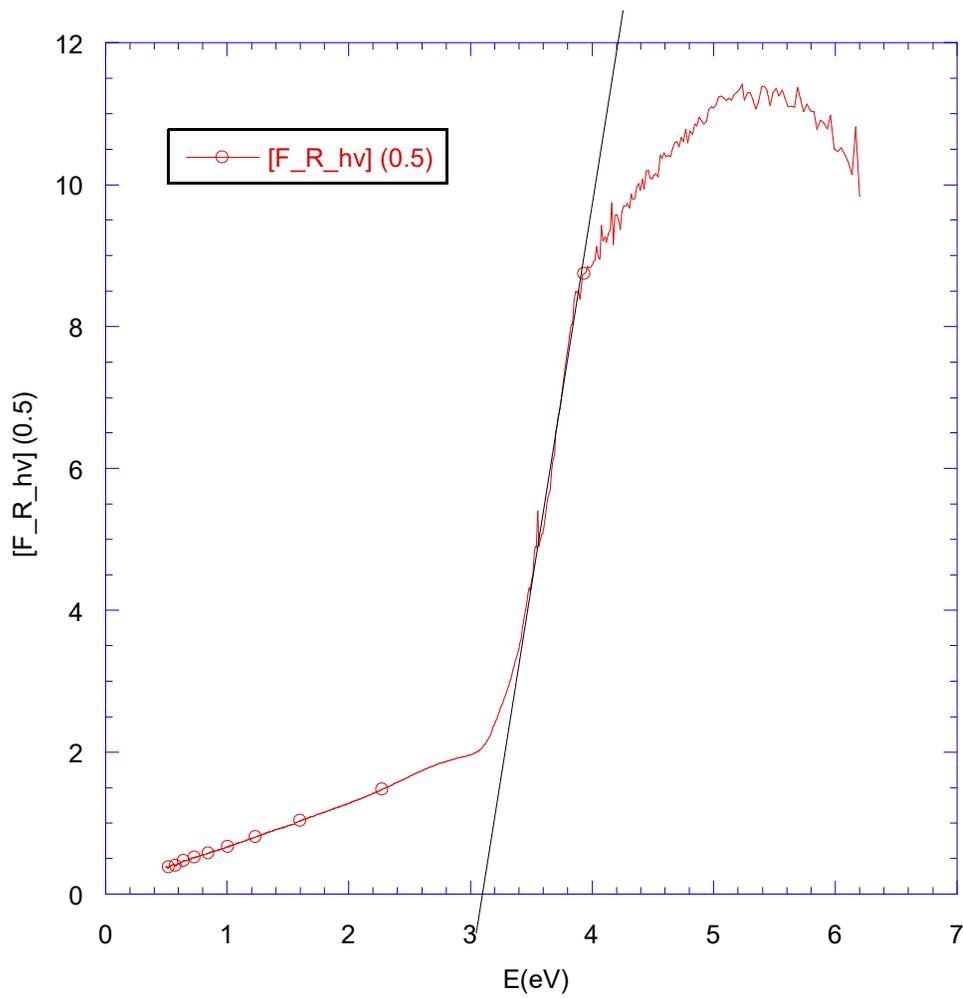


Figura A 4.14 Gráfica Tauc con transición indirecta del fotocatalizador reportado por Escobedo, et al., (2013) 1% m/m Pt/TiO<sub>2</sub> después de reacción.

### Anexo 5

#### Rutas de Degradación del Glicerol

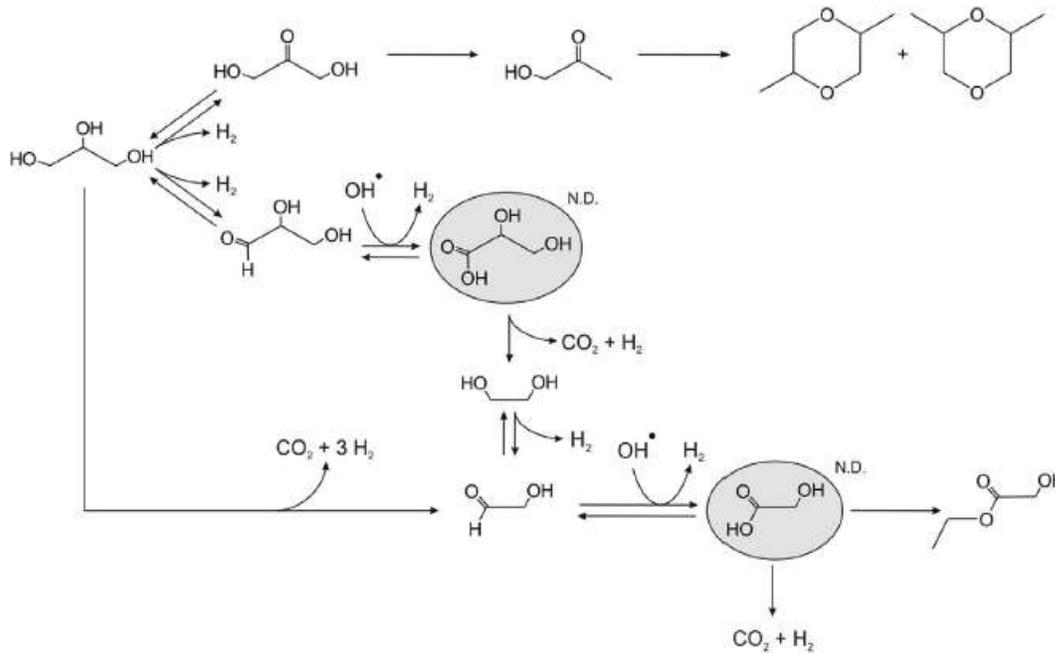


Figura A 5.1 Ruta de degradación del glicerol por Montini, *et al.*, (2015).

El glicerol puede ser deshidrogenado sobre el grupo OH primario o secundario, produciendo 2,3-dihidroxi-propanal y 1,3-dihidroxi-2-propanona, respectivamente. En este último caso, una mayor degradación del esqueleto parece difícil y una complicada red de reacciones da como resultado la producción de 1,4-dioxanos.

En el caso de la deshidrogenación en el grupo OH primario, la degradación de la molécula esqueleto pasa a través de la oxidación del grupo aldehídico y una carboxilación rápida, lo que resulta en una considerable producción de CO<sub>2</sub>. (Montini, *et al.*, 2015).

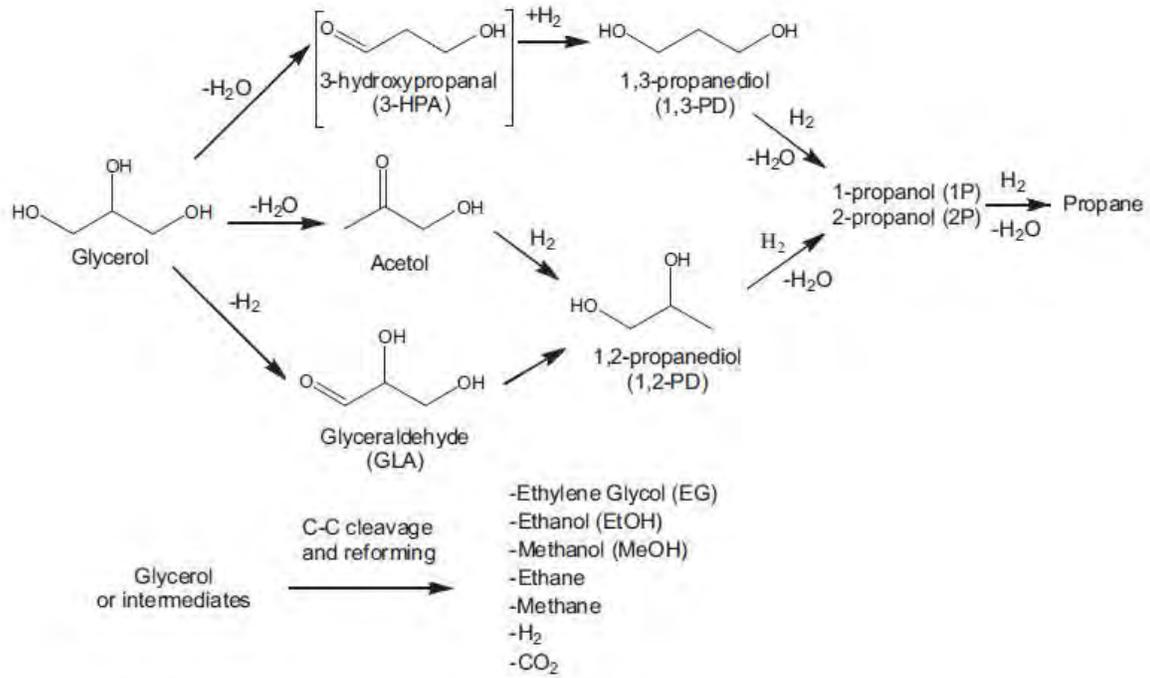


Figura A 5.2 El esquema de reacción para la transformación de glicerol (Delgado, *et al.*, 2013).

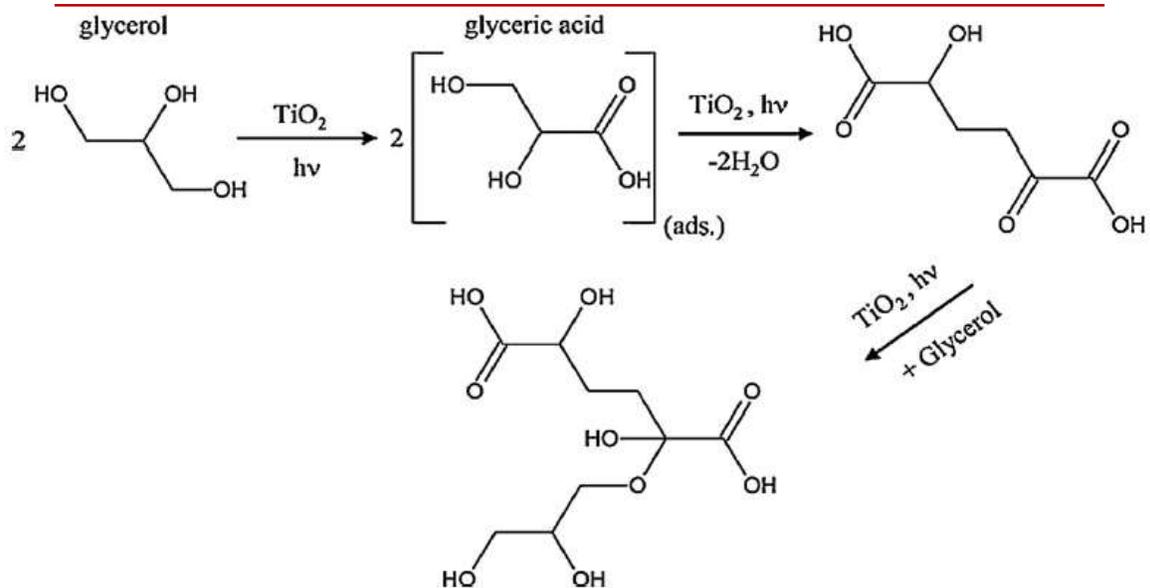


Figura A 5.3 Mecanismo de oxidación fotocatalítica de glicerol (Augugliaro, *et al.*, 2012).

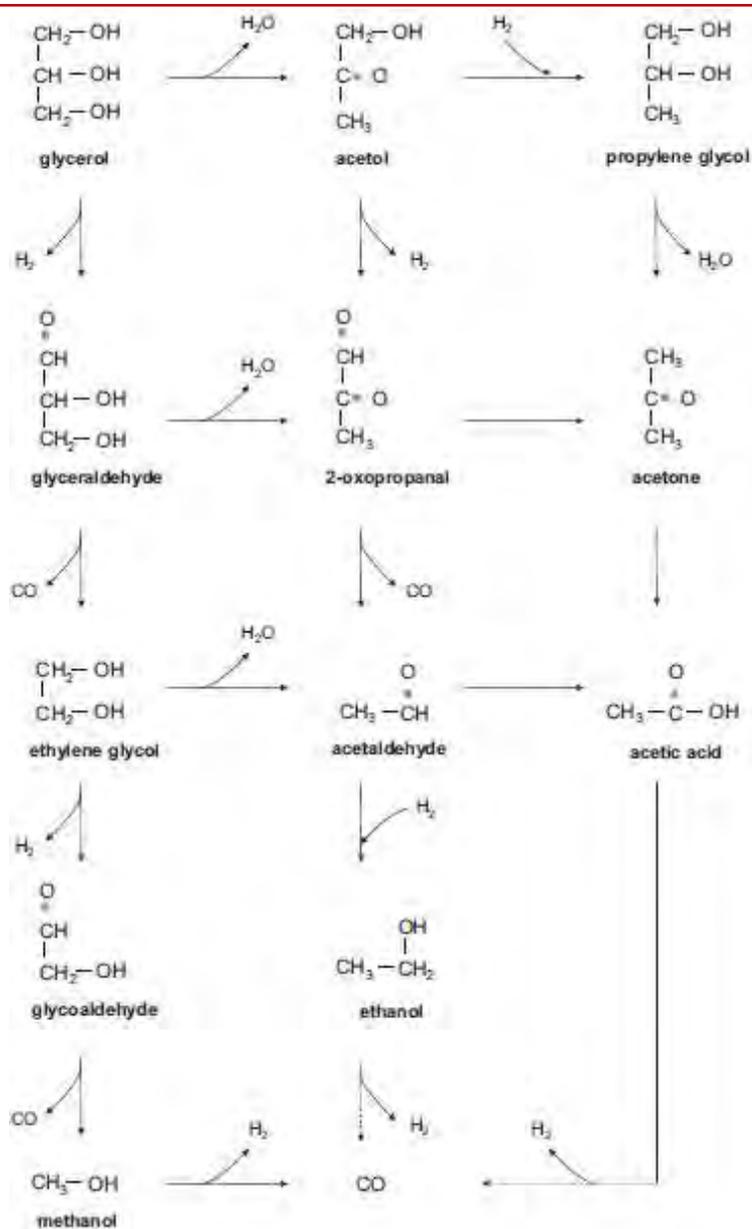


Figura A 5.4 Rutas de reacción de glicerol por medio de foto-oxidación y fotoreformado. (Panagiotopoulou, *et al.*, 2013).