



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE ZACATECAS
"Francisco García Salinas"

Unidad Académica de Ciencias Químicas
Maestría en Ciencia y Tecnología Química

TESIS

PRODUCCIÓN DE H_2 POR DISOCIACIÓN FOTOCATALÍTICA DEL AGUA USANDO
LUZ UV Y VISIBLE Y CATALIZADORES DE TiO_2 CON Au, Ni, Pd, Au-Pd O Au-Ni

Para Obtener el Grado de
Maestro en Ciencia y Tecnología Química

Presenta:

I.Q. Brandon Alexis García Saucedo

Director: Dr. Benito Serrano Rosales

Co-director: Dr. Alfonso Talavera López

Diciembre 2023

Agradecimientos Institucionales

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por la beca otorgada para realizar estudios de maestría con No. De CVU 936874.

A la Universidad Autónoma de Zacatecas “Francisco García Salinas” y la Unidad de Ciencias Químicas que han sido mi casa desde licenciatura, en especial al programa de Maestría en Ciencia y Tecnología Química que me permitió realizar mis estudios de maestría.

A Dr. Benito Serrano Rosales, por su paciencia y gran enseñanza a lo largo de mi preparación profesional desde licenciatura y motivarme a continuar, por su amistad y apoyo incondicional, así como su guía en la elaboración de esta tesis.

Al Dr. Alfonso Talavera López, por su gran apoyo en todos los aspectos y su amistad brindada desde licenciatura, así como por ser mi co-asesor en esta tesis.

A todos y cada uno de los profesores que conforman el programa MCTQ, ya que todos aportaron un granito de arena al momento de su enseñanza.

Al Dr. Carlos Eduardo Santolalla Vargas del Centro Interdisciplinario de Investigaciones y Estudios sobre Medio Ambiente y Desarrollo (CIIEMAD) del Instituto Politécnico Nacional, por recibirme en mi estancia de investigación y por su amistad.

Al Dr. Gustavo Ariel Fuentes Zurita, por recibirnos en su laboratorio de investigación en la Universidad Autónoma Metropolitana campus Iztapalapa (UAM-Iztapalapa).

Al Dr. Carlos Omar Castillo Araiza.

Al Dr. Jorge Ancheyta.

Agradecimientos Personales

A todos mis compañeros de generación, por su amistad y los buenos ratos que pasamos, en especial a Jesús y Dennis.

A los compañeros y compañeras de laboratorio que nos ayudaron y enseñaron en la UAM-Iztapalapa y CIIEMAD.

A mis compañeros de laboratorio de CREC-UAZ por sus apoyos, enseñanzas y buenos ratos: Abraham, Gibran, Mario, Raúl, entre otros.

Al Dr. Joaquín Solís que desde licenciatura ha sido un gran apoyo, guía y maestro.

A mis padres Irene y Efrén que siempre han estado apoyándome y motivando a continuar superándome; y a mis hermanos Braian y Jaque por su motivación y aliento.

A mi compañera de vida Carem por estar siempre alentándome a mejorar, por apoyarme en poder continuar y terminar mi maestría y darme el mejor regalo de la vida.

A mis amigos de vida.

Dedicatoria

A mi hija: Ana Paula García Zavala.

INDICE

Agradecimientos Personales	v
Lista de Figuras	iv
Lista de Tablas	vii
Nomenclatura	viii
RESUMEN	1
ABSTRACT	2
CAPITULO I. INTRODUCCIÓN	3
1.1. Crisis energética	3
1.2. Fuentes de energía alternas	3
1.2.1. Solar.....	4
1.2.2. Eólica	4
1.2.3. Geotérmica.....	5
1.2.4. Hidráulica	6
1.2.5. Nuclear	7
1.2.6. Biomasa	7
1.2.7. Hidrógeno.....	8
1.2.7-1. Producción de Hidrógeno	10
1.2.7-2. Formas de producción de hidrógeno.....	10
1.2.7-3. Electrólisis del agua	11
1.2.7-4. Gasificación de biomasa	11
1.2.7-5. Biofotólisis.....	12
1.2.7-6. Descomposición a altas temperaturas	12
1.2.7-7. Fotólisis	12
1.2.7-8. Fotocatálisis.....	13
CAPITULO II. ANTECEDENTES	15
2.1. Características de la fotocatálisis	15
2.2. Resultados obtenidos por diversos grupos de investigación	19
2.3. Resultados en los grupos de investigación CREC-CANADA y UAZ-MÉXICO.....	21
2.4. Equipos para análisis de muestras.....	23
2.4.1. Cromatografía de gases y de líquidos	23
CAPITULO III. OBJETIVOS E HIPÓTESIS	25
3.1. Objetivo general de la tesis	25

3.2. Objetivos particulares de la tesis.....	25
3.3. Hipótesis de la Tesis	25
CAPITULO IV. METODOLOGÍA	26
4.1. Etapas de la preparación del catalizador sol-gel.....	26
4.2. Síntesis de titania por sol-gel.....	28
4.3. Síntesis de catalizadores con un solo metal: 1%Pd, 1%Au y 1%Ni por sol-gel.	29
4.4. Síntesis de catalizadores con dos metales: 1%Au-1%Pd y 1%Au-1%Ni por sol-gel.....	31
4.5. Síntesis de catalizadores: 1%Pd, 1%Au, 1%Ni, 1%Au-1%Pd y 1%Au-1%Ni por deposición-precipitación.	31
4.6. Caracterización de catalizadores	32
4.7. Descripción y operación del reactor Photo CREC Water II – Modificado.....	39
4.8. Experimentos realizados en el reactor Photo CREC Water II – Modificado.	41
4.9. Análisis de las muestras y construcción de curvas de calibración.	43
4.9.1. Análisis de las muestras en el cromatógrafo de gases.....	44
4.9.1-1. Construcción de curvas de calibración de H ₂ , CO, CO ₂ y CH ₄	45
4.9.2. Análisis de las muestras en el cromatógrafo de líquidos de alta resolución.....	48
4.9.2-1. Construcción de la curva de calibración de Fenol en el HPLC.....	49
4.9.3. Análisis de las muestras en el TOC.	50
4.9.4. Análisis de las muestras en el UV-Vis.	51
4.9.4-1. Construcción de la curva de calibración de Fenol en el UV-Vis.	51
CAPITULO V. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	53
5.1. Perfil axial de irradiación de la lámpara UV.....	53
5.2. Catalizadores sintetizados	54
5.3. Caracterización de catalizadores antes de reacción.	57
5.3.1. Reflectancia Difusa.	57
5.3.2. Espectrofotometría de infrarrojo (IR).	59
5.3.3. Difracción de rayos X (XRD).	61
5.2.4. Determinación de sitios ácidos y básicos por descomposición de isopropanol.....	62
5.4. Cromatogramas de la producción de hidrógeno	64
5.3. Producción de Hidrógeno	65
5.3.1. Resultados obtenidos con los catalizadores DP25 y Ti s-g.	66
5.3.2. Resultados obtenidos con los catalizadores con metales	66
5.3.3. Comparación de todas las producciones de hidrógeno	67

5.4. Caracterización de catalizadores después de reacción.....	69
5.4.1. Reflectancia Difusa	70
5.5. Estabilidad del catalizador 1Pd s-g.	72
5.6. Cuantificación de CO, CO ₂ y CH ₄	72
5.7. Resultados utilizando fenol como agente de sacrificio y luz UV.	75
5.8. Reacciones con luz UV y visible.	76
CÁPITULO VI. CONCLUSIONES	79
CÁPITULO VII. PERSPECTIVAS	81
CAPITULO VIII. REFERENCIAS.....	82

Lista de Figuras

Figura 1. Potencial eólico en México [6].	5
Figura 2. Escenario mundial de producción de energía eléctrica a partir de los recursos geotérmicos [6].	6
Figura 3. Materias primas y procesos para la producción de hidrógeno [9].	10
Figura 4. Representación esquemática del proceso de electrolisis [6].	11
Figura 5. Esquema del mecanismo fundamental de la separación del agua por fotocátalisis [12].	15
Figura 6. Representación esquemática de un cromatógrafo de gases	23
Figura 7. Representación esquemática de un cromatógrafo de líquidos.	24
Figura 8. Suspensión de un alcóxido en alcohol.	27
Figura 9. Fases líquida y sólida presentes en el sol-gel.	27
Figura 10. Isopropanol con agitación constante y en atmósfera de nitrógeno.	28
Figura 11. Esquema de las rampas de temperatura en el secado y calcinación del catalizador.	29
Figura 12. Agilent Technologies Cary Series UV-Vis-NIR Spectrophotometer.	33
Figura 13. Muestra siendo colocada en el portamuestra.	33
Figura 14. Perfil de señal del espectrofotómetro UV-Vis con reflectancia difusa del catalizador DP25.	34
Figura 15. Determinación gráfica de la energía de banda prohibida para el DP25.	35
Figura 16. Haz de rayos X difractado por los electrones de los átomos superficiales del material.	36
Figura 17. Esquema representativo del ángulo 2θ .	36
Figura 18. Difractómetro de rayos X D8 Advance Bruker.	36
Figura 19. Espectrofotómetro de Infrarrojo Spectrum 3 MIR/NIR/FIR Spectrometer.	37
Figura 20. Rutas de descomposición de isopropanol.	37
Figura 21. Reactor para la reacción de descomposición de isopropanol. a) Estructura donde se encuentra el reactor tubular. b) Esquema y secuencia de llenado del reactor.	38
Figura 22. PerkinElmer Clarus 690 GC.	38
Figura 23. Sistema de reacción para la descomposición de isopropanol.	39
Figura 24. Diagrama esquemático del reactor Photo CREC Water II - Modificado	40
Figura 25. Tanque del reactor con 6.5 litros de agua desionizada.	41
Figura 26. Mezcla de agua desionizada, catalizador y etanol.	42
Figura 27. Un gramo de catalizador Ti s-g usado en los experimentos.	42
Figura 28. Potenciómetro usado en los experimentos.	43
Figura 29. Cromatógrafo de gases Agilent Technologies 7820A.	44
Figura 30. Inyección de una muestra.	44
Figura 31. Curva de calibración de H_2 .	46
Figura 32. Curva de Calibración del CO con el GC.	46
Figura 33. Curva de Calibración del CO_2 con el GC.	47
Figura 34. Curva de Calibración del CH_4 con el GC.	47
Figura 35. Detector UV-Vis Waters 2487 acoplado al HPLC Waters 1525 con una columna C8 instalada.	49
Figura 36. Curva de calibración de fenol en el HPLC.	50
Figura 37. TOC- V_{CSN} Shimadzu.	50
Figura 38. Espectrofotómetro UV-Vis Thermo Scientific Evolution 60S.	51

Figura 39. Curva de calibración para fenol en el UV-Vis.....	52
Figura 40. Perfil axial de irradiación de la lámpara.	54
Figura 41. Ti s-g.	54
Figura 42. TiO ₂ DP25.	54
Figura 43. 1Pd s-g.	55
Figura 44. 1Ni s-g.	55
Figura 45. 1Au s-g.	55
Figura 46. 1Au-1Ni s-g.	55
Figura 47. 1Au-1Pd s-g.	56
Figura 48. 1Au-1Pd d-p.	56
Figura 49. 1Au-1Ni d-p.	56
Figura 50. 1Au d-p.	56
Figura 51. 1Ni d-p.	56
Figura 52. 1Pd d-p.	56
Figura 53. Espectros de Reflectancia Difusa UV-Vis de los catalizadores sintetizados por sol-gel. .	57
Figura 54. Espectros de Reflectancia difusa UV-Vis de los catalizadores sintetizados por deposición-precipitación.	58
Figura 55. Espectros IR de los catalizadores sin metal.	59
Figura 56. Espectros IR de los catalizadores con metales sintetizados por sol-gel.	60
Figura 57. Espectros IR obtenidos de los catalizadores sintetizados por deposición-precipitación.	61
Figura 58. Difractogramas de rayos X de catalizadores sintetizados por sol-gel.	61
Figura 59. Estimación de la energía de activación.....	63
Figura 60. Cromatograma de los tiempos de detección de hidrógeno, usando 0.1ml de muestra de hidrógeno.	65
Figura 61. Perfiles de hidrógeno, utilizando el catalizador comercial TiO ₂ P25 y TiO ₂ sol-gel.	66
Figura 62. Perfiles de hidrógeno utilizando catalizadores con 1% wt de Au, Ni, Pd y parejas de Au- Ni y Au-Pd, soportados en TiO ₂	67
Figura 63. Perfiles de hidrógeno de todos los catalizadores sintetizados.	68
Figura 64. Comparación de la apariencia del catalizador 1Pd s-g, antes y después de 6 horas de reacción.	69
Figura 65. Comparación de la apariencia del catalizador 1Au-1Ni s-g, antes y después de 6 horas de reacción.	69
Figura 66. Espectros de reflectancia de los catalizadores recuperados.	70
Figura 67. comparación de los espectros antes y después de reacción con el 1Pd s-g como ejemplo.	71
Figura 68. Perfiles de concentración de H ₂ reusando el catalizador 1Pd s-g en experimentos sucesivos a las mismas condiciones.	72
Figura 69. Perfiles de concentración de CO, CO ₂ , CH ₄ y H ₂ de los experimentos con el catalizador Ti s-g y etanol como agente de sacrificio.	73
Figura 70. Perfiles de concentración de CO, CO ₂ , CH ₄ y H ₂ de experimentos con el catalizador 1Au- 1Ni s-g.	73
Figura 71. Perfiles de concentración de CO, CO ₂ , CH ₄ y H ₂ con el catalizador 1Pd s-g.	74

Figura 72. Perfiles de ppm de carbono en la fase líquida utilizando fenol como agente de sacrificio, obtenidos con HPLC, TOC y UV-Vis (270nm).	75
Figura 73. Perfil de concentraciones de H_2 con luz UV y UV-Vis con el catalizador Ti s-g.....	76
Figura 74. Perfiles de concentraciones de H_2 con luz UV y UV-Vis con el catalizador 1Pd s-g.....	77
Figura 75. Perfiles de concentraciones de H_2 con luz UV y UV-Vis con el catalizador 1Au d-p.....	77

Lista de Tablas

Tabla 1. Ventajas, desventajas y observaciones de las energías alternas.	9
Tabla 2. Energías de banda prohibida y longitud de onda de la radiación requerida para la excitación de varios semiconductores [7].	17
Tabla 3. Cantidad de sal precursora para el dopado de 1% de cada metal en la síntesis del catalizador.	30
Tabla 4. Lista de los catalizadores que se van a usar en esta tesis.	32
Tabla 5. Técnicas de caracterización de catalizadores que se van a utilizar en este trabajo de tesis.	32
Tabla 6. Tiempos de retención de los productos de la descomposición de isopropanol usando el GC.	39
Tabla 7. Agentes de sacrificio.	42
Tabla 8. Energía de banda prohibida y longitud de onda para activar cada catalizador.	59
Tabla 9. Ln de las velocidades de reacción y 1/T para graficar y obtener la energía de activación aparente.	63
Tabla 10. Energías de activación de la reacción de isopropanol con diferentes catalizadores.	64
Tabla 11. Valores de basicidad y acidez determinados con la reacción de isopropanol de los catalizadores.	64
Tabla 12. Producciones de H ₂	68
Tabla 13. Energías de banda prohibida antes y después de reacción.	71
Tabla 14. Comparación de concentraciones en $\mu\text{mol/mL}$ de H ₂ , CO, CO ₂ y CH ₄ a las 6h de reacción.	74
Tabla 15. Concentraciones de hidrógeno ($\mu\text{mol/mL}$) obtenidas con diferentes catalizadores e irradiación UV y UV-Vis.	78

Nomenclatura

Ti s-g	Dióxido de titanio sintetizado por sol-gel
DP25	Dióxido de titanio comercial Degussa P25
1Pd s-g	Dióxido de titanio dopado con paladio por sol-gel
1Ni s-g	Dióxido de titanio dopado con níquel por sol-gel
1Au s-g	Dióxido de titanio dopado con oro por sol-gel
1Pd-1Au s-g	Dióxido de titanio dopado con paladio y oro por sol-gel
1Ni-1Au s-g	Dióxido de titanio dopado con níquel y oro por sol-gel
1Pd d-p	Dióxido de titanio con paladio depositado
1Ni d-p	Dióxido de titanio con níquel depositado
1Au d-p	Dióxido de titanio con oro depositado
1Pd-1Au d-p	Dióxido de titanio dopado con paladio y oro depositado
1Ni-1Au d-p	Dióxido de titanio dopado con níquel y oro depositado
UV	Ultra violeta
Vis	Visible
XRD	Difracción de rayos X
XPS	Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X
IR	Infrarrojo
e ⁻	Electrón
h ⁺	Hueco
H ₂	Hidrógeno
H [•]	Radical hidronio
OH [•]	Radical hidroxilo
λ	Longitud de onda (nm)
CO	Monóxido de carbono
CO ₂	Dióxido de carbono
CH ₄	Metano
EG	Energía de Banda Prohibida

RESUMEN

En esta tesis se reporta la producción de hidrógeno usando el reactor Photo CREC Water II – Modificado, con 10 diferentes catalizadores de TiO_2 dopados con el método sol-gel (s-g) y/o impregnados por deposición-precipitación (d-p), con los metales: Au, Pd, Ni; y parejas de metales: Au-Pd y Au-Ni; con porcentaje en peso de 1% por metal y como agentes de sacrificio 2% de etanol en volumen o 20 ppm de carbono en fenol.

Se encontró que la presencia de los metales, modifica la energía de banda prohibida, desde 3.2 hasta 2.58 eV, pero no cambia la fase del soporte, que en todos los casos fue anatasa. Se demostró que el Au depositado en la superficie tiene mejor desempeño que el dopado.

El reactor Photo CREC Water II Modificado, que trabaja con una lámpara UV, se modificó instalando 2 lámparas de luz visible para tener capacidad de realizar experimentos con un tipo de luz o con ambas simultáneamente. Se encontró que la luz visible tuvo mayor efecto en los catalizadores con oro.

Las producciones de hidrógeno de mayor a menor fueron en el siguiente orden: 1Pd s-g > 1Au-1Pd s-g > 1Au-1Pd d-p > Ti s-g > 1Au-1Ni s-g > DP25 > 1Au d-p > 1Au-1Ni d-p > 1Ni s-g > 1Au s-g, obteniéndose en el mejor de los casos, para 1Pd s-g 0.813 $\mu\text{mol/ml}$, y aunque es difícil la comparación, este valor supera relativamente al reportado por otro autor quien obtuvo 1.0 $\mu\text{mol/ml}$, pero usando 2% en peso de Pd y no 1% como en la presente tesis. Se considera que el catalizador 1 Pd s-g tiene la mayor actividad fotocatalítica debido a que disminuye la energía de activación, tiene mayor número de sitios ácidos.

Se considera que el trabajo realizado en esta tesis es un avance muy significativo, dado que se ha realizado un estudio con diferentes catalizadores, diferentes fuentes de luz y continuando con esta investigación, eventualmente se podrán diseñar reactores fotocatalíticos que operen con luz visible.

ABSTRACT

In this thesis, the hydrogen production is reported, using the Modified Photo CREC Water II Reactor, with different 10 catalysts of TiO_2 doped with the sol-gel method (s-g) and/or impregnated by deposition-precipitation (d-p), with the metals: Au, Pd, Ni; and couples of metals: Au-Pd and Au-Ni; with weight percentage of 1% for metal and as scavenger 2% in volume of ethanol or 20ppm of carbon in phenol.

It was found that the presence of metals, modify the band gap, since 3.2 to 2.85 eV, but the support phase does not change, that in all the cases was anatase. It was demonstrated that deposited Au on surface has better development than the doped one.

The Modified Photo CREC Water II reactor, working with a UV lamp, was modified installing 2 visible light lamps to be able of performing experiments with one type of light or with both simultaneously. The result was that visible light had bigger effect on the catalyst with gold.

The hydrogen productions from highest to lowest were in the following order: 1Pd s-g > 1Au-1Pd s-g > 1Au-1Pd d-p > Ti s-g > 1Au-1Ni s-g > DP25 > 1Au d-p > 1Au-1Ni d-p > 1Ni s-g > 1Au s-g, obtaining in the best of cases, for 1Pd s-g 0.813 $\mu\text{mol/ml}$, and although comparison is difficult, this value is relatively higher than that reported by another author who obtained 1.0 $\mu\text{mol/ml}$, but using 2% by weight of Pd and not 1% as in this thesis. Catalyst 1Pd s-g is considered to have the highest photocatalytic activity because it decreases the band gap and has a greater number of acid sites.

It is considered that the work carried out in this thesis is a very significant advance, given that a study has been done with different catalysts, different light sources and, continuing with this research, it will eventually be possible to design photocatalytic reactors that operate with visible light.

CAPITULO I. INTRODUCCIÓN

1.1. Crisis energética

En la actualidad, comienza una crisis energética debido a que los combustibles fósiles están próximos a agotarse, los cuales son la principal fuente de energía mundial. La producción de petróleo se cuantificó en el año 2012 en 84 millones de barriles de 159 L al día, constituyendo el 40% del consumo energético [1].

La demanda mundial de energía sigue aumentando debido al crecimiento demográfico y la expansión económica [2]. En lo que va del siglo, se ha observado un incremento anual acelerado en su consumo a escala mundial, siendo EUA el mayor consumidor al haber incrementado su uso en un 20% en las últimas cuatro décadas [1].

En todo el mundo el consumo de energía alcanzó 15×10^{12} Watts en 2010 y se espera que pueda duplicarse para el año 2050. En consecuencia, su escasez global y el daño ambiental causado por la combustión de hidrocarburos fósiles serán enormes desafíos que enfrentará la civilización en las próximas cinco décadas [2]. Por ello que se requiere la investigación y el desarrollo de las energías renovables y limpias, para reducir la dependencia con respecto a los combustibles fósiles.

Las energías renovables o alternas, son aquellas que no dependen del uso de combustibles fósiles, por tanto, no emiten gases contaminantes y se espera que sean la solución como fuentes de producción limpia de energía [3].

1.2. Fuentes de energía alternas

Son aquellas fuentes de energía que no se agotan, entre ellas se tienen las siguientes:

- Solar
- Eólica
- Geotérmica
- Hidráulica
- Nuclear
- Biomasa
- Hidrógeno

A continuación, se describen brevemente estas energías.

1.2.1. Solar

La energía solar es generada por el sol y es aprovechada a través de celdas fotovoltaicas, para producir energía eléctrica, calentadores solares para generar energía calorífica y calentar el agua de uso cotidiano, etc.

El mayor obstáculo para su uso en gran escala, es el alto costo de inversión inicial [4], adicionalmente la irradiación solar es muy irregular de un punto del planeta a otro y solo se podría aprovechar en donde exista suficiente irradiación solar.

1.2.2. Eólica

Es la energía obtenida del viento que mueve las aspas de un aerogenerador, y los más comunes alrededor del mundo son aquellos con 3 aspas ya que son los más estables y eficientes a una velocidad de 13 a 14 metros por segundo. Las aspas giran y a su vez producen energía eléctrica aprovechando la energía cinética del viento con un generador que tienen en su interior.

A pesar de que existe un amplio consenso en nuestra sociedad sobre el alto grado de compatibilidad entre las instalaciones eólicas y el respeto por el medio ambiente, es preciso reconocer que la instalación concreta de un parque eólico puede producir impactos ambientales negativos, que dependerán fundamentalmente de la ubicación elegida. Los efectos sobre el paisaje, sobre la avifauna y el ruido, suelen ser negativos y generalmente se citan como inconvenientes medioambientales de los parques eólicos [5].

Adicionalmente, las corrientes de aire son muy irregulares de un punto del planeta a otro y solo se puede aprovechar donde existan suficientes corrientes. Para el caso de México en la Figura 1 se presentan las regiones potenciales y donde ya se encuentran instalados parques eólicos.



Figura 1. Potencial eólico en México [6].

Como se puede apreciar México aún carece de tecnología suficiente para aprovechar la energía eólica, ya que existen pocas instalaciones y los 10.5 GW que generan son pocos comparados con los 45 GW producidos por China que es mayor productor de energía eólica, seguido por EUA con 43 GW.

1.2.3. Geotérmica

Es la energía que se produce a partir del calor interno de la Tierra y que se ha concentrado en el subsuelo en lugares conocidos como reservorios geotermales. Se puede aprovechar directamente para calefacción en hogares, o indirectamente en la producción de electricidad, ya que, bajo las tecnologías actuales desarrolladas ha sido reservada en principio, a los sistemas hidrotermales convectivos o reservorios de alta temperatura, razón por la cual se ha explotado sólo una fracción muy pequeña (~10%) de la inmensa cantidad de energía disponible en la Tierra [4].

Esto se debe básicamente a la limitada existencia de estos sistemas en el planeta debido a sus condiciones restrictivas, a saber, zonas geológicas con propiedades adecuadas, profundidades accesibles y, sobre todo, una disponibilidad de fluidos con temperaturas relativamente altas (>200°C) y una recarga natural de estos reservorios [4].

En la Figura 2 se presenta la capacidad instalada en varios países.

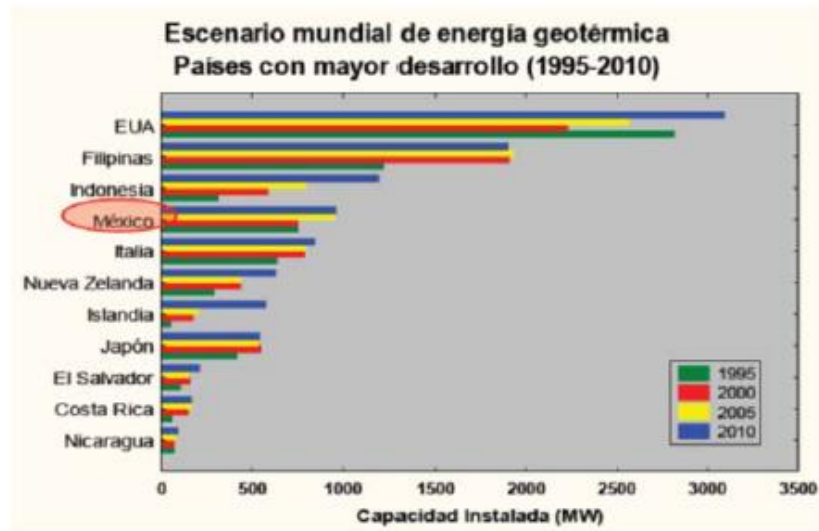


Figura 2. Escenario mundial de producción de energía eléctrica a partir de los recursos geotérmicos [6].

En el caso de México, el aprovechamiento de la energía geotérmica ha permitido ubicarlo como el cuarto productor de electricidad empleando esta tecnología a nivel mundial, desafortunadamente el potencial de esta fuente de energía no depende de la infraestructura o el personal capacitado, sino más bien de características propias del planeta [6].

1.2.4. Hidráulica

Es la energía potencial que se aprovecha del agua, por ejemplo, de una presa. Un flujo de agua pasa por turbinas que giran y al igual que la eólica generan energía eléctrica debido a este movimiento.

A la fecha, esta tecnología se encuentra muy desarrollada en todo el mundo, aunque debido a que este tipo de instalaciones se diseñan en función de las necesidades a satisfacer y de las condiciones del sitio, sólo es factible estandarizar determinadas partes, debiéndose construir y manufacturar el resto según sean los requerimientos de cada proyecto.

En México, a pesar de la amplia aplicación de la energía hidráulica, aún no se conoce el 100% de su potencial real, hasta la fecha solamente se han desarrollado 80 MW y en construcción existen 104 MW. Por otro lado, el recurso se encuentra distribuido de manera no uniforme en el territorio, dado que se concentra en el sureste y pacífico norte. Es prácticamente escaso en el centro y norte del país por ser zonas semidesérticas o desérticas [4].

1.2.5. Nuclear

Esta energía se obtiene de las reacciones de fusión o fisión nuclear. En la fusión dos núcleos atómicos muy ligeros se unen (se fusionan) y en la fisión un núcleo atómico muy pesado es dividido (fisionado) cuando reacciona con un neutrón de cierta energía. En ambos procesos la masa de los reactivos es superior a la de los productos por lo que se libera una gran cantidad de energía.

Hasta ahora sólo la fisión ha sido desarrollada a nivel comercial, esencialmente para la generación de electricidad, aunque también es factible utilizarla en forma de energía mecánica (por ejemplo, en aplicaciones de propulsión) o en forma de energía térmica (en procesos que requieren de calor como en desalación de agua y producción de hidrógeno).

La principal característica de este tipo de energía es su alta densidad energética, es decir, la cantidad de energía por unidad de masa del material utilizado es muy superior al de cualquier otro tipo de fuente de energía ya sea fósil o renovable. Su otra característica sumamente destacable es que no produce gases de efecto invernadero. Para poder realizar las reacciones de fisión y aprovechar la energía liberada se utiliza un reactor nuclear, en el que se logra mantener una reacción de fisión en cadena de manera controlada y se extrae la energía en forma útil.

La otra forma de aprovechar la energía nuclear es la fusión nuclear, que consiste en unir núcleos ligeros, de modo que la suma de las masas de los núcleos resultantes es menor que la de los originales. En el Sol y las estrellas, por ejemplo, se realiza este proceso, generando helio y otros elementos, partiendo de hidrógeno como combustible primario. De esta forma se producen calor, luz y otras radiaciones. La diferencia de masa se libera como energía, la cual varía en función del tipo de núcleos utilizados. La fusión sólo pueda darse en condiciones de temperatura y densidad muy elevadas, que permitan vencer la fuerza de repulsión entre los núcleos. Se presenta cuando los compuestos se encuentran en estado de plasma, es decir, cuando los electrones se han “separado” del núcleo. El conocimiento y el manejo del plasma es uno de los principales desafíos de la fusión nuclear [4].

1.2.6. Biomasa

Se pueden obtener materiales combustibles a partir de la biomasa por los mecanismos de pirólisis o gasificación, con el objetivo de producir principalmente gas de síntesis con principal interés en el hidrógeno contenido. De esta forma se pretenden resolver dos problemas: eliminar del medio ambiente la biomasa que normalmente es basura y aprovecharla para generar energía.

Trabajar con la biomasa ofrece grandes desafíos pues es necesario conocer las reacciones químicas que ocurren y la eficiencia del reactor químico. Adicionalmente es necesario reducir al mínimo la formación de alquitranes que son hidrocarburos no deseados y que normalmente obstruyen el equipo.

El uso de la biomasa tiene importantes ventajas que la hacen sumamente atractiva para ser usada como combustible y tiene varias repercusiones en cuestiones ambientales, ya que a diferencia de los combustibles fósiles la cantidad de gases generados es menor. Otra ventaja, es que es la única fuente energética capaz de competir con el petróleo en su mercado, a saber, el de los combustibles líquidos para el sector transporte [4].

1.2.7. Hidrógeno

El hidrógeno se considera un vector energético ya que es capaz de almacenar energía y va a participar en la generación de electricidad cuando se le usa como reactivo en las celdas de combustible. Puede ser obtenido por diferentes vías entre otras las reacciones de los combustibles fósiles. También puede ser obtenido por reacciones electroquímicas [3],[7], [8].

La producción de hidrógeno a través de la disociación del agua usando fotocátalisis heterogénea se ha estudiado desde hace varios años, y representa una firme promesa tecnológica cuya implementación requiere de variables y condicionantes como es el uso de un catalizador, el reactor adecuado y luz solar, visible o UV [3],[7],[8].

Ya que el hidrógeno no existe libre en la naturaleza, su obtención al igual que el petróleo y los productos refinados de éste (e.j. gasolinas, GLP, etc.), requiere inversión de recursos. Su elevado contenido energético por unidad de masa (120 MJ/Kg, el más alto de los combustibles conocidos) lo hacen muy atractivo. Adicionalmente, su uso para generación de electricidad en dispositivos de conversión de energía como las celdas de combustible, permiten un mejor aprovechamiento del contenido energético, debido a la alta eficiencia de conversión (40%-75% según el tipo de celda) [4].

Adicionalmente, la forma más práctica es utilizar al hidrógeno como combustible para producir electricidad, ya que las emisiones son exclusivamente vapor de agua, un subproducto susceptible de aprovecharse para incrementar aún más la eficiencia de su uso.

Por todo lo anterior, el hidrógeno, así como su alta compatibilidad con energías e insumos renovables, es hoy en día un candidato muy atractivo para sistemas energéticos eficientes, limpios y sustentables [4].

En la Tabla 1, se muestran algunas ventajas y desventajas de las energías alternas.

Tabla 1. Ventajas, desventajas y observaciones de las energías alternas.

Tipo de Energía	Ventajas	Desventajas	Observaciones
Solar	Se puede explotar de una forma favorable en las regiones donde hay buena irradiación solar.	No en todas las regiones del planeta existe la misma irradiación solar.	Es una energía limpia y buena, que por desgracia depende de las regiones y cuestiones climatológicas.
Eólica	En las regiones con muy buen viento, es bueno utilizarla, ya que será eficaz.	No en todas las regiones del planeta existen las condiciones favorables para utilizarla.	Es una alternativa buena para utilizar, pero solo se puede instalar en regiones muy específicas del planeta.
Geotérmica	Es una buena energía limpia, ya que aprovechamos el mismo calor interno del planeta.	Existencia limitada de lugares en el planeta, en los cuales se puede obtener.	Es una buena energía alterna, pero solo en muy zonas se puede aprovechar.
Hidráulica	Es una buena opción como energía alterna, ya que en los lugares donde se puede instalar, tiene gran eficiencia.	Este tipo de instalaciones se diseñan en función de las condiciones del sitio, sólo es factible en determinadas partes.	Es una energía limpia con mucho desarrollo, pero desafortunadamente, depende de la zona para poder instalarse.
Nuclear	Brinda mucha energía con poca masa de material radiactivo. Se deben usar condiciones subcríticas.	En caso de accidente, los resultados de este son de gran magnitud.	Hay pocas centrales nucleares en el planeta.
Biomasa	Es la única fuente energética capaz de competir con el petróleo en su mercado. Existen mucho residuos de biomasa en el planeta.	Genera la controversia de usar los terrenos para cultivos energéticos o alimenticios.	Es una opción que minimiza la emisión de gases, pero no la detiene.
Hidrógeno	Es el material considerado como un vector energético y un alto contenido energético.	En la actualidad, la mayor parte de hidrógeno se obtiene de combustibles fósiles.	Es necesario implementar tecnologías nuevas y limpias para su obtención.

A pesar de que todas las energías mencionadas tienen ventajas y desventajas, en este seminario y finalmente en esta tesis, se estudiará la producción de hidrogeno debido a su alto contenido energético, su combustión limpia que no genera contaminación y su uso potencial para producir eventualmente electricidad en celdas de combustible.

1.2.7-1. Producción de Hidrógeno

El hidrógeno se puede producir de diversas formas y materias primas. Existen procesos químicos, biológicos, electrolíticos, fotolíticos y termoquímicos [3], [9]. La Figura 3 presenta algunas de las materias primas y tecnologías para producir hidrógeno.



Figura 3. Materias primas y procesos para la producción de hidrógeno [9].

1.2.7-2. Formas de producción de hidrógeno

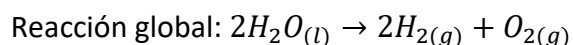
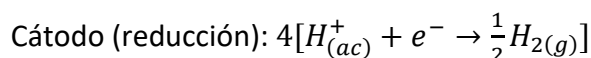
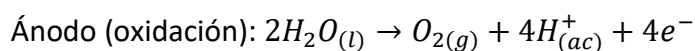
El desarrollo de nuevas tecnologías para energías renovables y sobre todo limpias, que no utilicen combustibles fósiles es un gran reto tecnológico. Una de las opciones más atractivas, es la utilización a gran escala de hidrógeno como transportador de energía renovable. Sin embargo, la producción industrial de hidrógeno actualmente es generada

por enormes cantidades de combustibles fósiles (gas natural), resultando en una alta cantidad de emisiones de CO₂ [6].

1.2.7-3. Electrólisis del agua

En la electrolisis se utiliza la energía eléctrica para inducir una reacción química [9]. Este proceso se lleva a cabo en un dispositivo que se conoce como celda electrocatalítica. En el caso del electrólisis del agua la celda está formada por un par de electrodos de un metal inerte, como el platino, sumergidos en agua [6].

Se tiene una reacción global que tiene las siguientes reacciones de semicelda:



Dicho proceso se representa en la Figura 4.

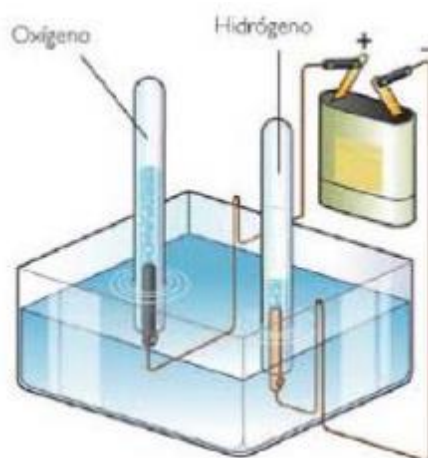


Figura 4. Representación esquemática del proceso de electrólisis [6].

1.2.7-4. Gasificación de biomasa

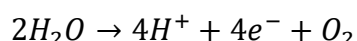
Actualmente, la mayoría del hidrógeno se produce por reformación del gas natural (83%) o nafta (13%). Sólo 4% se obtiene por gasificación de residuos de biomasa. Sin embargo, aunque la inversión de capital para una planta gasificadora es considerablemente más alta que una de reformación con gas natural, la gasificación de residuos puede ser ventajosa,

particularmente donde el gas natural u otros hidrocarburos ligeros no están disponibles o son caros [10].

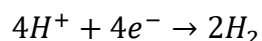
1.2.7-5. Biofotólisis

La producción fotobiológica de hidrógeno está basada en dos pasos: la fotosíntesis y la producción de hidrógeno catalizada por hidrogenasa [9]. Está dada por las siguientes reacciones químicas:

Fotosíntesis:



Producción de hidrógeno:



1.2.7-6. Descomposición a altas temperaturas

La disociación del agua a altas temperaturas se lleva a cabo a 300 °C. Donde 10 % del agua es descompuesta y el 90 % restante puede ser reciclado [9].

El principal problema técnico para este tipo de procesos de alta temperatura se encuentra en el desarrollo de materiales que resistan la corrosión con las altas temperaturas, de membranas y procesos de separación, intercambiadores de calor y medios de almacenamiento de calor [9].

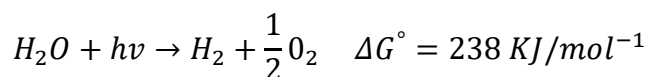
1.2.7-7. Fotólisis

La fotólisis es una alternativa que involucra capturar la energía disponible en la luz solar y convertirla en un combustible valioso y estratégico como es el hidrógeno disociando el agua. La fotólisis proporciona una manera de imitar la fotosíntesis empleando un material semiconductor para absorber y utilizar la energía solar [9]. En este caso las reacciones químicas ocurren sin catalizador.

1.2.7-8. Fotocatálisis

La palabra "fotocatálisis" tiene un origen griego y se compone de dos partes: el prefijo "Foto" (phos: luz) y la palabra "catálisis" (katálysis: descomposición por completo). Sin embargo, una definición científica adecuada es "un cambio en la velocidad de una reacción química o su inicio bajo la acción de la radiación de luz (ultravioleta, visible o infrarroja) en presencia de una sustancia o semiconductor (el fotocatalizador) que absorbe la luz continuamente con interacciones y regeneración de electrones/hueco durante una activación fotoquímica". Por otra parte, la definición de la fotocatálisis también incluye las transformaciones fotoquímicas de reactivos en el sistema [7], [11].

En estos sistemas, la energía de la luz se convierte en energía química, provocando el incremento en la energía libre de Gibbs según la siguiente reacción:



Esta reacción es precisamente lo que ocurre en las plantas durante el proceso de fotosíntesis [6].

La fotocatálisis como parte de la catálisis es un área de la química que impacta en muchas reacciones con aplicaciones interesantes. Estos tipos de reacciones encuentran aplicaciones en el campo de purificación o tratamientos de agua y aire. La fotocatálisis es parte de los procesos de oxidación avanzada [9] (luz ultravioleta, ozono, combinación de ambos, procesos Fenton, etc), tecnologías que han sido muy estudiadas en las últimas décadas.

Fotocatálisis homogénea: La existencia de reactivos y fotocatalizadores en la misma fase es definida como fotocatálisis homogénea. Dentro del desarrollo de este tipo de reacciones, se encuentran las degradaciones fotoquímicas usando foto descomposición de peróxido de hidrógeno (H_2O_2/UV), fotólisis con ozono (O_3/UV), óxidos de metales de transición y sistemas Foto-Fenton (Fe^+ y Fe^+/H_2O_2) [9] entre otros.

Fotocatálisis heterogénea: La presencia de un fotocatalizador en una fase diferente de los reactivos es definida como fotocatálisis heterogénea [9], la cual es una técnica basada en la excitación de un semiconductor cuando éste es irradiado con luz de energía suficiente para promover un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción. De esta manera se genera un par de cargas eléctricas: el electrón (e^-) y el hueco (h^+). Los pares de carga pueden migrar a la superficie del material y en este lugar iniciar las reacciones redox [3].

El par de cargas generado, el electrón es un agente reductor que permite la conversión de un ión inorgánico positivo a un metal, mientras que, el hueco positivo es un sitio de oxidación donde un ión negativo o compuesto orgánico se degrada hasta eventualmente convertirse en CO_2 y agua.

Para evitar la recombinación de estas cargas es necesario disponer de un depósito (metal noble) para los electrones en el semiconductor que eventualmente reaccionarán con los protones (H^+) presentes en el agua para producir el radical libre de hidrogeno ($H\bullet$) y, finalmente, dos radicales libres formarán una molécula de hidrógeno H_2 [3].

El hidrógeno es una atractiva promesa tecnológica. Actualmente uno de los principales problemas es que 95% de hidrógeno se produce a partir de combustibles fósiles y el 5% restante es a través de fuente de energía alterna [3].

De esta forma y una vez presentados y descritos los diferentes procesos para producir hidrógeno, resulta evidente que la disociación del agua por fotocátalisis heterogénea, es un método con gran potencial, que además es amigable con el medio ambiente y esta tecnología es la usada en esta tesis.

CAPITULO II. ANTECEDENTES

2.1. Características de la fotocatálisis

La fotocatálisis heterogénea se ha convertido en una de las tecnologías más estudiadas en las últimas décadas, pertenece a los Procesos de Oxidación Avanzada (AOP por sus siglas en ingles). En los últimos años su estudio se ha ampliado, debido a su uso potencial en problemas ambientales, generación de energía y síntesis orgánicas. En la Figura 5 se muestra un esquema del proceso de fotocatálisis heterogénea para la producción de hidrogeno, usando únicamente TiO_2 .

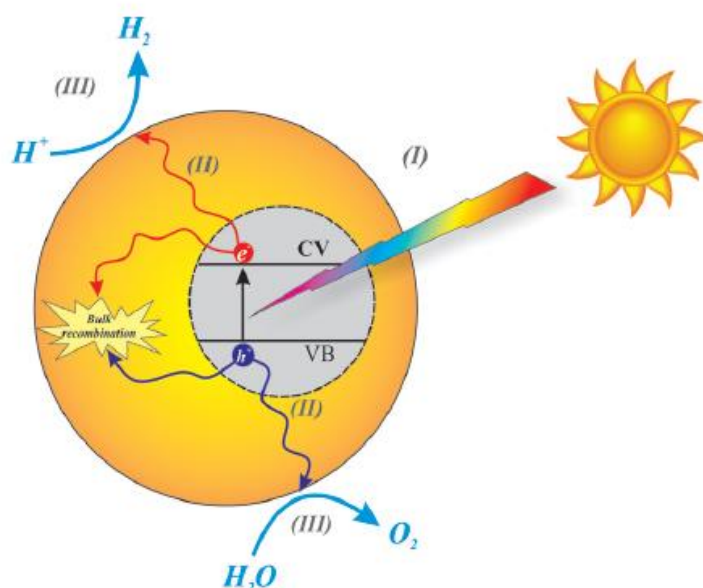


Figura 5. Esquema del mecanismo fundamental de la separación del agua por fotocatálisis [12].

La idea global para producir H_2 disociando el agua, es irradiar a un material semiconductor con luz con suficiente energía, tal que, los electrones producidos van a reaccionar con los protones resultantes de la disociación natural del agua por el pH, o bien, por la reacción de la disociación del agua sobre la superficie del semiconductor, generándose un radical libre $\bullet\text{H}$ y eventualmente la molécula H_2 . Por otra parte, y para establecer un equilibrio de cargas, el ión OH^- reaccionará con el hueco positivo para transferirle su electrón y producir un radical libre $\bullet\text{OH}$, el cual atacará a un agente de sacrificio para evitar la recombinación de cargas.

La fotocatálisis heterogénea puede llevarse a cabo en diversos medios: en fase gaseosa, en fase líquida con compuestos orgánicos puros o en solución acuosa. Para la catálisis

heterogénea clásica, el proceso global puede ser desglosado en cinco pasos independientes [9]:

1. La transferencia de los reactivos del seno del fluido hacia la superficie del catalizador.
2. La adsorción de por lo menos uno de los reactivos.
3. Generación del par de cargas electrón/hueco por los fotones adsorbidos.
4. Reacción en la fase adsorbida.
5. Desorción de los productos.
6. Remoción de los productos de la región de interfase catalizador-fluido.

La reacción fotocatalítica ocurre en la fase adsorbida (paso No. 3). La única diferencia con la catálisis convencional es el modo de activación del catalizador, en el cual, la activación térmica es remplazada por la activación por medio de los fotones [9].

Actualmente, el TiO_2 es el fotocatalizador más utilizado debido a su alta actividad fotocatalítica, estabilidad química y térmica [13], sin embargo también se han usado otros fotocatalizadores.

En la Tabla 2 se reportan las bandas de energía prohibida y las longitudes de onda a las cuales se activan los catalizadores reportados.

Tabla 2. Energías de banda prohibida y longitud de onda de la radiación requerida para la excitación de varios semiconductores [7].

Semiconductor	Band Gap Energy (eV)	Wavelength (nm)
Diamond	5.4	230
ZrO ₂	3.87	320
ZnS	3.6	344
SnO ₂	3.5	354
SrTiO ₃	3.4	365
ZnO	3.2	388
TiO ₂ (anatase)	3.2	388
α -Fe ₂ O ₃	3.1	400
TiO ₂ (rutile)	3.0	413
SiC	3.0	413
WO ₃	2.8	443
CdS	2.4	517
Fe ₂ O ₃	2.3	539
GaP	2.3	539
Cu ₂ O	2.172	571
CdSe	1.7	729
GaAs	1.4	886
WeS ₂	1.2	1033
Si	1.17	1060
PbS	0.286	4336
PbSe	0.165	7515

En la Tabla 2 se puede observar que conforme es menor la energía de banda prohibida, la magnitud de la longitud de onda incrementa, indicando que se requiere una menor energía para activar al catalizador y el que reporta la mayor energía de banda prohibida es el diamante con 5.4 eV que es activado a una longitud de onda de 230 nm (UV-A), requiriendo una gran energía para activarlo. Adicionalmente trabajar con esta longitud de onda es sumamente peligroso. Mientras tanto, el catalizador que reportó la menor energía de banda prohibida es el PbSe de 0.165 eV que es activado a 7515 nm (infrarrojo), y por lo mismo se requiere radiación de muy poca energía. El objetivo de la fotocatalisis heterogénea es usar semiconductores que puedan ser activados con luz visible, para aprovechar la luz del sol.

La banda prohibida del semiconductor determina qué tipo de fotones pueden activar un fotocatalizador, aquellos con longitudes de onda menores a su valor reportado correspondiente, mediante la promoción de electrones promovidos de la banda de valencia a la banda de conducción [7], [14]. Por ejemplo, para el caso de TiO₂ (anatasa) se debe activar con una longitud de onda menor de la reportada en la tabla, 388 nm.

En la literatura se reporta que algunos semiconductores tienen ventajas y desventajas tales como: inestabilidad mecánica, inestabilidad química, dificultad para separarlos del medio, etc. El TiO_2 contiene la mayoría de ventajas y por eso ha sido seleccionado en esta tesis.

Los semiconductores se pueden clasificar en dos categorías: 1) intrínsecos y 2) extrínsecos. Un semiconductor intrínseco es un material puro en el que los electrones y huecos se mueven en direcciones opuestas en presencia de un campo eléctrico (TiO_2). Uno extrínseco se puede formar a través de la adición de impurezas por dopaje. Este proceso cambia las concentraciones relativas de electrones y vacancias en el material (metal- TiO_2) [7].

Los materiales como el TiO_2 en combinación con metales nobles irradiados con luz UV o visible, muestran propiedades prometedoras para la producción de H_2 y han sido usados en experimentos con agentes de sacrificio, para investigar las condiciones que retrasan la recombinación entre el par electrón/hueco [3].

La mayoría de los trabajos realizados coinciden que la adición dentro de la estructura de TiO_2 de nano partículas de metales como Pt, Ni, Pd, Au, aumentan la producción de hidrógeno y su velocidad de producción, debido a la captura del electrón fotogenerado por el metal, que luego es transferido a la fase líquida para reaccionar con el H^+ para formar el H_2 .

El comportamiento de este tipo de metales se puede explicar con base en la teoría “antena” que indica que los electrones generados en la superficie del semiconductor o fotocatalizador son atraídos por las nanopartículas de estos metales dopantes en un comportamiento análogo a una antena receptora que impide la recombinación inmediata de este electrón y su hueco. La acción de estos metales permite tener cierta selectividad al donar este electrón recolectado al ión hidrógeno para su reducción y posterior producción del gas hidrógeno [1].

Es importante mencionar que la cantidad de dopante sobre la estructura del catalizador no debe saturar al semiconductor, ya que limita los sitios activos que se disponen para generar la cantidad de pares de cargas necesarias para la producción de hidrógeno. Esta saturación varía para cada especie de catalizador y dopante en función principalmente del área superficial del catalizador y el tamaño de partícula del dopante [1], [7].

Sin embargo, para aumentar la producción de hidrógeno, todavía es necesario mejorar los catalizadores que participan en la división de agua. Para esto es necesario sintetizarlos para modificar su banda prohibida de energía e impulsar la formación de barrera Schottky que retarda la recombinación de carga en la superficie externa de las partículas de semiconductores. Este fenómeno parece promover la separación eficiente de huecos y electrones cargados bajo UV o irradiación de luz visible [3], [11], [14].

En teoría, todos los tipos de semiconductores cumplen lo anterior para ser utilizado como fotocatalizadores en la producción de hidrógeno. Sin embargo, varios semiconductores tales como CdS y SiC provocan fotocorrosión y no son adecuados para la disociación de agua [3], [11].

Los materiales mesoporosos contienen poros en el rango de 2 a 50 nm y han atraído la atención en diferentes áreas de la ciencia debido a su gran área superficial, distribución uniforme del tamaño de poro y su topología bien definida [15].

Recientemente se han sintetizado nanopartículas mesoporosas de CeO_2 , ZrO_2 , SnO_2 , SrTiO_3 , ZnS , WZrO_2 , Ag , Ag_2S , Ag_2Se , etc. Existen muy pocos informes sobre las nanopartículas de titanio auto ensambladas para formar TiO_2 mesoporoso cristalino. Se ha sintetizado titanio nanocristalino en medios no acuosos con condiciones ambientales a través de una ruta sol-gel [12], la cual es una técnica que ha demostrado ser muy eficiente en la formación de diferentes materiales nanoestructurados [3] y es la técnica a utilizar en esta tesis.

En el proceso fotocatalítico de producción de hidrógeno, los agentes de sacrificio juegan el papel de evitar la recombinación de cargas, reaccionando con los radicales libres $\cdot\text{OH}$, generados a su vez por la reacción del ión OH^- con el electrón fotogenerado.

La producción de hidrógeno con los catalizadores M/TiO_2 ($\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}, \text{Au}$), depende el agente de sacrificio que se utilice, en estos casos, la producción decrece en el siguiente orden: glicerol > 1,2- etanodiol > 1,2- propanodiol > metanol > etanol > 2-propanol > tert-butanol >> agua [16].

La producción de hidrógeno con $\text{M}/\text{DP25}$ ($\text{M} = \text{Au}, \text{Ni}$), decrece en el siguiente orden con mezclas agua/alcohol: glicerol > etilenglicol > metanol > etanol [17].

Un candidato como agente de sacrificio para usarse en esta tesis es el etanol, porque es barato a bajas concentraciones (1-2% en volumen), se puede obtener del proceso de fermentación natural a través de la glucosa, fructosa, sacarosa e incluso residuos agrícolas [3]. En cuestiones operativas es un buen candidato por ser una molécula simple de alcohol y porque no es tóxico.

2.2. Resultados obtenidos por diversos grupos de investigación

Se muestran diferentes resultados obtenidos por diferentes investigadores en el mundo.

La producción fotocatalítica de hidrógeno usando catalizadores Au/TiO_2 y mezclas de metanol/agua, ha sido estudiada por C.E. Barrios y col., 2016. Investigaron el efecto de la modificación de la superficie del material Au/TiO_2 con Pd , Ni y Co en la producción de H_2 bajo irradiación de luz UV (254nm) [18], la cual es una condición de operación muy severa, que difícilmente se puede usar a escala industrial.

Los catalizadores fueron producidos depositando precursores de Ni , Pd o Co (sales de nitratos hidratados) sobre TiO_2 P25 por impregnación húmeda incipiente seguida por un tratamiento térmico con H_2 o aire. Los fotocatalizadores fueron caracterizados usando UV-Vis con reflectancia difusa, HAADF-TEM, EDXS, absorción FTIR CO, XPS y fotoluminiscencia. Los fotocatalizadores de Au-Pd , Au-Ni y Au-Co sobre TiO_2 mostraron muy buena producción de H_2 (266, 256 and 171 mmol H_2 /mmol Au h) respectivamente comparado con el material

Au/TiO₂ (106mmol H₂/mmol Au h). La elevada producción de H₂ reportada por Au-Pd/TiO₂ fue atribuida a efectos sinérgicos, derivados de la interacción entre las partículas de Au y Pd. Para las muestras de Au-Ni/TiO₂ and Au-Co/TiO₂ se propone que los óxidos de níquel y de cobalto actuaron como promotores con efectos aditivos debido a la formación de la unión de semiconductores de tipo p y n [18].

Los co-catalizadores basados en metales no nobles tales como Ni o Co han presentado muy buen rendimiento como fotocatalizadores en la reacción fotocatalítica de la disociación del agua y una de sus ventajas es su bajo costo comparado a los metales nobles. Más aún se ha observado que la presencia de un segundo metal o de un óxido de metal puede inducir modificaciones geométricas en la superficie de las partículas del oro con Pd [18].

Nanopartículas de Au y/o Ni fueron sintetizadas usando radiólisis sobre DP25 con varias composiciones de metal (Ana L. Luna y col., 2016). Los fotocatalizadores se caracterizaron por microscopia de transmisión de alta resolución (HRTEM), espectroscopia de rayos X de energía dispersa (EDS), espectroscopia de reflectancia difusa UV-Vis (DRS) y espectroscopia de fotoelectrones de rayos x (XPS) [19].

La movilidad del portador de carga fue estudiada por la Conductividad de Microondas Resuelta por Tiempo (TRMC). Las actividades fotocatalíticas se ensayaron bajo irradiación UV-Vis utilizando luz policromática y monocromática (análisis del espectro de acción de la eficiencia cuántica). El TiO₂ modificado en superficie con nanopartículas de Au y Ni mostró una alta actividad fotocatalítica para el desprendimiento de hidrógeno a partir de una solución acuosa de metanol. Se obtuvo la tasa de evolución de hidrógeno mejorada para TiO₂ co-modificada con Au y Ni, donde se reveló el efecto sinérgico de los dos metales. Una cantidad muy pequeña de oro asociada al níquel (proporción atómica Ni: Au 5: 1 con una carga de metal optimizada total de 0,5%) puede inducir un aumento significativo en la formación de H₂ [19].

Se preparó una serie de iones metálicos (M = Cr, Ni, Cu, Nb) y TiO₂ co-dopados con nitrógeno con una alta producción de hidrógeno mediante la disociación fotocatalítica del agua mediante el método hidrotermal asistido por microondas utilizando sulfato de titanio como precursor en presencia de urea (Hsin-yu Lin y col., 2016). Los catalizadores se caracterizaron por difracción de rayos X en polvo (XRD), microscopía electrónica de transmisión (TEM), análisis de espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS), espectroscopia de absorción de N₂ y UV-Vis [20].

La separación fotocatalítica de agua se investigó en presencia de metanol como agente de sacrificio bajo irradiación de luz UV y luz visible. La velocidad de la evolución H₂ cambió significativamente con la variación de los átomos metálicos dopados y sus concentraciones de dopado. El catalizador de TiO₂ co-dopado Cu/N preparado por síntesis hidrotermal asistida por microondas exhibió la fotoactividad más alta, con una tasa de producción de H₂ de 27,4 mmol/g h bajo irradiación con luz UV y 283 μmol/gh bajo irradiación de luz visible [20].

M.A. Nadeem y col. 2010, M.A. Nadeem y col. 2012, realizaron reacciones sin luz y con luz, con nano ($\leq 10\text{nm}$) y micro (ca. $0.15\mu\text{m}$) partículas de Au depositadas sobre TiO_2 en la fase anatasa y utilizando etanol como agente de sacrificio. Las nanopartículas en fase anatasa se prepararon por el método de sol-gel y el Au se impregnó por deposición-precipitación usando $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. La producción de H_2 se obtuvo en el rango de $\approx 2\text{ L/kgCatal}\cdot\text{min}$ con 2 wt.% Au/ TiO_2 . Donde se usaron 0.0065 g de cat para 15ml de EtOH y se irradia con una longitud de onda de 350 nm [21], [22].

Vedran Jovic y col. 2013, impregnaron TiO_2 DP25 con Au usando HAuCl_4 por el método de deposición-precipitación. Los fotocatalizadores de Au/ TiO_2 mostraron un máximo de absorción centrado alrededor de 560–570 nm debido a la resonancia de plasmón de superficie localizada (LSPR) de las nanopartículas de oro soportadas. Las mejores producciones se observaron en el rango de 0.5-2 wt.% en una mezcla etanol/agua con un rango de 31-34 mmol/gh [23].

Clément Marchal y col. 2017, prepararon catalizadores usando el método de molienda sin solvente sólido, que consiste en mezclar mecánicamente AuPPh_3Cl con titanía P25 y aplicar un tratamiento de calor para reducir el Au en atmósfera de aire o H_2 . El catalizador 0.5Au/ TiO_2 [air] reportó los mejores resultados dando 500 $\mu\text{mol/gh}$ bajo luz solar simulada (150W CERAMIC-Metal-Halide Lamp) con un bajo contenido de UV-A y una gran parte en el rango de luz visible (550-570 nm), usando 1 vol.% metanol [24].

Ibaram Ganesh y col. 2014, Sergio Obregón y col. 2015, sintetizaron TiO_2 dopado con Cu usando $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (Cu= 0.1-10 wt. %) por el método de sol-gel, logrando activarlos en el rango de 450-850 nm, donde el catalizador con 5% Cu se logró activar a 464.52 nm. Obteniendo el band gap de los catalizadores en el rango de 2.86-3.1 eV [25], [26].

Dawei Ni y col. 2017, sintetizaron nanopartículas de 2-4 nm de Cu/ TiO_2 DP25 de 0-10 wt.%. Para la reacción se usó una lámpara de una intensidad total de 600 mW cm^{-2} y se suspendieron 50mg de catalizador en 100ml de agua y 30% vol metanol. El mejor catalizador fue con 2% Cu con una producción de 9.5 mmol/gh [27].

Como se puede observar, los estudios son muy diversos y es difícil establecer una base de comparación, sin embargo, sí es evidente la necesidad de preparar catalizadores que sean activados con luz visible y diseñar el equipo para efectuar estas reacciones con luz visible.

2.3. Resultados en los grupos de investigación CREC-CANADA y UAZ-MÉXICO

Escobedo y col., 2013, Escobedo y col., 2016, trabajaron con el catalizador TiO_2 DP25 impregnado con Pt utilizando la técnica de impregnación húmeda e incipiente, logrando reducir la brecha de banda prohibida de 3.1 a 2.73 eV. Se usó 2% v/v de etanol como agente de sacrificio, se demostró que la formación de hidrógeno en presencia de etanol es función del pH de la solución acuosa y la carga de Pt sobre el fotocatalizador TiO_2 [7, 8].

Se propuso una red de reacciones en serie-paralelo y se estimaron los parámetros cinéticos. También se calcularon las eficiencias energéticas y el mejor rendimiento cuántico fue 7.9%, lo que indica un buen grado de utilización de fotones [7, 8]. Se entiende por rendimiento cuántico, la relación entre el número de moléculas producidas y los fotones absorbidos por el catalizador.

Calzada., 2015, Escobedo y col. 2016, sintetizaron catalizadores de TiO_2 con platino usando las técnicas de sol-gel, impregnación húmeda e impregnación incipiente, trabajaron con argón y CO_2 como atmósferas en el tanque del reactor Photo CREC Water II Modificado y propusieron dos nuevas reacciones químicas para justificar las producciones de H_2O_2 y EtOH [9], [14].

Dennis Ramírez, 2018; Jesús Rosas, 2018 y Brandon García, 2018, sintetizaron catalizadores de TiO_2 con concentraciones de paladio, oro y níquel de 0-3 wt% por el método de sol-gel, mismos que utilizaron para la producción de hidrógeno en el reactor Photo CREC-Water II Modificado, irradiando con luz UV y usando como agente de sacrificio una mezcla etanol/agua, obteniendo producciones de hasta $1\mu\text{mol/L}$ [28],[29],[30].

Bianca Rusinque y col., 2019; Bianca Rusinque y col., 2020; Guayaquil y col., 2017, usaron el reactor Photo CREC-Water II Modificado y sintetizaron catalizadores mesoporosos de TiO_2 con platino, para aplicarlos en la producción de H_2 bajo irradiación visible [31, 32] y UV cercano para evaluar la eficiencia energética del reactor a través del factor rendimiento cuántico [33].

Desarrollaron modelos cinéticos y de radiación para tener criterios de escalamiento del reactor. La propuesta de catalizadores mesoporosos logró superar los resultados del grupo de investigación [33].

La fotocatalisis heterogénea es una tecnología con un gran potencial de desarrollo, que eventualmente, tendrá una importante contribución en el abastecimiento de hidrógeno a nivel industrial.

Por lo anterior, es necesario sintetizar catalizadores con otros metales. En esta tesis se prepararán catalizadores de TiO_2 por el método de sol-gel, dopados con 1% w/w de oro, níquel y paladio, que serán usados para la producción de hidrógeno a través de la disociación del agua usando fotocatalisis heterogénea en el reactor Photo CREC Water II modificado.

2.4. Equipos para análisis de muestras.

2.4.1. Cromatografía de gases y de líquidos

La cromatografía de gases (GC) se usa para separar, detectar y cuantificar compuestos en una mezcla de gases, aprovechando los diferentes tiempos de retención de cada compuesto en el material absorbente de la columna.

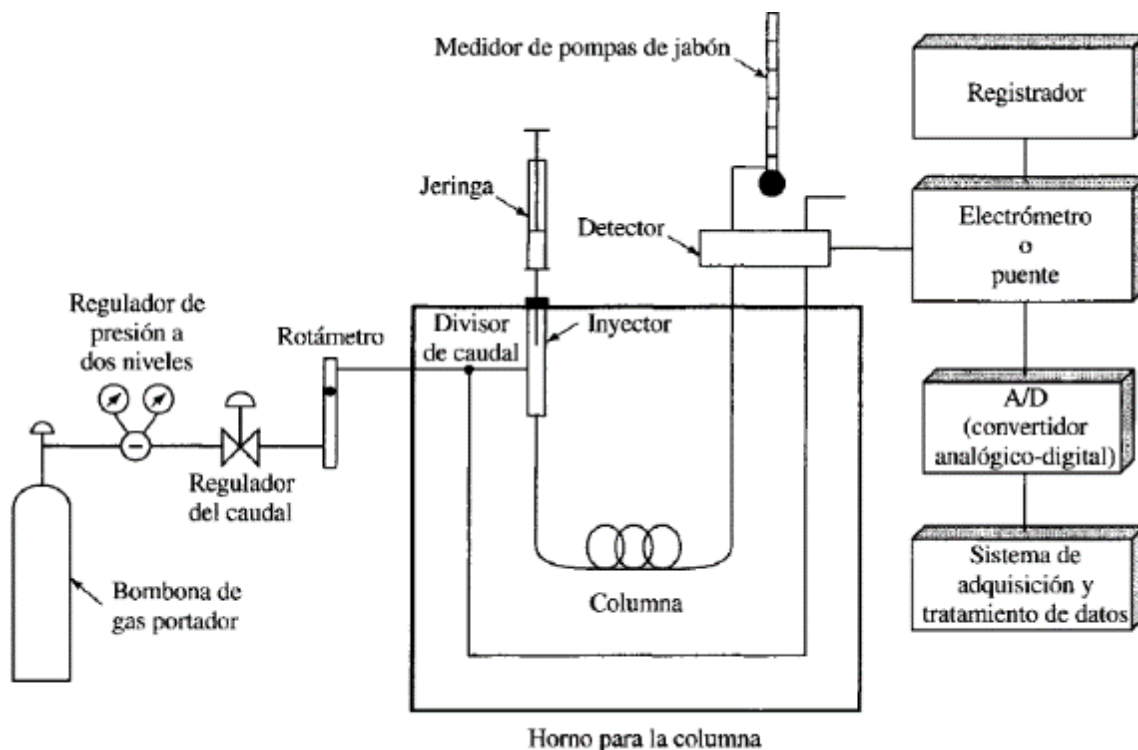


Figura 6. Representación esquemática de un cromatógrafo de gases

La cromatografía de líquidos de alta eficiencia es la técnica analítica de separación más ampliamente utilizada, con unas ventas anuales de equipos de HPLC que se aproximan a mil millones (10^9) de dólares. Las razones de popularidad de esta técnica, son su sensibilidad, su fácil adaptación a las determinaciones cuantitativas exactas, su idoneidad para la separación de especies no volátiles o termolábiles y, sobre todo, su gran aplicabilidad a sustancias que son de primordial interés en la industria, en la ciencia y para la sociedad en general. Algunos ejemplos de estos materiales incluyen: aminoácidos, proteínas, hidrocarburos, carbohidratos, fármacos y una gran variedad de sustancias inorgánicas.

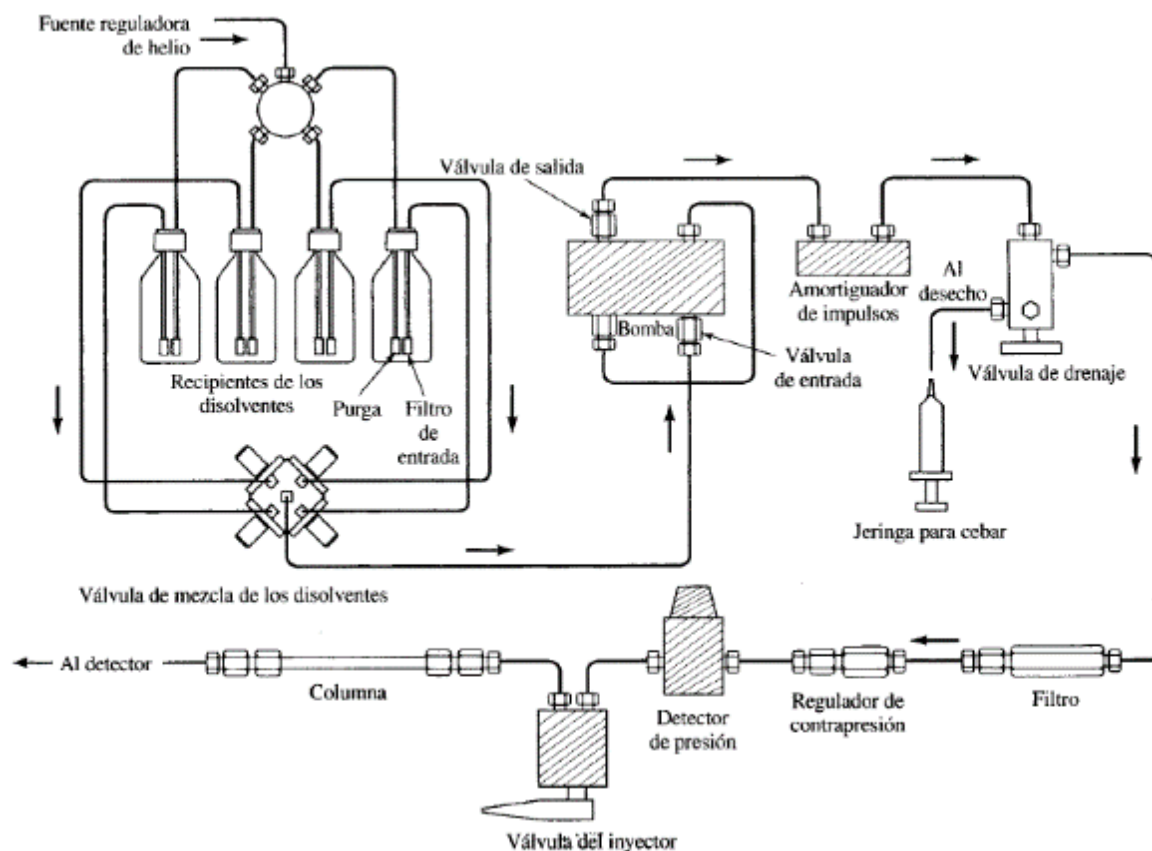


Figura 7. Representación esquemática de un cromatógrafo de líquidos.

Los equipos descritos se van a utilizar en el desarrollo experimental de esta tesis.

CAPITULO III. OBJETIVOS E HIPÓTESIS

3.1. Objetivo general de la tesis

Evaluar la actividad fotocatalítica de los catalizadores de M/TiO₂ (M= Au, Ni, Pd, Au-Pd y Au-Ni) durante la producción de hidrógeno a través de la disociación del agua, usando fotocátalisis heterogénea en el Reactor Photo CREC Water II – Modificado, luz UV, luz visible y UV simultáneamente, con fenol o etanol como agente de sacrificio.

3.2. Objetivos particulares de la tesis

1. Determinar la influencia de los métodos de síntesis sol-gel y deposición-precipitación en las características y actividad del catalizador.
2. Conocer las propiedades de los catalizadores a través de caracterizarlos usando las técnicas: reflectancia difusa por UV-Vis, espectroscopía de infrarrojo, difracción de rayos X y detección indirecta de sitios ácidos y básicos.
3. Evaluar la actividad catalítica de los materiales: Ti s-g y 1%M/TiO₂ (M= Au, Ni, Pd, Au-Pd y Au-Ni s-g y d-p) a través de realizar experimentos en el reactor Photo CREC Water II Modificado para producir hidrógeno principalmente, con las condiciones siguientes: pH= 4, presión= 5 psi, diferentes agentes de sacrificio y luz UV, luz visible y UV simultáneamente.

3.3. Hipótesis de la Tesis

La producción de hidrógeno por fotocátalisis heterogénea se incrementará a más de 0.8 $\mu\text{mol/mL}$, usando el reactor Photo CREC Water II Modificado, con diferentes agentes de sacrificio, luz UV, luz visible y UV simultáneamente y catalizadores novedosos de TiO₂ dopados o depositados con 1% paladio, oro o níquel (M/TiO₂ donde M= Au, Ni, Pd, Au-Pd y Au-Ni), sintetizados por el método de sol-gel o deposición-precipitación, debido a que la presencia de estos metales disminuye la energía de banda prohibida.

CAPITULO IV. METODOLOGÍA

En esta sección se describen los procedimientos experimentales realizados para desarrollar esta tesis:

- Preparación de catalizadores por el método sol-gel.
- Síntesis de catalizadores por el método deposición-precipitación.
- Caracterizaciones de los catalizadores con las técnicas: Reflectancia Difusa por UV-Vis, Difracción de Rayos X (XRD), determinación de sitios ácidos y básicos utilizando la reacción de descomposición de isopropanol, espectroscopia de infrarrojo (IR).
- Descripción y operación del reactor Photo CREC Water II – Modificado.
- Mejoras realizadas al reactor Photo CREC Water II – Modificado: instalación de dos lámparas led extras de luz visible.
- Experimentos realizados en el reactor Photo CREC Water II – Modificado con luz UV y etanol como agente de sacrificio.
- Experimentos en el reactor Photo CREC Water II – Modificado para estudiar la estabilidad del catalizador de 1% en peso de Pd sintetizado por sol-gel.
- Experimentos en el reactor Photo CREC Water II – Modificado realizados con fenol como nuevo agente de sacrificio.
- Experimentos en el reactor Photo CREC Water II – Modificado utilizando las lámparas de luz visible.
- Experimentos en el reactor Photo CREC Water II – Modificado utilizando las lámparas de luz visible y UV.
- Operación del cromatógrafo de gases (GC).
- Operación de los equipos: cromatógrafo de líquidos (HPLC), carbón orgánico total (TOC) y espectroscopía de ultravioleta y visible (UV-Vis).
- Construcción de la curva de calibración de H_2 utilizando el GC.
- Construcción de curvas de calibración de CO , CO_2 y CH_4 utilizando el GC.
- Análisis de muestras en el GC.
- Análisis de muestras en los equipos: HPLC, TOC y UV-Vis.

4.1. Etapas de la preparación del catalizador sol-gel

A continuación, se describe la técnica de sol-gel para insertar uno de los siguientes metales: Pd, Ni, Au; o bien parejas de metales: Au-Pd y Au-Ni, en la red cristalina del soporte (TiO_2).

1. Mezclado: Se forma una suspensión “A” (sol) entre el alcohol (isopropanol) y un alcóxido (isopropóxido de titanio), tal como se ilustra en la Figura 8.

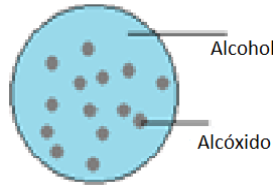


Figura 8. Suspensión de un alcóxido en alcohol.

2. Hidrólisis: Se añade agua desionizada en 3 etapas:
 - a.- Metal dopante: se disuelven los precursores del metal dopante, en la cantidad de agua calculada, añadiendo esta solución a la "A" y se forma la suspensión "B".
 - b.- Reductor: Se disuelve NaBH_4 en la cantidad de agua calculada, añadiendo esta mezcla a la suspensión "B" y se obtiene "C".
 - c.- Hidrólisis: se agrega a "C" la cantidad de agua faltante para terminar la hidrólisis.
3. Condensación: También llamada polimerización ya que se producen cadenas largas de titanio.
Hay dos maneras en las que se puede dopar el metal en la titania: Sustitución (que ocurre cuando hay un tamaño muy similar de partícula) e Intersticial (cuando los tamaños son diferentes).
4. Gelación: se forma el sol-gel que contiene una fase líquida y otra sólida.
En este proceso químico, el sol (o solución) gradualmente evoluciona hasta formar un sistema difásico parecido a un gel, cuya morfología oscila desde partículas discretas hasta redes poliméricas continuas. Dichas fases se muestran en la Figura 9.

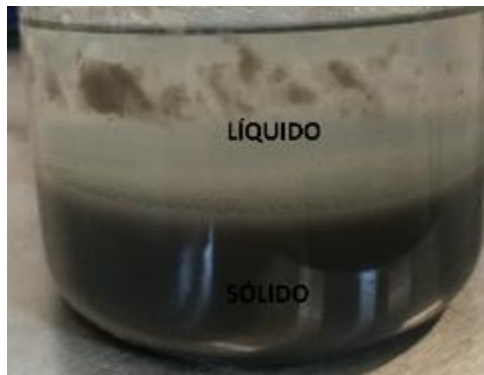


Figura 9. Fases líquida y sólida presentes en el sol-gel.

5. Filtrado: Se separan la parte sólida de la líquida de la suspensión "D".
6. Secado: Sirve para eliminar la humedad de la torta resultante del filtrado.
La cual se coloca en una mufla y se programa con una rampa de temperaturas hasta conseguir la deseada.
7. Calcinación: Dentro de la mufla, se eleva la temperatura usando una rampa de calentamiento, con los objetivos de:

- a.- Conseguir la fase anatasa (400°C-600°C).
- b.- Eliminar inhibidores y/o impurezas, tales como cloros, nitratos, entre otros, que están presentes en los precursores del metal dopante.
- c.- Eliminar el agua ligada químicamente.

Al finalizar este proceso, el catalizador queda preparado para probarse en el reactor Photo CREC Water II modificado.

4.2. Síntesis de titania por sol-gel

A continuación, se describe el procedimiento para preparar titania pura por sol-gel, que es uno de los catalizadores a usar en esta tesis.

Como ejemplo, se ilustran los pasos y cálculos para sintetizar 4g de este catalizador.

Durante toda la síntesis, se utiliza N_2 para formar una atmosfera inerte, de tal manera que se evite la presencia del oxígeno en el aire para que no se oxiden los metales que se van a usar. Para esto, el vaso de precipitados donde se está efectuando la síntesis, se cubre con otro recipiente previamente adaptado con un agujero a través del cual se conecta a la línea de N_2 (Figura 10).

Durante todo el proceso, se utiliza una parrilla magnética para efectuar agitación y obtener homogenización gradual.

1. Colocar en un vaso de precipitados 144 mL de Isopropanol con agitación constante y en atmósfera de nitrógeno durante 20 minutos (Figura 10).



Figura 10. Isopropanol con agitación constante y en atmósfera de nitrógeno.

2. Añadir 15 ml de isopropóxido de titanio por goteo al vaso con isopropanol, dejar 20 minutos en mezclado y se obtiene la solución “A”.
3. Añadir 132 mL de agua desionizada a la solución anterior y esperar 20 minutos con agitación constante y en atmosfera de N₂ para conseguir la homogenización.
4. Dejar reposar la mezcla resultante durante 2 horas en ausencia de luz, para después filtrar al vacío con un matraz kitasato (-400 mmHg).
5. Secar en una mufla durante 4 horas a 50°C, continuar con una rampa de 1°C/min hasta alcanzar 110°C, temperatura que se debe mantener por 18 horas y luego incrementar hasta 400°C con una rampa de 1°C/min y dejar ahí durante 4 horas. Por último, disminuir hasta temperatura ambiente. El procedimiento anterior se ilustra en la Figura 11.

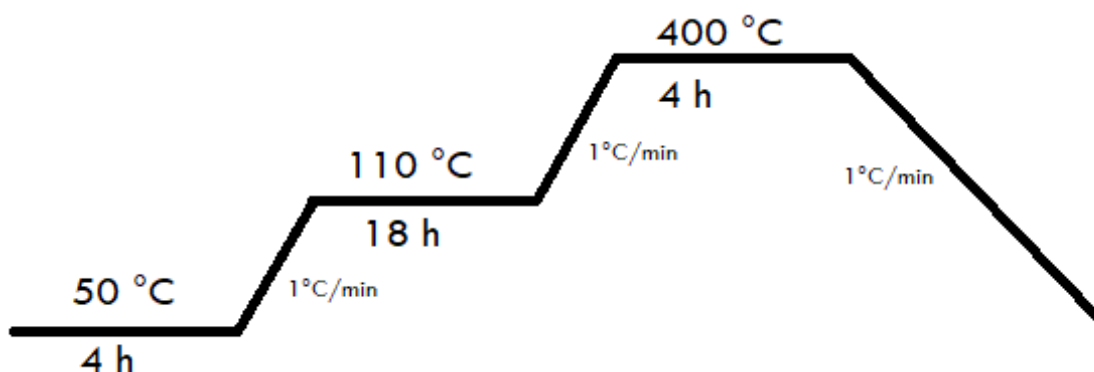


Figura 11. Esquema de las rampas de temperatura en el secado y calcinación del catalizador.

De esta forma se consigue la síntesis del catalizador TiO₂ sol-gel (Ti s-g) y queda listo para usarse.

4.3. Síntesis de catalizadores con un solo metal: 1%Pd, 1%Au y 1%Ni por sol-gel.

Se sigue el mismo método que se utiliza para preparar Ti s-g, sólo que entre los pasos 2 y 3, se agrega la cantidad ya calculado de la sal precursora a utilizar, según el metal y porcentaje que se pretende dopar (1% en peso), así mismo como el agente reductor de NaBH₄. En la Tabla 3, se muestran las sales precursoras a usar.

A continuación, se proporciona un ejemplo de cálculo:

Se ilustrará el caso de 1%Pd: Primero se necesita conocer el peso molecular de las sales precursoras y el metal a añadir, para obtener el porcentaje de metal presente.

$$PM_{Pd-ACAC} = 304.62 \text{ g/mol} ; PM_{Pd} = 106.42 \text{ g/mol}$$

$$\%_{Pd} = \frac{106.42 \text{ g/mol}}{304.62 \text{ g/mol}} \times 100\% = 34.93\%_{Pd}$$

El 1% de 2g de Pd-ACAC es 0.02g que contienen 34.93% de Pd. Para saber los gramos necesarios, para que la sal contenga el 1%Pd:

$$g_{Pd-ACAC} = \frac{100\%}{34.93\%} \times 0.02g = 0.0572g$$

De forma semejante se procedió con las demás sales precursoras.

Tabla 3. Cantidad de sal precursora para el dopado de 1% de cada metal en la síntesis del catalizador.

Metal	Sal precursora	Cantidad
Pd	Pd-ACAC	0.0572 g
Au	HAuCl ₄	0.0399 g
Ni	Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	0.099 g

Como ejemplo, se ilustran los pasos y cálculos para preparar 2g de catalizador con 1% de cualquiera de los metales.

1. Colocar en un vaso de precipitados 72 mL de Isopropanol con agitación constante y en atmósfera de nitrógeno durante 20 minutos.
2. Añadir 7.5 ml de isopropóxido de titanio por goteo al vaso con isopropanol, y dejar 20 minutos en mezclado con agitación constante, formando la solución "A".
3. Añadir la sal precursora dependiendo del metal que se va a dopar, formando la suspensión "B". En la Tabla 3 se muestran las sales y el peso para dopar 1% en peso del metal.
4. Preparar 10 mL de NaBH₄ con una molaridad de 0.03 M y añadir a "B" para formar "C". Se necesitan conocer los gramos de NaBH₄, usando la siguiente fórmula:

$$M = \frac{g \text{ NaBH}_4 / \text{Peso molecular NaBH}_4}{\text{Volumen a preparar (L)}}$$

El peso molecular de NaBH₄ = 37.83 g/mol.

$$\text{Se sustituyen los valores numéricos: } 0.03M = \frac{g \text{ NaBH}_4 / 37.83 \frac{g}{mol}}{0.01L}$$

El resultado de 0.011 g de NaBH₄.

5. Añadir 60 mL de agua desionizada a la solución anterior, esperar 20 minutos con agitación constante y en atmosfera de N₂.
6. Dejar reposar la mezcla resultante durante 2 horas en ausencia de luz, para después filtrar al vacío.
7. Secar y calcinar en una mufla de acuerdo a la rampa ilustrada en la Figura 8.

4.4. Síntesis de catalizadores con dos metales: 1%Au-1%Pd y 1%Au-1%Ni por sol-gel.

Se sigue el mismo método que se utiliza para preparar 1%M/TiO₂ (donde M= Pd, Au, Ni) solo que, en lugar de agregar una sal precursora, se agregan dos sales simultáneamente según la pareja de metales que se desea dopar, con sus pesos ya calculados reportados en la Tabla 3.

4.5. Síntesis de catalizadores: 1%Pd, 1%Au, 1%Ni, 1%Au-1%Pd y 1%Au-1%Ni por deposición-precipitación.

A continuación, se describe la técnica de síntesis por deposición-precipitación para sintetizar catalizadores con oro depositado sobre un soporte [34]. En esta tesis, la metodología anterior se adaptó para depositar Pd o Ni sobre TiO₂ y eventualmente, depositar Au sobre catalizadores dopados con otro metal. Se ilustra el procedimiento para preparar 2g de cualquier catalizador.

1. Preparar una solución de 1% en peso del metal que se desea depositar (Au, Pd o Ni) en 100 ml de agua desionizada. En la Tabla 3, se reportan los gramos de sal precursora a usar.
2. Se coloca la solución en una parrilla magnética, elevar la temperatura a 70°C y mantener en agitación constante.
3. Ajustar la solución a pH 7 con NaOH 0.1M, gota a gota.
4. Agregar 2g del soporte al que se desea depositar el metal, en este caso puede ser Ti s-g, 1Pd s-g o 1Ni s-g.
5. Mantener la temperatura de 70°C, pH de 7 y agitación constante durante una hora. Apagar la parrilla magnética.
6. Dejar enfriar hasta alcanzar temperatura ambiente y reposar por 24 horas.
7. Filtrar al vacío con un matraz kitasato (-400 mmHg) y lavar con agua desionizada.
8. Secar y calcinar según la rampa de temperatura mostrada en la Figura 11.

La Tabla 4, reporta la lista de los catalizadores que se van a usar en esta tesis.

Tabla 4. Lista de los catalizadores que se van a usar en esta tesis.

Catalizadores	
Ti s-g	P25*
1Pd s-g	1Pd d-p
1Ni s-g	1Ni d-p
1Au s-g	1Au d-p
1Au-1Pd s-g	1Au-1Pd d-p
1Au-1Ni s-g	1Au-1Ni d-p
s-g: sol-gel	
d-p: deposición-precipitación	
*: comercial	

Ya sintetizados todos los catalizadores, se encuentran listos para su caracterización y para realizar los experimentos.

4.6. Caracterización de catalizadores

Se realizó la caracterización de materiales, a través de las siguientes técnicas: Reflectancia Difusa por UV-Vis, Difracción de Rayos X (XRD), determinación de sitios ácidos y básicos utilizando la reacción de descomposición de isopropanol y espectroscopia de infrarrojo (IR). Todas las técnicas se describen en la Tabla 5.

Tabla 5. Técnicas de caracterización de catalizadores que se van a utilizar en este trabajo de tesis.

Técnica	Función
Reflectancia Difusa por UV-Vis	Conocer las longitudes de onda a la que se activa el catalizador y se presenta el plasmón de superficie.
XRD	Determinar las fases presentes en el material, tamaño de cristal y cristalinidad.
IR	Conocer las vibraciones electrónicas de los enlaces C-O, C-M, M-M, O-H, etc., presentes en la superficie.
Sitios ácidos y básicos por descomposición de isopropanol	Determinar sitios ácidos y básicos de los diferentes catalizadores y energía de activación para esta reacción.

Las técnicas descritas en la Tabla 5, son necesarias para conocer las diferentes propiedades de los materiales sintetizados, poder interpretar los resultados y asociarlos con la actividad catalítica.

A continuación, se hace una breve descripción de cada técnica, equipo y la metodología de análisis.

4.6.1. Reflectancia Difusa por UV-Vis.

La técnica de reflectancia difusa por espectrofotometría de radiación ultravioleta y visible (UV-Vis) se basa en el siguiente principio: un haz de luz en el rango de longitudes de onda que se desea analizar, se hace incidir sobre la muestra sólida, para poder observar, la longitud de onda y energía asociada que necesita cada fotocatalizador para activarse. El equipo utilizado se muestra en la Figura 12.

1. Se coloca la muestra del catalizador que se desea caracterizar en el portamuestra (Figura 13).
2. En la PC nombrar la muestra y analizarla en el rango de longitudes de onda de 200-800nm.
3. Sacar la muestra y limpiar muy bien el portamuestra.



Figura 12. Agilent Technologies Cary Series UV-Vis-NIR Spectrophotometer.

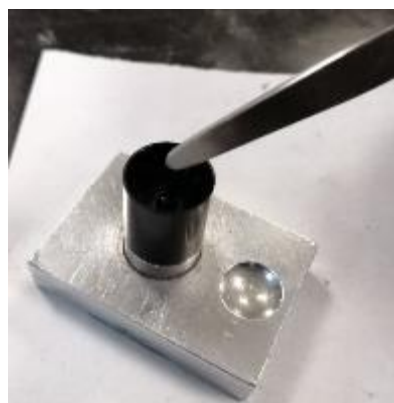


Figura 13. Muestra siendo colocada en el portamuestra.

El equipo entrega un archivo con información de señal a cada longitud de onda y se construye una gráfica, la Figura 14 presenta el perfil UV-Vis del DP25.

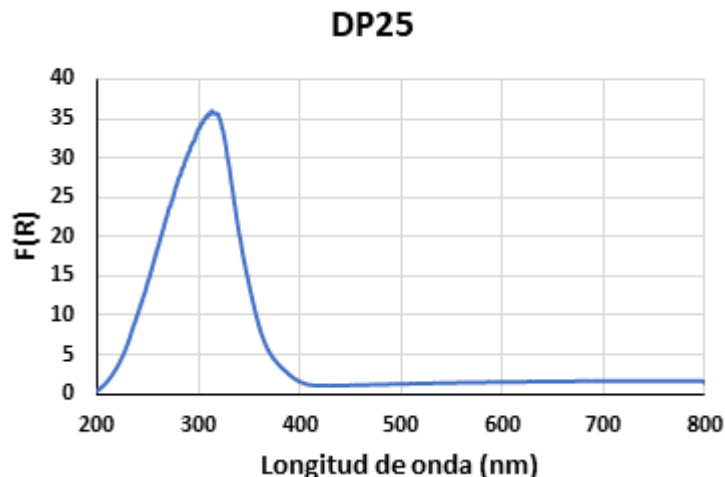


Figura 14. Perfil de señal del espectrofotómetro UV-Vis con reflectancia difusa del catalizador DP25.

Usando el método de Kubelka-Munk [35] se determina la energía de banda prohibida de cada catalizador. Para esto se usan los datos que reporta el espectrofotómetro de UV-Vis con reflectancia difusa (Figura 15). Se usan las expresiones $(F(R) \cdot \text{eV})^{1/2}$ vs eV, los resultados se grafican y se muestran en la Figura 16, para el catalizador DP25.

Primero será necesario convertir las energías del eje de abscisas de nm a eV y graficar, usando la ecuación:

$$E(\text{eV}) = \frac{hc}{\lambda} = \frac{(4.14 \times 10^{-15} \text{ eV} \cdot \text{s})(3 \times 10^{14} \text{ nm/s})}{\lambda (\text{nm})} = \frac{1,242}{\lambda (\text{nm})}$$

Dónde:

h = Constante de Planck= $4.14 \times 10^{-15} \text{ eV} \cdot \text{s}$

c = velocidad de la luz= $3 \times 10^{14} \text{ nm/s}$

λ = longitud de onda

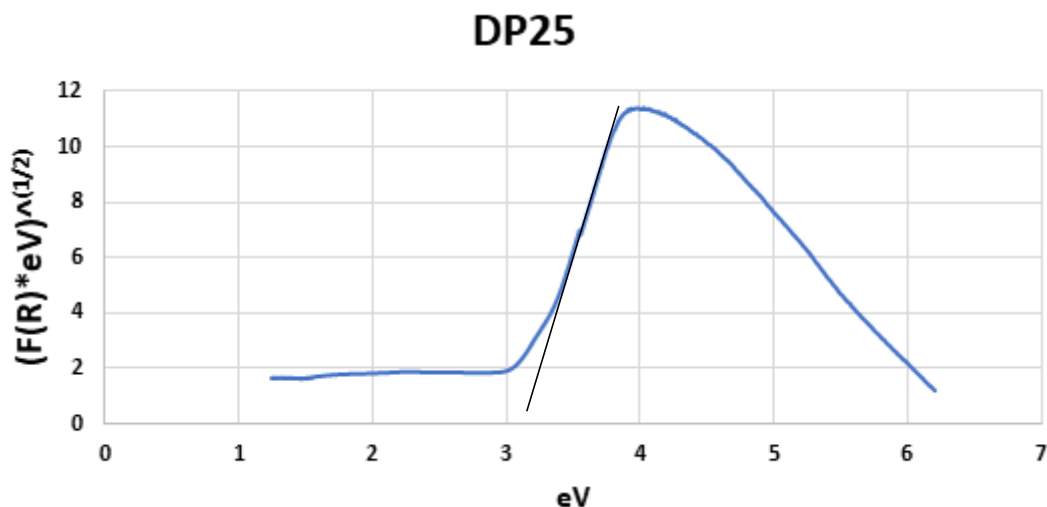


Figura 15. Determinación gráfica de la energía de banda prohibida para el DP25.

Se traza una recta tangente al punto donde comienza la línea recta del lado izquierdo del máximo. Usando los puntos sobre el perfil, se hace una regresión lineal para obtener la ecuación de la recta y su intersección con el eje de las abscisas representa el valor de la energía de banda prohibida. En este caso fue 3.2 eV, de esta forma se conoce la energía y consecuentemente la longitud de onda, a la cual será activado el catalizador.

De forma semejante, se realizaron los cálculos para los demás catalizadores y los valores de energía de banda prohibida, se reportan en la sección de resultados.

4.6.2. XRD

Para identificar las fases presentes en un material, su grado de cristalinidad y su tamaño de cristal, se aplica la técnica de difracción de rayos X.

Se hace incidir un haz de rayos X sobre la muestra del material que se desea analizar, el cual será difractado por los electrones de los átomos superficiales del material (Figura 16-17).

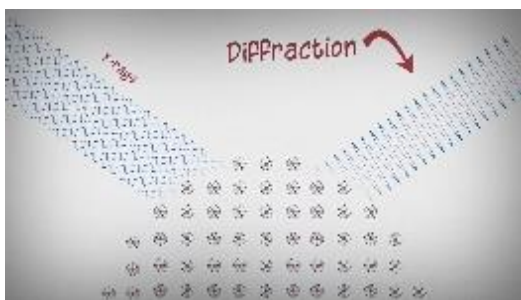


Figura 16. Haz de rayos X difractado por los electrones de los átomos superficiales del material.

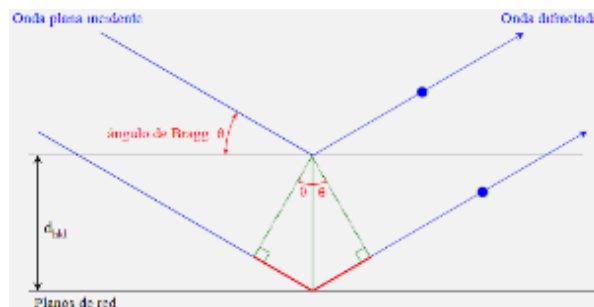


Figura 17. Esquema representativo del ángulo 2θ .

Este ángulo de difracción, llamado 2θ , es característico para cada fase cristalina (Figura 18) y se encuentra reportado en las bases de datos de A.S.T.M. de Joint Committee On Powder Diffraction Spectroscopy (J.C.P.D.S).

Los espectros de difracción de polvos por rayos X fueron obtenidos usando una radiación estándar de cobre ($\text{Cu K}\alpha$) en un Difractómetro de rayos X D8 Advance Bruker (UAM-Iztapalapa) (Figura 18). Las muestras fueron analizadas en el rango de ángulos 2θ de 5° a 70° , usando un escaneo constante de 6.87s. El XRD se utilizó para identificar las fases cristalinas presentes, especialmente la fase anatasa.



Figura 18. Difractómetro de rayos X D8 Advance Bruker.

4.6.3. Espectroscopia de infrarrojo (IR)

Se hace incidir un haz de luz en el rango de infrarrojo (800-3800 nm o el rango de energía asociado de 1.55-0.33 eV) sobre la muestra de catalizador sólido, para hacer vibrar a los enlaces entre átomos y poder cualificarlos. La Figura 19 presenta el equipo utilizado y a continuación, se describe de manera general el procedimiento de análisis:

1. Se coloca la muestra del catalizador que se desea caracterizar en el portamuestra al igual que en Reflectancia difusa por UV-Vis (Figura 13).
2. Nombrar la muestra y analizarla en el rango de longitudes de onda IR (800-3800 nm).
3. Sacar la muestra y limpiar muy bien el portamuestra para el siguiente análisis.



Figura 19. Espectrofotómetro de Infrarrojo Spectrum 3 MIR/NIR/FIR Spectrometer.

4.7.2. Descomposición de isopropanol para determinar sitios ácidos y básicos.

A continuación, se describen los pasos para efectuar la descomposición de isopropanol, reacción que permita identificar y cuantificar la fracción de reactivo que se descompone en propeno, diisopropil éter o acetona y eventualmente, esto permite determinar si predominan en el catalizador los sitios ácidos o básicos. La Figura 20 presenta las rutas de descomposición de isopropanol.

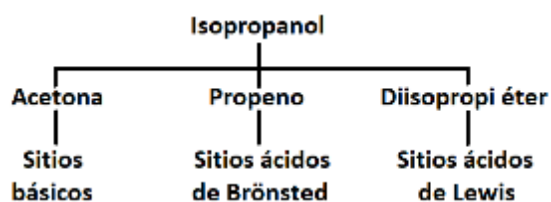


Figura 20. Rutas de descomposición de isopropanol.

1. Llenar el reactor tubular que se encuentra en el interior del prisma rectangular metálico (Figura21-a), en el orden mostrado en la Figura 21-b.

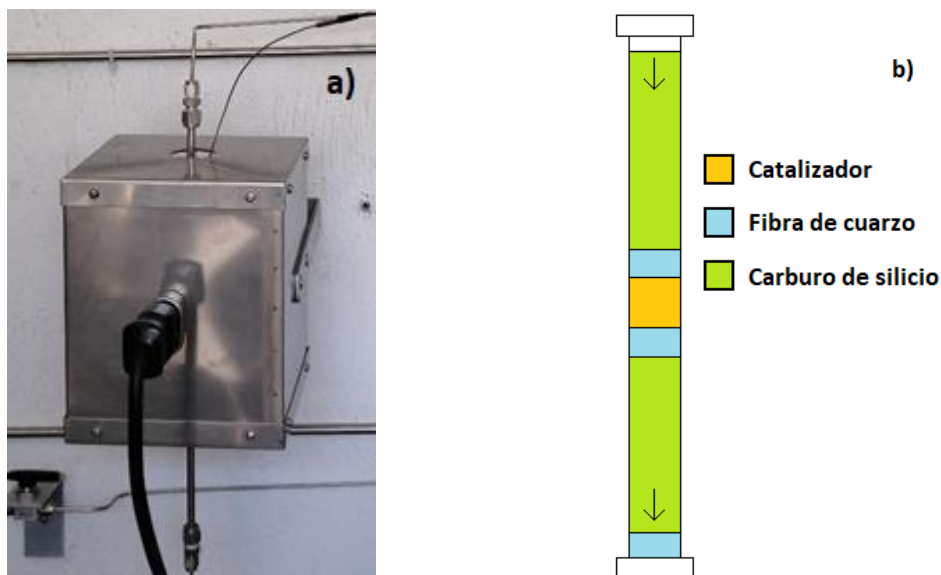


Figura 21. Reactor para la reacción de descomposición de isopropanol. a) Estructura donde se encuentra el reactor tubular. b) Esquema y secuencia de llenado del reactor.

2. Colocar el reactor en el sistema de reacción (Figura 23), no apretar muy fuerte.
3. Abrir el nitrógeno, para que comience a circular por el sistema de reacción y estabilizar el flujo.
4. Encender el baño María en cuyo interior se encuentra agua y la línea por donde fluye el isopropanol. El objetivo es calentar el agua para evaporar el isopropanol.
5. Calentar el reactor hasta 300°C y estabilizar la temperatura a través de un controlador.
6. El sistema tiene un auto-muestreador que envía las muestras vía inyección al cromatógrafo de gases PerkinElmer Clarus 690 GC (Figura 22). Cada 5 minutos se realiza el muestreo y análisis.



Figura 22. PerkinElmer Clarus 690 GC.

7. El cromatograma que entrega el GC, reporta los tiempos de retención de los productos principales, mostrados en la Tabla 6.

Tabla 6. Tiempos de retención de los productos de la descomposición de isopropanol usando el GC.

Compuesto	Tiempo (min)
Propeno	2.80-2.91
Acetona	2.95-3.10
Isopropanol	3.00-3.14
1-propanol	3.15-3.45
Diisopropil éter	3.45-3.80

8. Identificar y cuantificar los productos característicos de sitios básicos, ácidos de Lewis y ácidos de Brönsted, de acuerdo a la Figura 20. Para esto, el software midió el área bajo la curva de cada pico.
9. De manera semejante, se realizan experimentos a las temperaturas 275 y 250°C para tener información y calcular la energía de activación con la ecuación de Arrhenius.

La Figura 23 presenta el sistema global de reacción para la descomposición de isopropanol, esto es; el reactor, sus conexiones y equipos auxiliares.



Figura 23. Sistema de reacción para la descomposición de isopropanol.

4.7. Descripción y operación del reactor Photo CREC Water II – Modificado

En la Figura 24 se presenta el diagrama del reactor Photo CREC Water II – Modificado, cada una de las partes que lo conforman y equipos auxiliares.

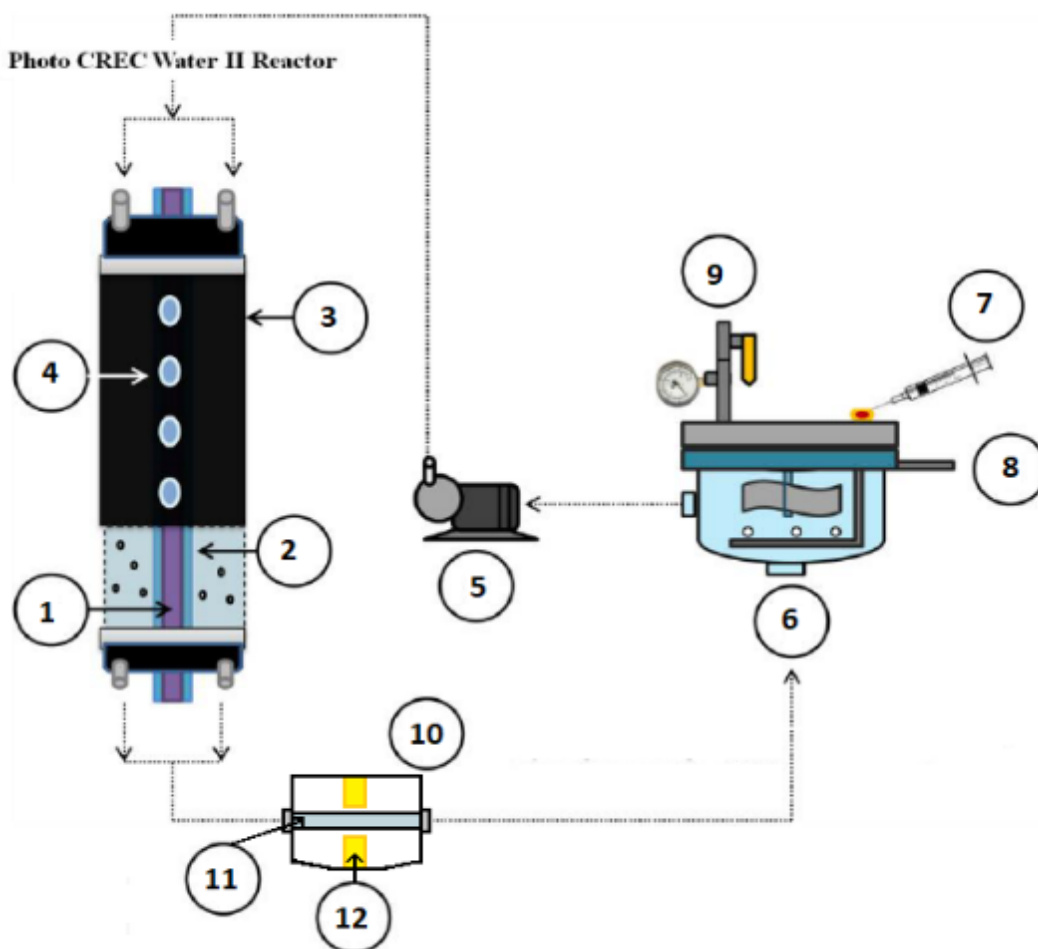


Figura 24. Diagrama esquemático del reactor Photo CREC Water II - Modificado
 (1) Lámpara BLB, (2) tubo de cuarzo, (3) cilindro externo de polietileno UV-opaco, (4) ventanas de sílice, (5) bomba centrífuga, (6) tanque de almacenamiento/mezcla de H_2 , (7) puerto de muestreo del gas, (8) inyector del gas, (9) válvula de purga de gas [7, 8], (10) reactor de luz visible, (11) tubo de cuarzo y (12) lámparas led en el rango de luz visible.

El sistema de reacción está formado por el reactor, la bomba y el tanque. Se coloca en el tanque una suspensión acuosa (agua desionizada) con el catalizador y un agente de sacrificio (etanol o fenol). Se enciende la bomba, para conducir a la suspensión del tanque al reactor y recircularla.

El reactor de luz UV consiste de dos tubos concéntricos. El tubo interno es de vidrio pyrex que absorbe 5% de la luz emitida por la lámpara BLB (Black Ligth Blue) de 15 W que tiene un rango de 340 a 410 nm de emisión. El segundo tubo (exterior) está hecho de polietileno que es opaco a la luz UV para minimizar la reflexión de la radiación [36, 37]. Entre ambos tubos se forma una región anular por la cual circula la suspensión de arriba hacia abajo. En el interior del tubo interno se encuentra la lámpara UV, que activará al catalizador para iniciar la reacción fotocatalítica.

El reactor tiene un tanque de mezclado hermético de acero inoxidable, diseñado y equipado para efectuar una buena mezcla de la solución de agua/etanol con TiO_2 en suspensión, tomar las muestras de gas, almacenar H_2 , alimentar con los gases inertes N_2 o Ar y evitar la presencia del O_2 presente en el aire. Una bomba centrífuga hace circular la suspensión en todo el sistema [3], [7].

La descripción hecha hasta el momento, corresponde a la versión anterior del reactor. Para realizar esta tesis, se amplió el prototipo, instalando un recipiente cilíndrico entre el reactor UV y el tanque de almacenamiento. El nuevo recipiente contiene un tubo de vidrio en posición horizontal por donde fluye la suspensión y a 2 cm de distancia de forma perpendicular al tubo, se encuentran dos lámparas led de luz blanca. La superficie interior del recipiente, tiene capacidad de reflejar la luz, tal que se pueda aprovechar al máximo.

4.8. Experimentos realizados en el reactor Photo CREC Water II – Modificado.

En esta sección se describen los pasos generales para realizar los experimentos.

1. Llenar el tanque de almacenamiento con 6.5 L de agua desionizada, prender la bomba y evacuar el aire de las mangueras. Ver Figura 25.



Figura 25. Tanque del reactor con 6.5 litros de agua desionizada.

2. Añadir a la suspensión el agente de sacrificio según sea el caso, ver Tabla 7. A continuación, se ilustran cálculos para el etanol. La Figura 26 muestra la mezcla de agua, catalizador y como se va añadiendo etanol.

$$V_{etanol} = \frac{6.5 \text{ L agua desionizada} \cdot 2\%}{100\%} = 0.13 \text{ L etanol}$$



Figura 26. Mezcla de agua desionizada, catalizador y etanol.

Tabla 7. Agentes de sacrificio.

Agentes de sacrificio	Cantidad
Etanol	2% v/v
Fenol	20 ppm de C

3. Pesar 1g de catalizador y añadirlo al tanque con agua desionizada, con el fin de obtener la concentración de $0.15 \frac{g_{cat}}{L}$. La Figura 27 presenta un gramo de Ti s-g, pero en esta tesis se usarán además otros catalizadores (Tabla 4).



Figura 27. Un gramo de catalizador Ti s-g usado en los experimentos.

4. Calibrar el potenciómetro (ver Figura 28) con las soluciones buffer (pH= 4, 7 y 10) de la forma siguiente:
 - a) Presionar la tecla “Cal”.
 - b) Indicar el primer valor de pH=4 hasta que se estabilice y después los siguientes de 7 y 10.



Figura 28. Potenciómetro usado en los experimentos.

5. Medir el pH en el tanque de almacenamiento y ajustar a 4, con el cual se han reportado los mejores resultados durante los experimentos [8, 29]. Para disminuir el pH se utiliza una solución de H_2SO_4 1M y para incrementarlo NaOH 1M.
6. Cerrar herméticamente el tanque de almacenamiento.
7. Purgar el aire contenido en el tanque con atmosfera de N_2 , revisar que no se encuentren fugas y fijar una presión de 5 psi dentro del tanque, la cual ha reportado los mejores resultados.
8. Iniciar el experimento, registrar el tiempo cero y tomar la primera muestra para inyectarla al cromatógrafo de gases.
9. Los primeros 30 minutos tienen por objetivo conseguir el equilibrio de adsorción del etanol sobre la superficie del catalizador y luego se encienden la lámpara UV y/o las lámparas visibles, para activar al catalizador y comenzar la reacción.
10. Tomar una segunda muestra después de encender la o las lámparas y cada media hora tomar las siguientes muestras, las cuales se analizan en el cromatógrafo de gases para detectar y cuantificar los compuestos presentes. El experimento dura 6 horas.

4.9. Análisis de las muestras y construcción de curvas de calibración.

Esta sección describe la metodología para construir las curvas de calibración de los compuestos en los diversos equipos y para analizar las muestras líquidas y gaseosas. Las primeras se analizan en el cromatógrafo de líquidos de alta resolución (HPLC), en el aparato de carbono orgánico total (TOC) y en el espectrofotómetro UV-Vis, para detectar y cuantificar el agente de sacrificio. Las segundas se analizan en el cromatógrafo de gases, para detectar y cuantificar los productos de la reacción fotocatalítica H_2 , CO, CO_2 y CH_4 .

4.9.1. Análisis de las muestras en el cromatógrafo de gases.

La muestra se volatiliza y se inyecta en la parte superior de una columna cromatográfica. La elución se produce por el flujo de una fase móvil de un gas inerte, que no interacciona con las moléculas del analito, ya que su única función es la de transportarlo a través de la columna [38].

A continuación, se describen los pasos realizados para analizar las muestras obtenidas de los experimentos, en el GC Agilent Technologies 7820A (Figura 39):

1. Abrir los tanques de N_2 , H_2 y aire comprimido.
2. Encender el cromatógrafo de gases, mostrado en la Figura 29.
3. Encender la computadora y abrir el programa GC 7820 online que controla al GC.
4. Abrir y descargar el método ya configurado que se va a utilizar para detectar y cuantificar los compuestos de las muestras.
5. Revisar que se estabilicen las temperaturas y flujos de los gases acarreadores y las líneas de base.
6. Crear una carpeta para guardar los cromatogramas, asignarles un nombre, inyectar la muestra y presionar “start”.
7. Inyectar una muestra cada 30 minutos hasta finalizar el experimento a las 6 horas de reacción, como se muestra en la Figura 30.



Figura 29. Cromatógrafo de gases Agilent Technologies 7820A.



Figura 30. Inyección de una muestra.

Se deben construir curvas de calibración para cada compuesto (H_2 , CO , CO_2 y CH_4), con el objetivo de conocer las concentraciones de las muestras de los experimentos. Para esto se preparan soluciones con concentraciones conocidas y se registra el área de la respectiva señal.

4.9.1-1. Construcción de curvas de calibración de H₂, CO, CO₂ y CH₄.

A continuación, se muestra el procedimiento para obtener un punto de la curva de calibración usando el GC y el reactor Photo CREC Water II – Modificado:

1. Cerrar herméticamente y purgar el aire del tanque de almacenamiento del reactor Photo CREC Water II – Modificado.
2. Llenar el tanque con H₂ si se va a construir la curva de calibración para hidrógeno, o bien, llenar con el gas del cual se pretenda construir la curva (CO, CO₂ o CH₄).
3. Regular la presión del tanque durante el proceso de llenado hasta alcanzar el valor de 1 atm (14.7psi).
4. Tomar una muestra con una jeringa y analizarla en el GC. Calcular el número de moles contenidos en el volumen de la muestra (V=100 μL) usando la ley de los gases ideales, a la temperatura de 298 K.

$$PV = nRT; n = \frac{PV}{RT} = \frac{(1 \text{ atm})(100 \times 10^{-6} \text{ L})}{\left(82.05 \frac{\text{L} \cdot \text{atm}}{\text{K} \cdot \text{Kmol}}\right)(298 \text{ K})} = 4.08983 \times 10^{-9} \text{ Kmol}$$

$$4.08983 \times 10^{-9} \text{ Kmol} \left(\frac{1000 \text{ mol}}{1 \text{ Kmol}} \right) = 4.08983 \times 10^{-6} \text{ mol} = 4.08983 \text{ } \mu\text{mol}$$

5. Medir la señal en el GC, para este caso resultó (número de moles, señal)= (4.08983 μmol, 9.4596X10⁶ unidades arbitrarias (ua)), o bien (n, señal) = (1 μmol, 2.3129x10⁶).
6. En forma semejante se calculan los otros puntos de la curva de calibración, variando el volumen en la jeringa.
7. Graficar los puntos para construir la curva de calibración, la cual se reporta en la Figura 31.

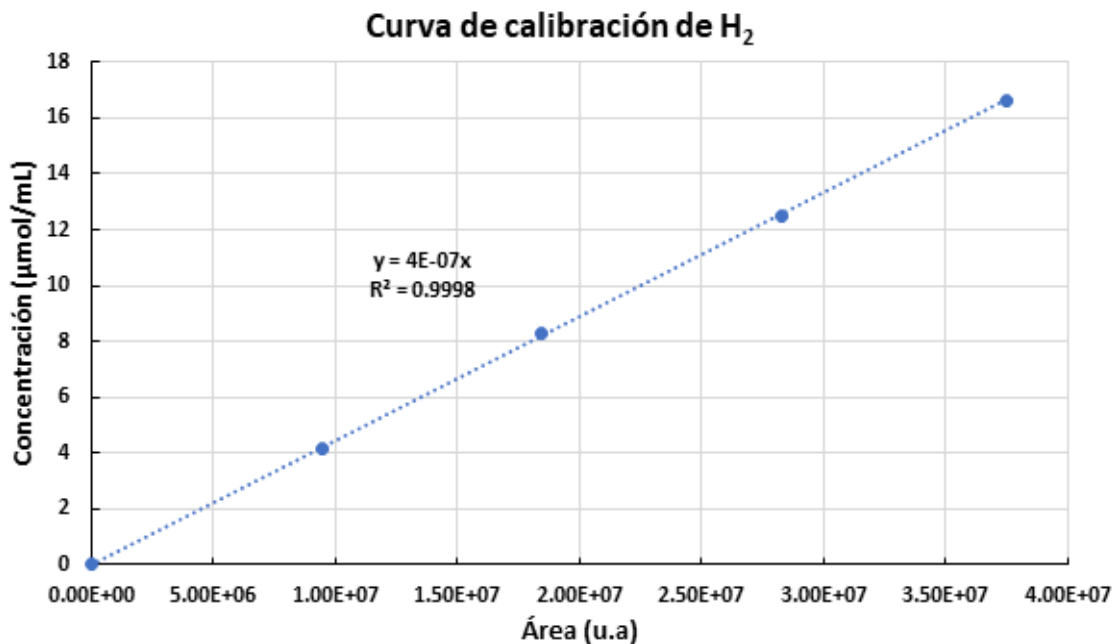


Figura 31. Curva de calibración de H₂.

De esta forma, la curva de calibración es:

$$C (\mu\text{mol}) = 4 \times 10^{-7} \times (\text{señal del cromatógrafo}).$$

De manera semejante se construyeron las curvas de calibración para los compuestos CO, CO₂ y CH₄.

La Figura 32 presenta la curva de calibración del CO.

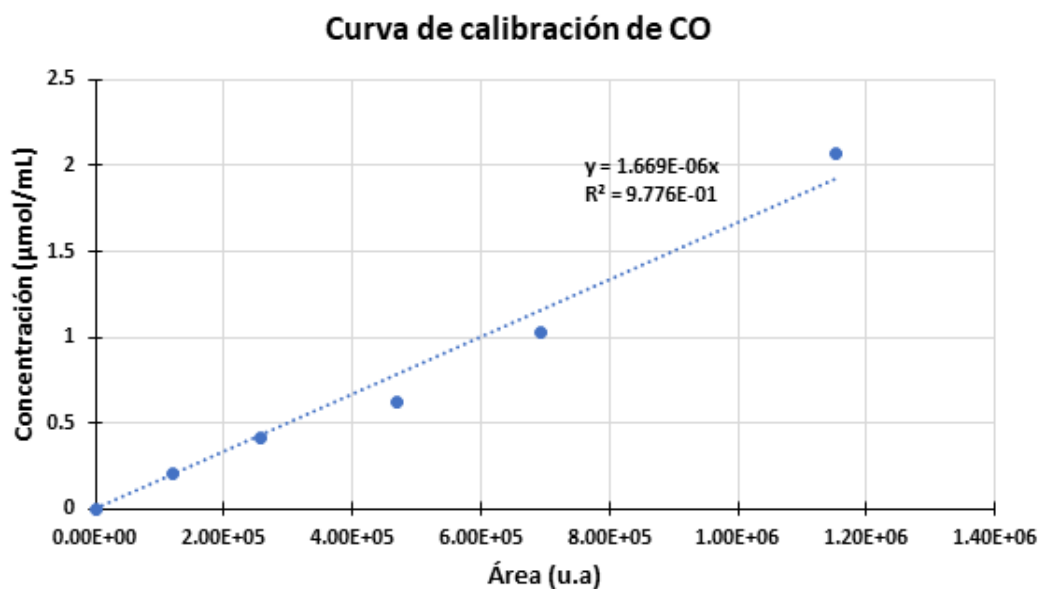


Figura 32. Curva de Calibración del CO con el GC.

La Figura 33 presenta la curva de calibración del CO₂.

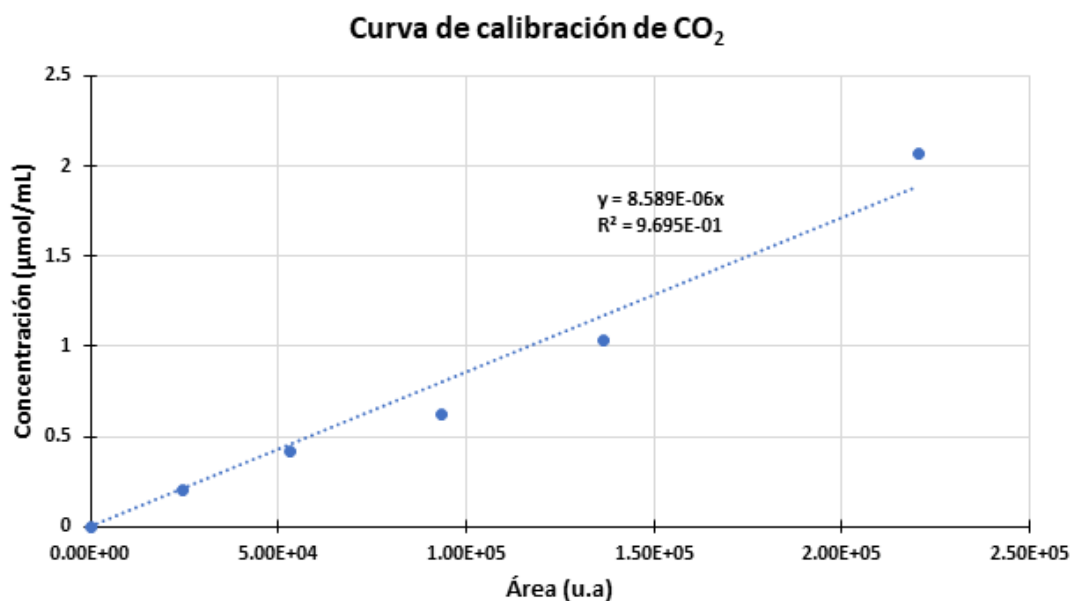


Figura 33. Curva de Calibración del CO₂ con el GC.

La Figura 34 presenta la curva de calibración del CH₄.

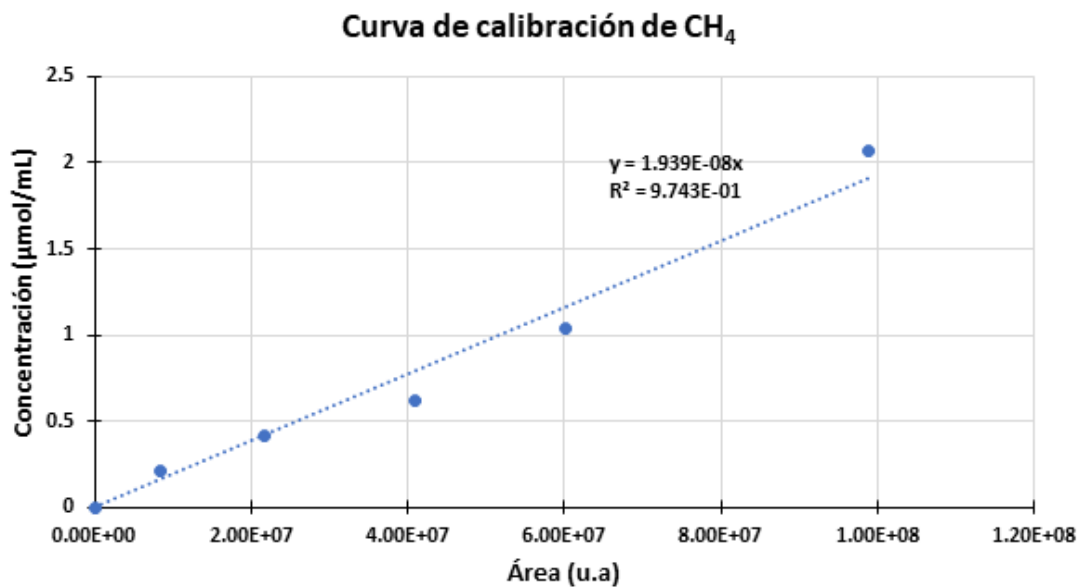


Figura 34. Curva de Calibración del CH₄ con el GC.

Se observa que los ajustes de las rectas a los datos experimentales son buenos, ya que el coeficiente de correlación es superior al 95%.

De esta forma, se dispone ahora de herramientas para calcular las concentraciones desconocidas de los compuestos en las muestras de los experimentos.

Se toman muestras de los experimentos y se analizan en el GC, se determina la señal y la concentración asociada a cada compuesto de acuerdo a la curva de calibración asociada.

4.9.2. Análisis de las muestras en el cromatógrafo de líquidos de alta resolución.

Este equipo, se utilizó para detectar y cuantificar los agentes de sacrificio utilizados, en este caso fue fenol. A continuación, se describen los pasos para utilizar el cromatógrafo de líquidos de alta resolución:

1. Encender el HPLC y el detector UV-Vis que tiene acoplado con una longitud de onda de 272 nm, que es la adecuada para detectar al fenol.
2. En la PC, abrir el programa Empower y seleccionar el HPLC a utilizar, ya sea el de UV-Vis o conductividad eléctrica.
3. Conectar el extremo de entrada de la columna al HPLC.
4. Si la columna es nueva o tiene mucho tiempo que no se utiliza, es necesario acondicionarla para mejores resultados y rendimientos, así como para tener menos ruido.
En este caso, se usará una columna C8 con una mezcla metanol/agua al 30/70 como fase móvil y para acondicionar con un flujo de 0.1 ml/min durante 20 h. Una vez ya acondicionada, está lista para usarse.
5. Seleccionar el archivo con el método de trabajo que usará el equipo para realizar el análisis, con un flujo de 1ml/min de la fase móvil.
6. Purgar la bomba que se va a utilizar para evitar la presencia del aire.
7. Purgar toda la línea cerrando la llave de paso y revisar que la fase móvil comience a salir por la línea de residuos. Después, abrir la llave de paso y verificar que la fase móvil salga por la columna.
8. Conectar el otro extremo de la columna para poder comenzar el análisis.
9. Oprimir el botón que monitorea las condiciones de operación y verificar la presión, debe estar en el rango de 1000-2500 psi para obtener buenos resultados. Si la presión se eleva más de 2500 psi, quiere decir que la columna está tapada y no va a funcionar.
10. Antes de inyectar la muestra que se desea analizar, hay que filtrarla con un filtro para jeringa para evitar el ingreso de partículas del catalizador al equipo.
11. Inyectar la muestra y comenzar el análisis.

12. Interpretar los cromatogramas que entrega el equipo con las áreas de cada pico, asociadas con las concentraciones de acuerdo a la curva de calibración previamente construida.

La Figura 35 muestra el HPLC Waters 2487 que se va a utilizar para el análisis de las muestras líquidas, el cual tiene acoplado un detector UV-Vis Waters 2487 y tiene instalada una columna C8.



Figura 35. Detector UV-Vis Waters 2487 acoplado al HPLC Waters 1525 con una columna C8 instalada.

4.9.2-1. Construcción de la curva de calibración de Fenol en el HPLC.

A continuación, se describen los pasos para crear una curva de calibración de fenol en el HPLC:

1. Hacer soluciones de fenol con concentraciones conocidas, en este caso fueron: 0, 2, 5, 10, 20 y 30 ppm de fenol.
2. Inyectar cada muestra y analizar los cromatogramas que entrega el equipo para asociar el área de cada pico con su concentración correspondiente.
3. Graficar y hacer una regresión lineal (Figura 36).

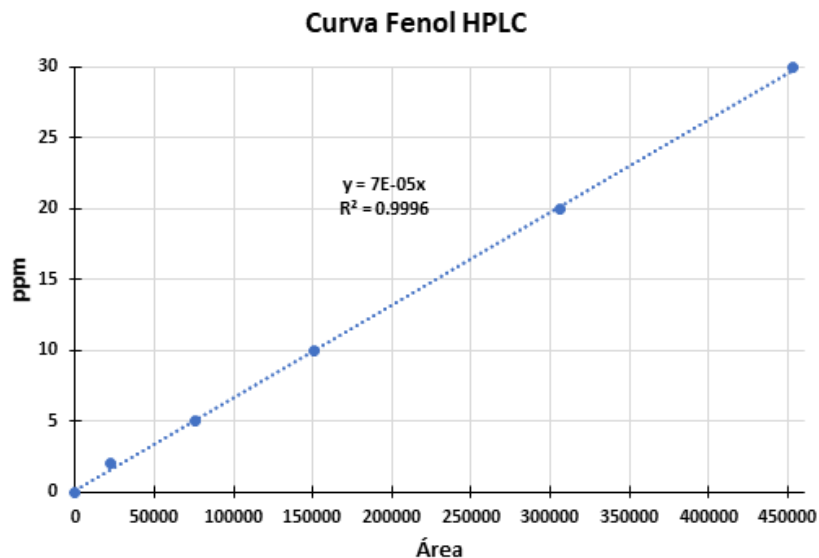


Figura 36. Curva de calibración de fenol en el HPLC.

4.9.3. Análisis de las muestras en el TOC.

A continuación, se describen los pasos para operar el equipo TOC-V_{CSN} Shimadzu (Figura 37) y determinar el carbono contenido en las muestras:

1. Abrir el tanque de gas de aire comprimido extra seco.
2. Prender el TOC y esperar a que la temperatura llegue a 670°C para poder operarlo.
3. Seleccionar la curva de calibración ya creada previamente.



Figura 37. TOC-V_{CSN} Shimadzu.

Se usaron las mismas soluciones estándar que se utilizaron en la construcción de la curva de calibración en el HPLC.

4.9.4. Análisis de las muestras en el UV-Vis.

A continuación, se describen los pasos para el análisis de muestras en un espectrofotómetro UV-Vis Thermo Scientific Evolution 60S mostrado en la Figura 38:

1. Prender el UV-Vis y colocar una USB para guardar los espectros que entregue el equipo.
2. Seleccionar el método de trabajo y longitud de onda a la cual se detecta el compuesto en estudio (para el caso del fenol es 269nm).
3. Colocar una celda únicamente con agua desionizada para establecer una línea base.
4. Iniciar análisis para que se estabilice la línea base.
5. Retirar el blanco y colocar la muestra que se desea analizar.
6. Nombrar a la muestra.
7. Iniciar el nuevo análisis.
8. Regresar al menú principal y guardar el espectro en la USB.



Figura 38. Espectrofotómetro UV-Vis Thermo Scientific Evolution 60S.

4.9.4-1. Construcción de la curva de calibración de Fenol en el UV-Vis.

Para determinar la concentración de todos los compuestos presentes en una muestra, que detectan a una longitud de onda determinada, es necesario construir una curva de calibración usando el equipo Espectrofotómetro UV-Vis Thermo Scientific Evolution 60S. En este trabajo se analizará fenol en las muestras.

1. Prepara las soluciones estándar con las concentraciones: 0, 2, 5, 10, 20 y 30 ppm de fenol.

2. Medir la absorbancia de cada estándar en el equipo y hacer dos repeticiones para revisar la reproducibilidad de los resultados.
3. Graficar los promedios de absorbancia de cada estándar y su concentración.
4. Hacer una regresión lineal para determinar la ecuación de la línea recta que representa los puntos (Figura 39).

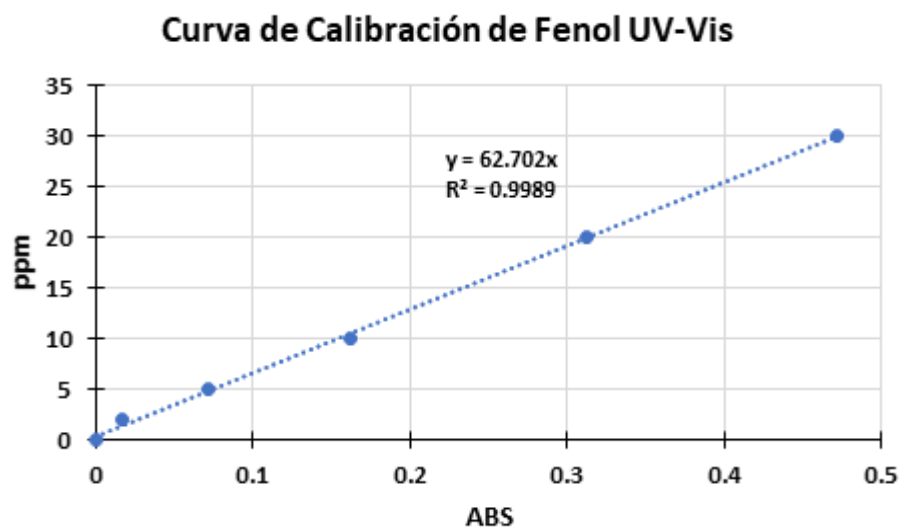


Figura 39. Curva de calibración para fenol en el UV-Vis.

De esta forma se han descrito las metodologías para proceder con el trabajo experimental.

CAPITULO V. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En esta sección se presentan y discuten los resultados obtenidos, bajo la siguiente secuencia:

- Materiales catalíticos sintetizados.
- Caracterización de los catalizadores: Reflectancia Difusa por UV-Vis, IR, XRD, sitios ácidos y básicos.
- Cromatogramas del GC de algunas muestras del experimento con el catalizador 1Pd s-g, mostrando las señales de H₂, CO, CO₂ y CH₄.
- Perfiles de concentración de H₂, CO, CO₂ y CH₄ contra tiempo de cada experimento, efectuados con los catalizadores sintetizados.
- Cromatogramas de HPLC obtenidos de las muestras líquidas, usando el catalizador 1Pd s-g y diferentes agentes de sacrificio.
- Perfiles de concentración de fenol, obtenidos con el HPLC, para el experimento con el catalizador 1Pd s-g.
- Perfiles de TOC de las muestras obtenidas de los experimentos, usando el catalizador 1Pd s-g y fenol.
- Espectros UV-Vis de las muestras, efectuando experimentos con fenol.
- Perfiles de concentración de fenol obtenidos con el UV-Vis, con experimentos usando el catalizador 1Pd s-g.
- Comparación de los resultados obtenidos con los diferentes equipos.
- Perfiles de concentración de H₂, CO, CO₂ y CH₄ obtenidos con el GC, realizando experimentos con luz UV y visible simultáneamente.

5.1. Perfil axial de irradiación de la lámpara UV.

La Figura 42 muestra el perfil axial de irradiación de la lámpara donde se muestra que, en los extremos, la radiación no es constante, sino que, únicamente en la parte central de la lámpara. Indudablemente, la emisión no constante de la lámpara a lo largo de la longitud, afectará a la reacción química.

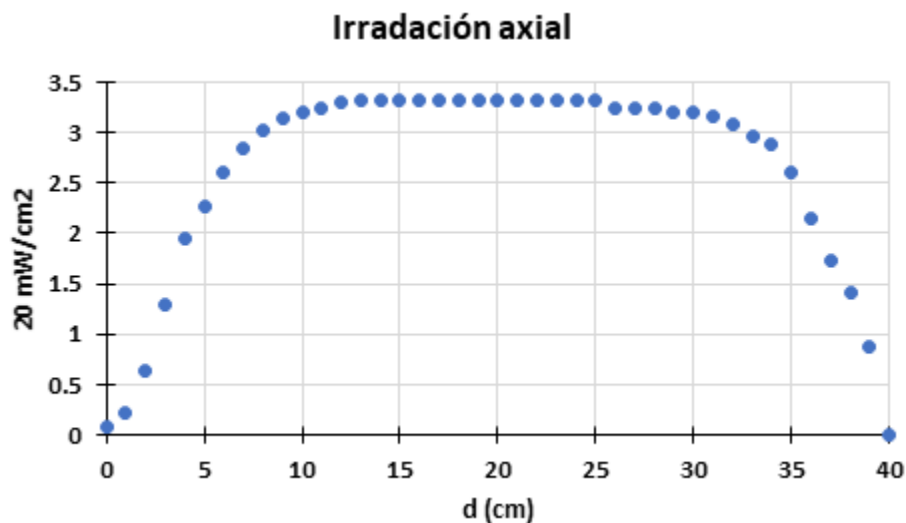


Figura 40. Perfil axial de irradiación de la lámpara.

Esta medición se hizo previamente a la síntesis y prueba de catalizadores.

5.2. Catalizadores sintetizados

Se usaron los catalizadores TiO_2 DP25 (SIGMA-718467) y TiO_2 sol-gel, que se muestran en las Figuras 41 y 42 respectivamente.



Figura 41. Ti s-g.



Figura 42. TiO_2 DP25.

En las Figuras 41 y 42, se puede observar que los materiales son de color blanco con diferente tonalidad y con diferentes fuerzas de cohesión entre sus partículas, ya que se nota mayor aglomeración en el TiO_2 DP25.

Usando el método de sol-gel, se sintetizaron los catalizadores: 1Pd s-g, 1Ni s-g, 1Au s-g, 1Au-1Ni s-g y 1Au-1Pd s-g (Figuras 43–47 respectivamente). Adicionalmente, empleando el

método de deposición-precipitación se prepararon los catalizadores: 1Pd d-p, 1Ni d-p, 1Au d-p, 1Au-1Ni d-p y 1Au-1Pd d-p.



Figura 43. 1Pd s-g.



Figura 44. 1Ni s-g

Las Figuras 43-45, muestran las fotografías de los catalizadores de TiO_2 dopados con los metales Pd, Ni y Au, se puede observar que la presencia de estos, determina el color de cada catalizador, donde el 1Pd s-g tiene un color café claro, el 1Ni s-g presenta un color amarillo claro y el 1Au s-g reporta un color morado.



Figura 45. 1Au s-g.



Figura 46. 1Au-1Ni s-g.

En las Figuras 46 y 47, se reportan las fotografías de los catalizadores con combinaciones de dos metales dopados en el soporte catalítico de TiO_2 , donde se ve que la presencia de estos afecta la apariencia, aglomeración y color. El 1Au-1Ni s-g presenta un color morado y una aglomeración parecida a la del 1Ni s-g; y el 1Au-1Pd s-g presenta un color gris y poca aglomeración.



Figura 47. 1Au-1Pd s-g.



Figura 48. 1Au-1Pd d-p.

En las Figuras 48-50, se puede observar que el Au depositado en lugar de dopado, hace que los catalizadores se vean más oscuros.



Figura 49. 1Au-1Ni d-p.



Figura 50. 1Au d-p.



Figura 51. 1Ni d-p.



Figura 52. 1Pd d-p.

Las Figuras 50-52, muestran colores diferentes a los reportados en las Figuras 43-45, lo que indica que el método de síntesis tiene un impacto en el color del catalizador.

Las fotografías de los catalizadores son un primer indicador de los efectos de los metales presentes, pero es necesario realizar las caracterizaciones de estos materiales para determinar su energía de banda prohibida usando reflectancia difusa (UV-Vis), difracción de rayos X (XRD) para determinar las fases presentes.

5.3. Caracterización de catalizadores antes de reacción.

En esta sección se presentan y discuten los resultados de las caracterizaciones de los catalizadores antes de reacción, usando las técnicas: espectroscopía UV-Vis con Reflectancia Difusa, espectroscopía infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR), difracción de rayos X (XRD) y determinación de sitios ácidos y básicos por descomposición de isopropanol.

Cabe resaltar que, para entender el efecto de la reacción química en el catalizador, es necesario primero caracterizarlo antes y después de la reacción química, de esta forma, la información de la caracterización antes de la reacción permitirá asociar las propiedades del catalizador con la actividad del material. La información del material después de la reacción química permitirá determinar si el material es catalíticamente estable, o bien, fue afectado por el proceso de reacción, en qué medida y cuales propiedades físicas y químicas fueron modificadas.

5.3.1. Reflectancia Difusa.

Se efectuó la caracterización de los catalizadores sintetizados, usando el espectrofotómetro de UV-Vis con reflectancia difusa, para determinar la longitud de onda a la cual se activa cada catalizador y su respectiva energía de banda prohibida.

Las Figuras 53 y 54, presentan los espectros que entrega el equipo para los diversos catalizadores.

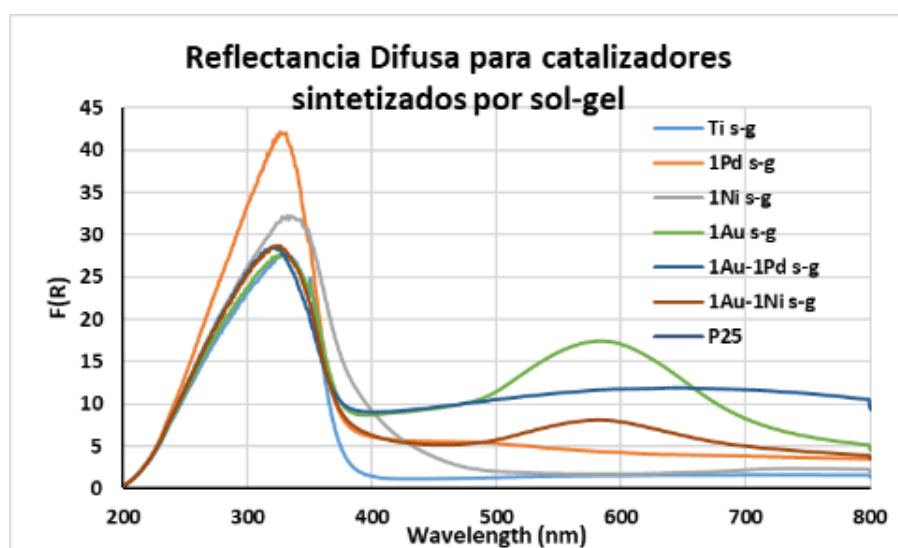


Figura 53. Espectros de Reflectancia Difusa UV-Vis de los catalizadores sintetizados por sol-gel.

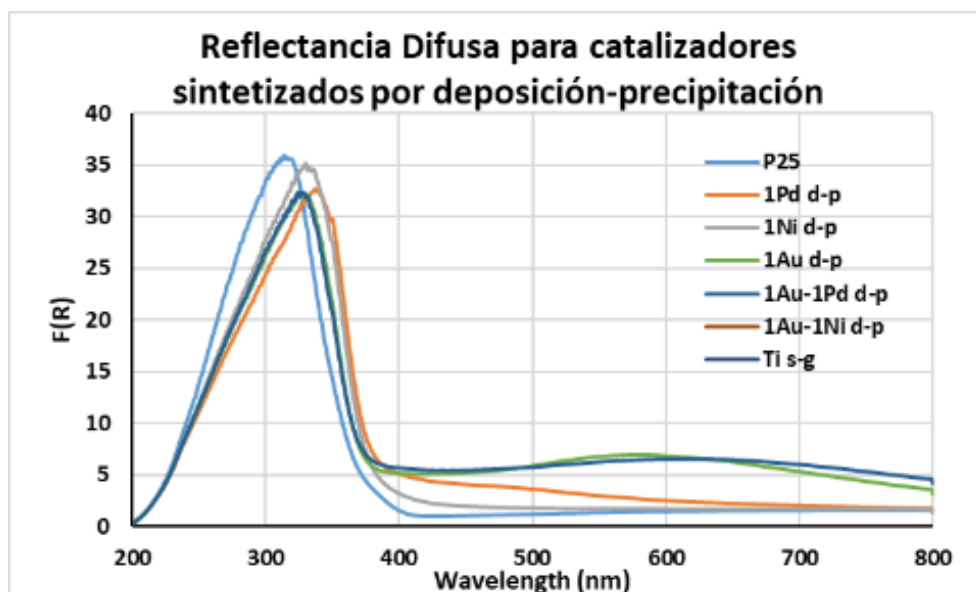


Figura 54. Espectros de Reflectancia difusa UV-Vis de los catalizadores sintetizados por deposición-precipitación.

En las Figuras 53 y 54, se observan diferencias en los espectros que indican cambios en la energía de banda prohibida (EG) de los distintos materiales. Los picos característicos de los plasmones de superficie que corresponden a la presencia de Au, se encuentran a la derecha del pico principal.

La diferencia de la intensidad del pico del plasmón de superficie del Au, es atribuido a la cantidad presente de Au en el soporte [39, 40] y al método de preparación del catalizador. Si el tamaño de partícula es menor a 10 nm, es difícil que se presente un pico bien definido del plasmón de superficie del Au [41], en los espectros de los catalizadores sintetizados por deposición-precipitación.

Por lo anterior, se concluye que el método de preparación del catalizador, afecta el tamaño de partícula y los espectros de reflectancia difusa UV-Vis.

Usando la información del equipo y el método de Kubelka Munk [35], se determina la energía de banda prohibida, explicado en la sección de metodología. La Tabla 8 reporta las energías de banda prohibida y longitud de onda asociada de cada catalizador.

Tabla 8. Energía de banda prohibida y longitud de onda para activar cada catalizador.

Catalizador	Energía de Banda Prohibida /eV	Longitud de onda /nm
P25	3.21	386
Ti s-g	3.24	382
1Pd s-g	2.99	414
1Ni s-g	2.64	469
1Au s-g	2.99	414
1Au-1Pd s-g	3.17	391
1Au-1Ni s-g	2.85	435
1Pd d-p	3.16	392
1Ni d-p	3.19	388
1Au d-p	3.20	387
1Au-1Pd d-p	3.18	390
1Au-1Ni d-p	2.58	480

Se observa que la presencia de los metales disminuye la energía de banda prohibida de cada catalizador, donde el menor valor de 2.58 eV, que corresponde al 1Au-1Ni d-p y puede ser activado con luz visible, así como aquellos catalizadores que se activan con longitudes de onda superiores a 400 nm: 1Pd s-g, 1Au s-g y 1Au-1Ni s-g.

Esta disminución de energía de banda prohibida, puede deberse a que el tamaño de partícula de estos catalizadores, es menor que los tamaños de los que se activarían con luz UV [42].

5.3.2. Espectrofotometría de infrarrojo (IR).

En la Figura 55, se muestran los espectros IR de los catalizadores sin ningún metal, que se llamarán blancos, obtenidos del equipo de espectrofotometría IR.

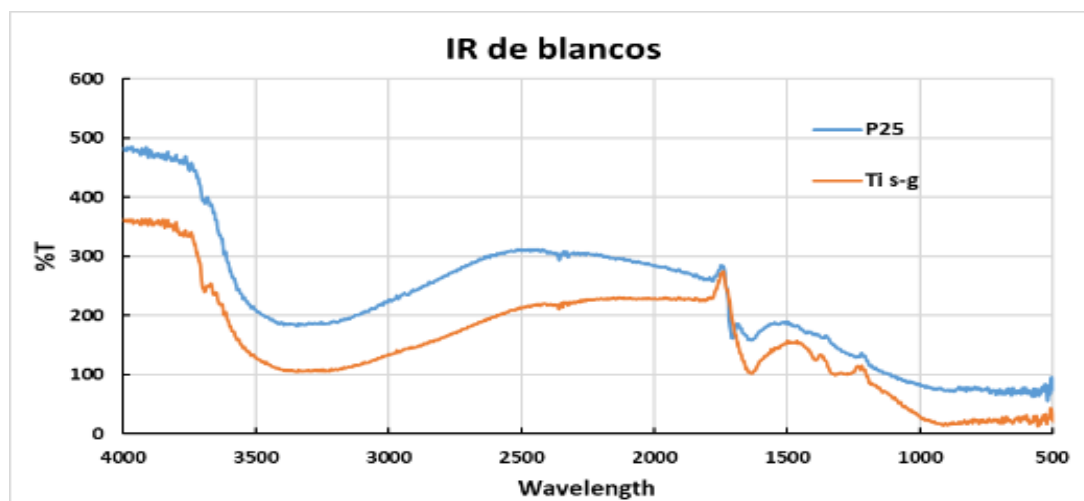


Figura 55. Espectros IR de los catalizadores sin metal.

Se observa que los espectros son muy similares entre sí, lo que quiere decir que se tienen los mismos enlaces y vibraciones en los catalizadores DP25 y Ti s-g. Por lo que se pueden usar para comparar los espectros de los demás catalizadores.

El rango entre 3800 y 3000 cm^{-1} y el pico en 1630 cm^{-1} , son representativos del enlace O-H, lo que indica la presencia de agua, mientras que, los picos que aparecen entre 2400 y 2000 cm^{-1} , son por impurezas y precursores de la síntesis que no reaccionaron [43-45].

La Figura 56 muestra los espectros IR de los catalizadores con metales sintetizados por sol-gel.

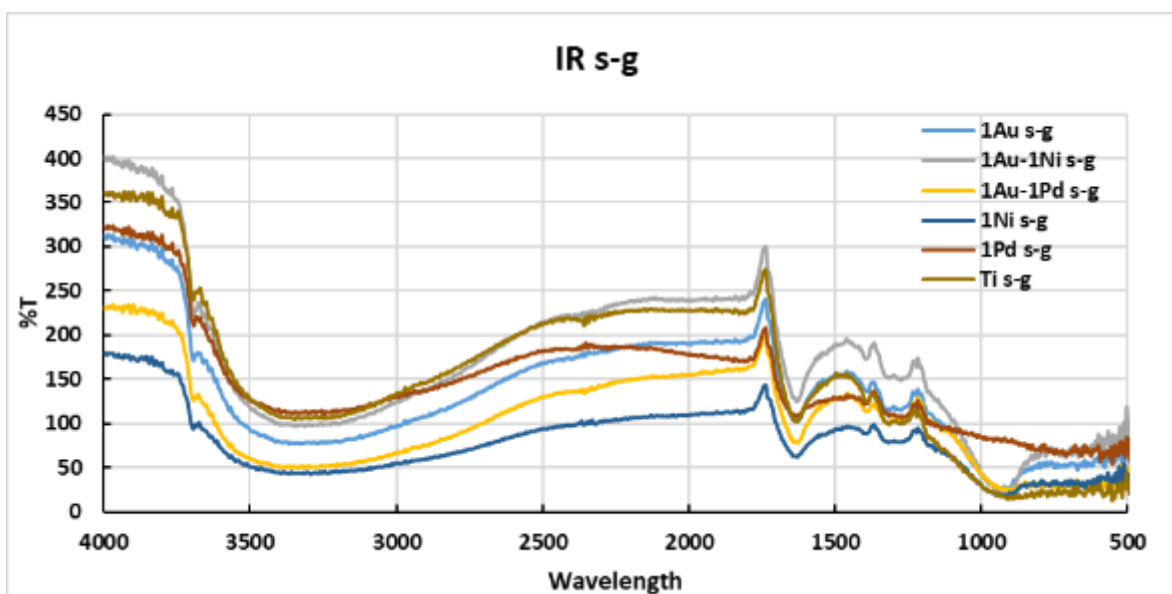


Figura 56. Espectros IR de los catalizadores con metales sintetizados por sol-gel.

Los espectros obtenidos de los catalizadores con metal y parejas de metales, sintetizados por sol-gel, muestran prácticamente los mismos picos que los reportados en el espectro de Ti s-g, posiblemente por los bajos porcentajes de metales usados.

La Figura 57 muestra los espectros IR obtenidos de los catalizadores con metales sintetizados por deposición-precipitación.

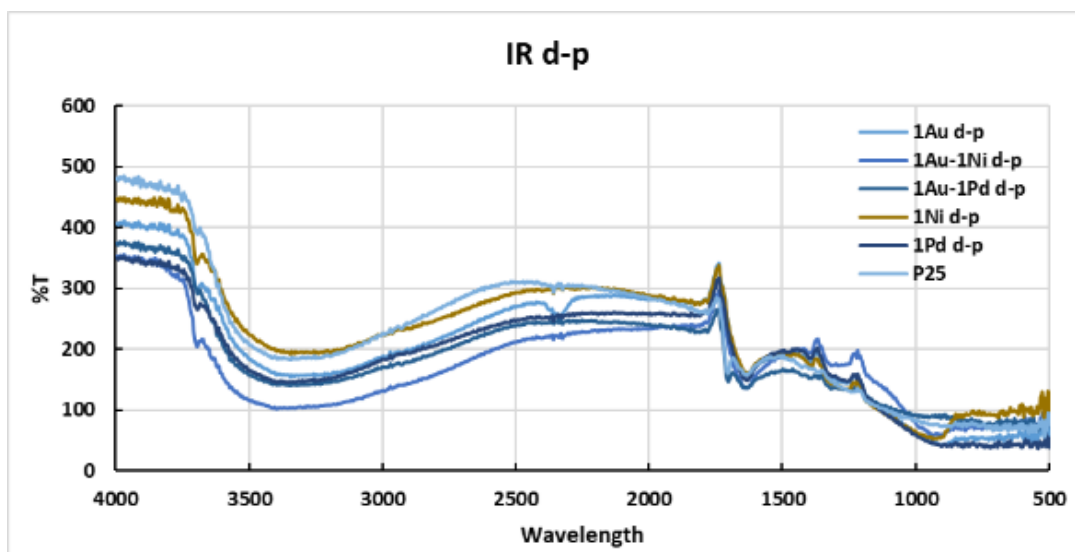


Figura 57. Espectros IR obtenidos de los catalizadores sintetizados por deposición-precipitación.

Los espectros obtenidos con los catalizadores sintetizados por deposición-precipitación, reportan espectros similares que el correspondiente al blanco DP25. De nuevo, es probable que los porcentajes de metales son pequeños y no se detectan, además queda evidente que la detección de los metales, no se ve afectada por el método de síntesis.

5.3.3. Difracción de rayos X (XRD).

Se caracterizaron algunos catalizadores por la técnica de XRD y la Figura 58 presenta los difractogramas reportados por éstos sintetizados por sol-gel.

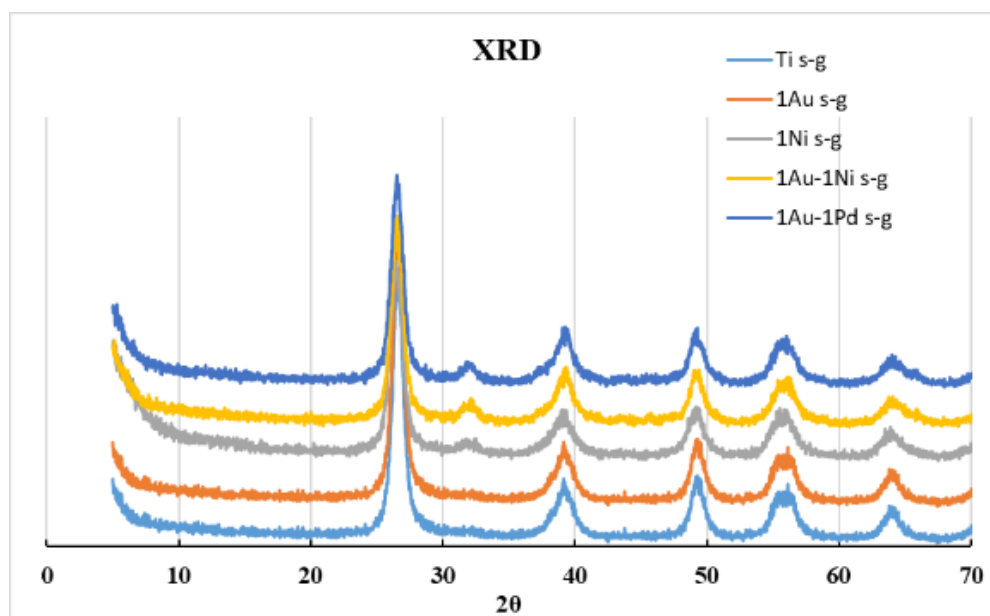


Figura 58. Difractogramas de rayos X de catalizadores sintetizados por sol-gel.

Se observa que los materiales sintetizados son cristalinos debido a los picos bien definidos en cada ángulo, además de que la única fase detectada es anatasa, pues las señales se siguen observando en los mismos ángulos 2θ que los reportados por el difractograma de anatasa pura según las Fichas de A.S.T.M. de Joint Committee On Powder Diffraction Spectroscopy (J.C.P.D.S), 25, 37, 48, 54, 55 aproximadamente, lo que asegura la estabilidad de la estructura del catalizador y que, la presencia de metales no afecta la estructura cristalina.

5.2.4. Determinación de sitios ácidos y básicos por descomposición de isopropanol.

Se efectuó la reacción de descomposición de isopropanol, que es una reacción conocida para determinar sitios ácidos y básicos. Con los resultados de la velocidad de reacción, se determinaron las energías de activación de las reacciones (Tabla 9) y los valores de basicidad y acidez de los catalizadores (Tabla 10).

Se usaron catalizadores con tamaño nanométrico (menor a 40nm) y se considera que el transporte de reactivo, desde la fase fluida hasta la superficie del catalizador, no es afectada por resistencias externas al transporte de masa. En este caso, la difusión externa es despreciable y la energía de activación aparente (E'), puede ser calculada de la ecuación de Arrhenius:

$$\begin{aligned}
 k &= A'e^{-E'/RT} \\
 r_p &= a_mkf(C_1, C_2, C_3 \dots) \\
 r_p &= a_mkf(x) \\
 r_p &= A'a_mkf(x)e^{-E'/RT} \\
 \ln(r_p) &= \ln \left[A'a_mkf(x)e^{-\frac{E'}{RT}} \right] \\
 \ln(r_p) &= \ln[A'a_mkf(x)] + \ln \left[e^{-\frac{E'}{RT}} \right] \\
 \ln(r_p) &= \text{constante} - \frac{E'}{RT}
 \end{aligned}$$

Usando las ecuaciones anteriores, a continuación, se ilustran los cálculos de la energía de activación aparente de la reacción de descomposición de isopropanol, con el catalizador Ti-s-g y los resultados se muestran en la Tabla 10.

La velocidad de reacción se calcula usando los datos: 0.1 g de catalizador, un flujo molar de 4.52×10^{-8} mol/s y teniendo una conversión de 0.1613 a 250 °C.

$$r_{rxn} = \frac{\text{Conversión} \cdot \text{Flujo molar}}{\text{Masa del catalizador}}$$

$$r_{rxn} = \frac{(0.1613)(4.52 \times 10^{-8} \text{ mol/s})}{0.1 g_{cat}} = 7.3 \times 10^{-8} \text{ mol/s} \cdot g_{cat}$$

De forma similar, se calculan las velocidades de reacción a 275 y 300 °C (Tabla 9), para después graficar $\ln(r)$ vs $1/T$ (Figura 59) y obtener la energía de activación aparente.

Tabla 9. Ln de las velocidades de reacción y $1/T$ para graficar y obtener la energía de activación aparente.

T (°C)	T (K)	1/T	Ln(Vel)
250	523	0.001912	-16.4328
275	548	0.001825	-14.9798
300	573	0.001745	-13.9357

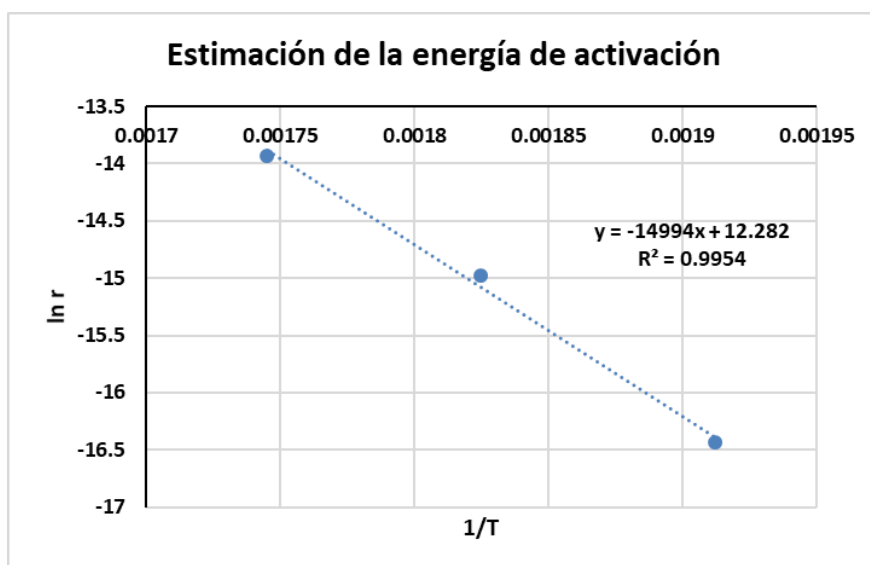


Figura 59. Estimación de la energía de activación

Donde la energía de activación se calcula usando el valor de la pendiente de la recta obtenida de la ecuación de la recta ajustada:

$$r = -14994(1/T) + 12.282$$

$$R^2 = 0.9954$$

Entonces la energía de activación aparente es:

$$m = \frac{Ea}{R}$$

De manera semejante, se procedió para obtener las energías de activación de las reacciones químicas realizadas con los otros catalizadores y se muestran en la Tabla 10.

Tabla 10. Energías de activación de la reacción de isopropanol con diferentes catalizadores.

Catalizador	Ea (Kcal/mol)	Ea (kJ/mol)
Ti s-g	29.79	124.60
1Pd s-g	14.52	60.74
1Au s-g	26.86	112.35

De la Tabla 10, se observa que los metales dopados en el soporte disminuyen la energía de activación (Ea) de la reacción de isopropanol.

Con respecto al Ti s-g, el 1Au s-g prácticamente no consiguió un cambio considerable de Ea.

La Tabla 11 presenta los valores de basicidad y acidez.

Tabla 11. Valores de basicidad y acidez determinados con la reacción de isopropanol de los catalizadores.

Catalizador	Basicidad	Acides de Brönsted	Acides de Lewis	Acides Total
Ti s-g	0.03	1.90	0.02	1.91
1Pd s-g	0.00	85.86	7.00	92.86
1Au s-g	0.00	78.98	2.95	81.93

Se observa que el catalizador 1Pd s-g reportó la mayor acidez total con 92.86, lo cual significa que el 92.86% del isopropanol se convirtió en especies ácidas, en este caso propeno y diisopropil éter. En otras palabras, las cantidades que se reportan en esta tabla, son rendimientos.

Lo anterior, indica que el Pd es un metal con mayor promesa que el Au para la producción de H₂, debido a que cuenta con mayor cantidad de sitios ácidos y esto favorece a la producción de H₂.

5.4. Cromatogramas de la producción de hidrógeno

En esta sección, se reportan los espectros obtenidos con el cromatógrafo de gases al analizar las muestras de hidrógeno, usando el detector TCD.

La Figura 60 presenta un cromatograma que reporta los tiempos de detección del hidrógeno para una muestra de 0.1ml de H₂, que servirán de base para construir la curva de calibración, además de detectar y cuantificar el hidrógeno de las muestras.

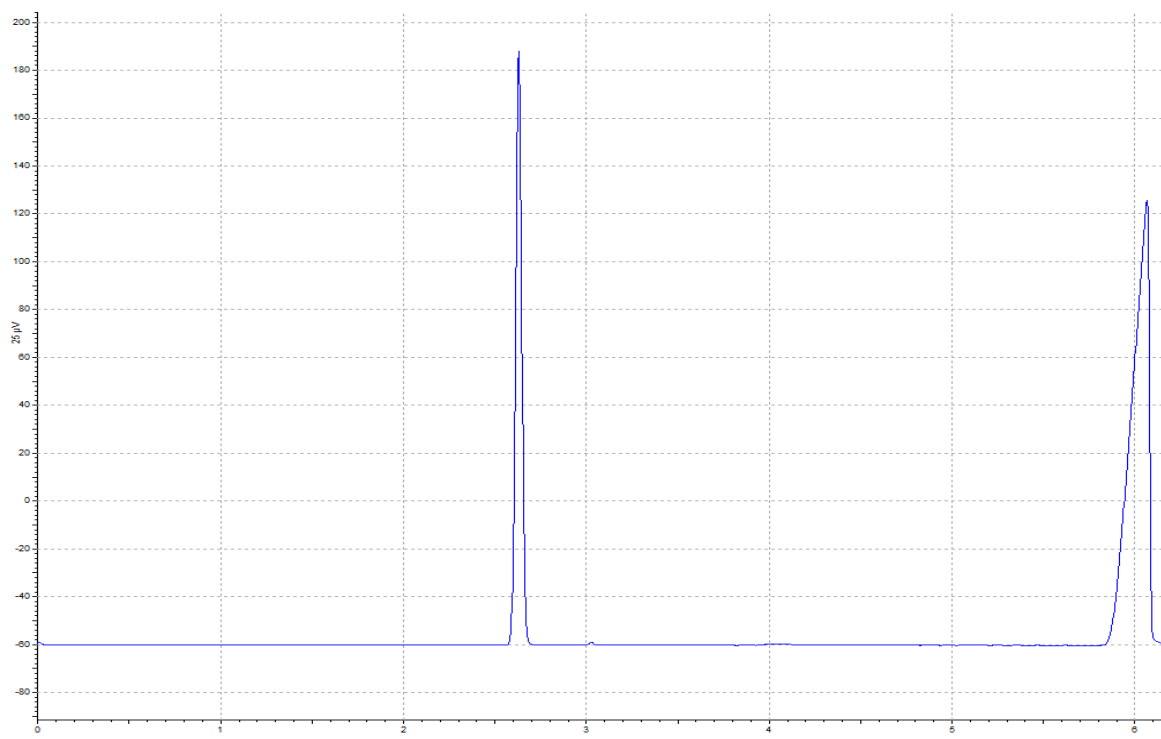


Figura 60. Cromatograma de los tiempos de detección de hidrógeno, usando 0.1ml de muestra de hidrógeno.

Se reportan dos picos, el de la izquierda en tiempo 2.6 min corresponde a la mezcla de gases de la muestra, mientras que el pico de la derecha a 5.9 min, corresponde al hidrógeno. Este tiempo de detección será utilizado para identificar el hidrogeno en todas las muestras de los experimentos.

5.3. Producción de Hidrógeno

En las siguientes figuras, se reportan los perfiles de producción de hidrógeno en $\mu\text{moles/mL}$ para los experimentos realizados con diferentes catalizadores. Las concentraciones de cada perfil, fueron obtenidas usando la curva de calibración reportada en el capítulo III de metodología, cuya ecuación es la siguiente:

$$\mu\text{mol} = 4 \times 10^{-7} \times \text{área}.$$

5.3.1. Resultados obtenidos con los catalizadores DP25 y Ti s-g.

La Figura 61 presenta la comparación de los perfiles de concentración de hidrógeno con los catalizadores TiO_2 DP25 y TiO_2 sol-gel.

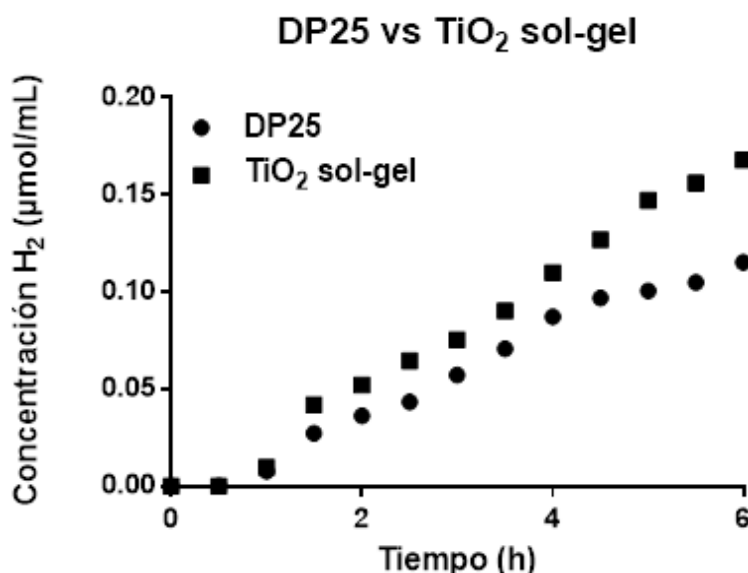


Figura 61. Perfiles de hidrógeno, utilizando el catalizador comercial TiO_2 P25 y TiO_2 sol-gel.

Se muestra que el catalizador TiO_2 sol-gel, tiene mejores producciones con respecto al comercial, el DP25 permite obtener una concentración máxima de $0.1153 \mu\text{mol/mL}$ a las seis horas de reacción, mientras que el TiO_2 sol-gel reporta una concentración máxima de $0.1679 \mu\text{mol/mL}$ y contiene esencialmente la fase anatasa. Por esta razón presenta mayor actividad fotocatalítica con respecto al TiO_2 DP25 que contiene 80% de anatasa y 20% de rutilo.

5.3.2. Resultados obtenidos con los catalizadores con metales

A continuación, se presentan las producciones obtenidas con los catalizadores dopados y/o impregnados con diferentes metales, tales como Au, Ni, Pd y parejas de Au-Ni y Au-Pd, que se presentan la Figura 62.

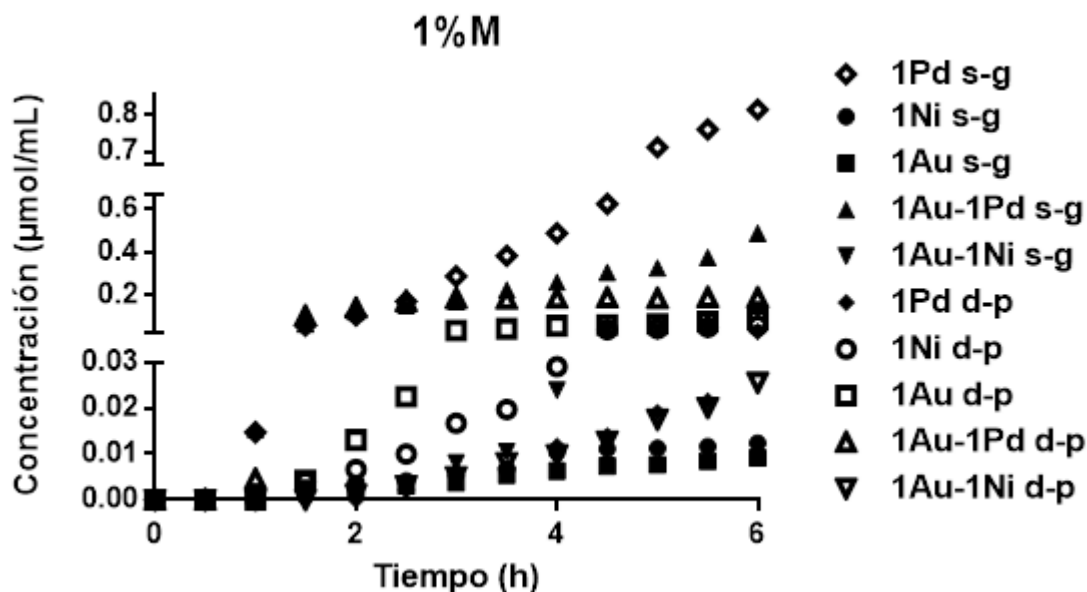


Figura 62. Perfiles de hidrógeno utilizando catalizadores con 1% wt de Au, Ni, Pd y parejas de Au-Ni y Au-Pd, soportados en TiO_2 .

Se puede observar que las mayores producciones de hidrógeno son obtenidas con 1Pd s-g alcanzando una concentración máxima de $0.813 \mu\text{mol/mL}$ a las 6 horas de reacción, seguido por 1Au-1Pd s-g con $0.488 \mu\text{mol/mL}$, 1Au-1Ni s-g con $0.132 \mu\text{mol/mL}$, 1Ni s-g con $0.012 \mu\text{mol/mL}$ y finalmente 1Au s-g con $0.009 \mu\text{mol/mL}$. Por lo anterior, es evidente que el método de sol-gel produce catalizadores más eficientes que deposición-precipitación.

Además, las producciones de hidrógeno con solamente Au o Ni, son $0.009 \mu\text{mol/mL}$ y $0.012 \mu\text{mol/mL}$ respectivamente. Sin embargo, usando un catalizador que contiene a los dos metales consigue una producción de $0.132 \mu\text{mol/mL}$, esto indica un incremento 1,366% y 1,000% respectivamente con respecto a los metales solos y es evidente el gran impacto de la sinergia entre estos dos metales (Au-Ni [19, 46]). Sin embargo, aún son mayores las producciones con Pd.

5.3.3. Comparación de todas las producciones de hidrógeno

La Figura 63 presenta la comparación de los perfiles de concentración de hidrógeno de todos los catalizadores usando luz UV.

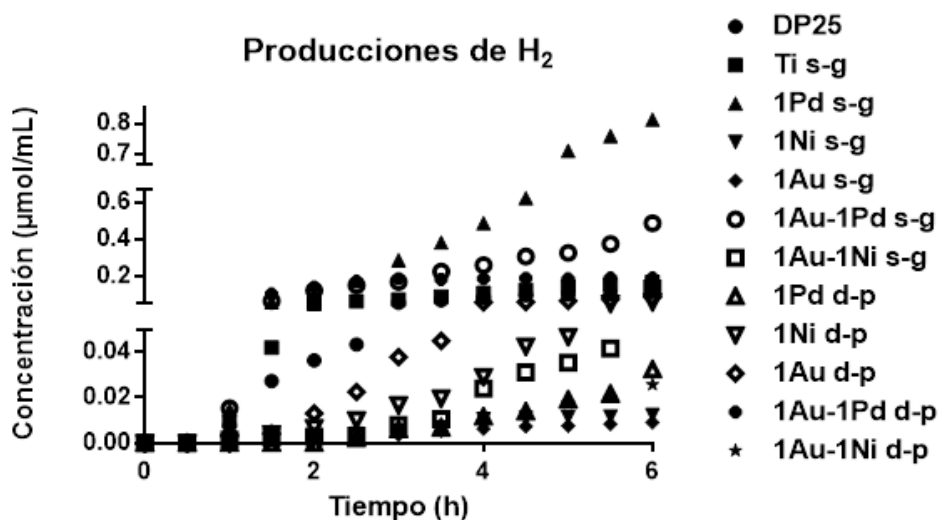


Figura 63. Perfiles de hidrógeno de todos los catalizadores sintetizados.

La Tabla 12 presenta las producciones de H_2 de mayor a menor concentración a las 6 horas de reacción.

Tabla 12. Producciones de H_2 .

No.	Catalizador	$\mu\text{mol/mL}$
1	1Pd s-g	0.8126
2	1Au-1Pd s-g	0.4881
3	1Au-1Pd d-p	0.1907
4	Ti s-g	0.1679
5	1Au-1Ni s-g	0.1321
6	DP25	0.1153
7	1Au d-p	0.0865
8	1Ni d-p	0.0610
9	1Pd d-p	0.0324
10	1Au-1Ni d-p	0.0256
11	1Ni s-g	0.0124
12	1Au s-g	0.0091

Las producciones de mayor a menor se obtuvieron con los siguientes catalizadores: (1) 1Pd s-g › (2) 1Au-1Pd s-g › (3) 1Au-1Pd d-p › (4) Ti s-g › (5) 1Au-1Ni s-g › (6) DP25 › (7) 1Au d-p › (8) 1Ni d-p › (9) 1Pd d-p › (10) 1Au-1Ni d-p › (11) 1Ni s-g › (12) 1Au s-g.

Los catalizadores que tuvieron mejor desempeño fueron: 1Pd s-g (0.8126 $\mu\text{mol/mL}$) y 1Au-1Pd s-g (0.4881 $\mu\text{mol/mL}$), lo que indica que la presencia del Pd, favorece a la producción de hidrógeno.

Las concentraciones intermedias fueron reportadas por los catalizadores: 1Au-1Pd d-p ($0.1907 \mu\text{mol/mL}$), Ti s-g ($0.1679 \mu\text{mol/mL}$), 1Au-1Ni s-g ($0.1321 \mu\text{mol/mL}$) y DP25 ($0.1153 \mu\text{mol/mL}$). Por lo anterior, es evidente que el Ni no favorece la producción final como lo hace el Pd, sin embargo, el Au y Ni forman una sinergia que mejora la producción con respecto a la obtenida con DP25.

Finalmente, las concentraciones más bajas fueron reportadas por los catalizadores: 1Au d-p, 1Au-1Ni d-p, 1Ni s-g y 1Au s-g.

5.4. Caracterización de catalizadores después de reacción

Primero se presenta una comparación entre las apariencias de los catalizadores 1Pd s-g y 1Au-1Ni s-g, antes y después de 6 horas de reacción, que se reporta en las Figuras 64 y 65.



Figura 64. Comparación de la apariencia del catalizador 1Pd s-g, antes y después de 6 horas de reacción.



Figura 65. Comparación de la apariencia del catalizador 1Au-1Ni s-g, antes y después de 6 horas de reacción.

En las Figuras 64 y 65, se observa que el color de los catalizadores 1Pd s-g y 1Au-1Ni s-g cambia después de la reacción, lo que indica que el estado de oxidación de los metales presentes y su estructura se modifican.

Debido a los cambios de color y aglomeración, se decidió caracterizar algunos de los catalizadores recuperados después de reacción.

5.4.1. Reflectancia Difusa

La Figura 66 reporta los espectros obtenidos de la reflectancia difusa de los catalizadores recuperados después de reacción, donde la “R” significa “recuperado”.

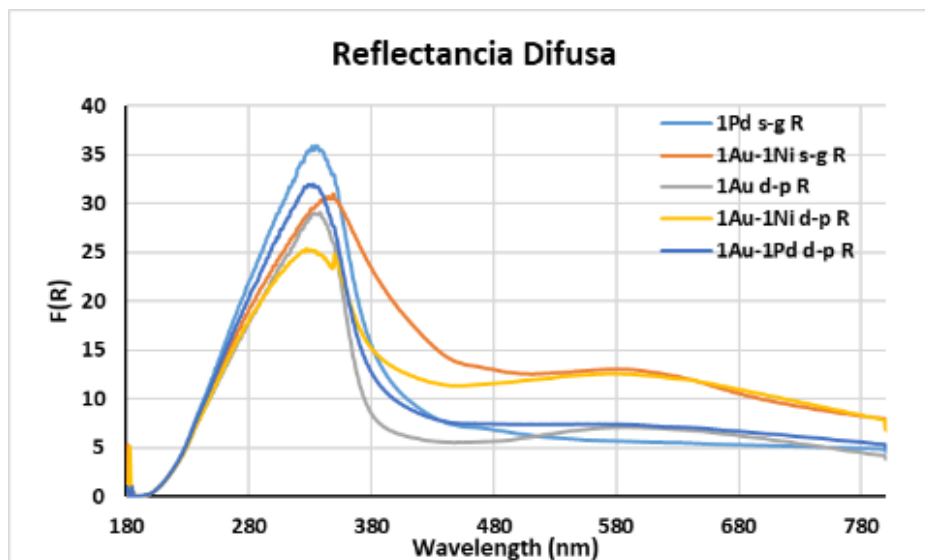


Figura 66. Espectros de reflectancia de los catalizadores recuperados.

Se observa que los espectros obtenidos de los catalizadores después de reacción, con respecto a aquellos antes de la reacción (Figura 53 y 54), se desplazan hacia la derecha, o sea hacia longitudes de onda correspondientes a luz visible, lo cual es un resultado muy importante.

La Figura 67, presenta una comparación de los espectros antes y después de reacción con el 1Pd s-g como ejemplo.

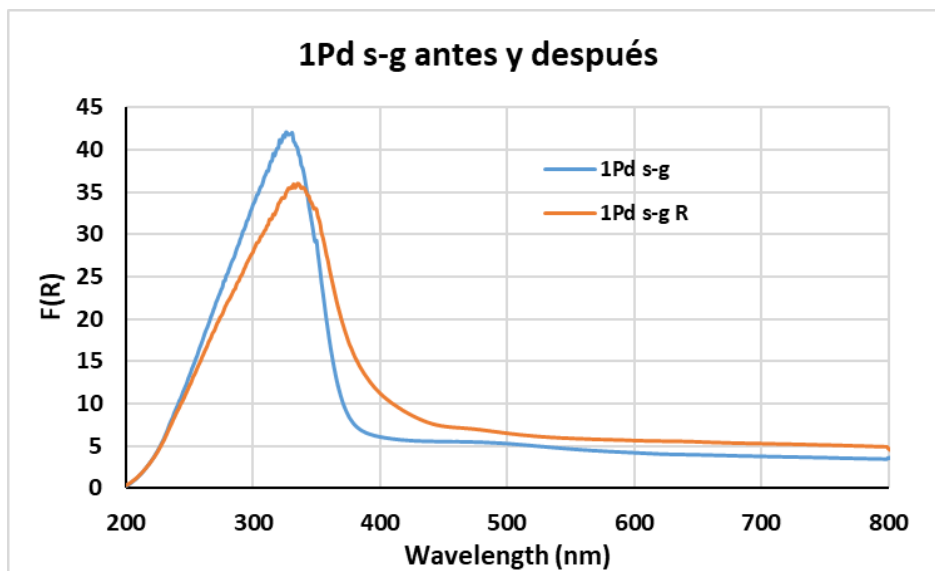


Figura 67. comparación de los espectros antes y después de reacción con el 1Pd s-g como ejemplo.

De manera semejante, se procede con los otros catalizadores y la Tabla 13 reporta los valores de las energías de banda prohibida antes y después de la reacción química, calculadas con el método de Kubelka Munk.

Tabla 13. Energías de banda prohibida antes y después de reacción.

Catalizador	EG antes /eV	λ /nm	EG después /eV	λ /nm	Δ EG /eV	$\Delta\lambda$ /nm
1Pd s-g	2.99	414	2.87	432	0.12	17
1Au-1Ni s-g	2.85	435	1.50	826	1.35	391
1Au d-p	3.20	387	3.08	402	0.12	15
1Au-1Ni d-p	2.58	480	2.57	482	0.01	2
1Au-1Pd d-p	3.18	390	2.90	427	0.28	38

De la Tabla 13, se observa que la mayoría de los catalizadores se activan con luz visible ($\lambda \geq 400\text{nm}$) con excepción de 1Au d-p y 1Au-1Pd d-p. El catalizador cuya energía de banda prohibida resultó más afectada por la reacción fue con el 1Au-1Ni s-g (Δ EG=1.38 eV; $\Delta\lambda$ = 391 nm), lo que significa que después de la reacción puede ser activado con luz de menor energía.

5.5. Estabilidad del catalizador 1Pd s-g.

Debido a que el catalizador 1Pd s-g presentó los mejores resultados (Figura 63), se seleccionó como el material que se usó en los siguientes experimentos, donde se realizaron 4 repeticiones con las mismas condiciones para probar su estabilidad y continuar haciendo experimentos. La Figura 68 muestra estos resultados.

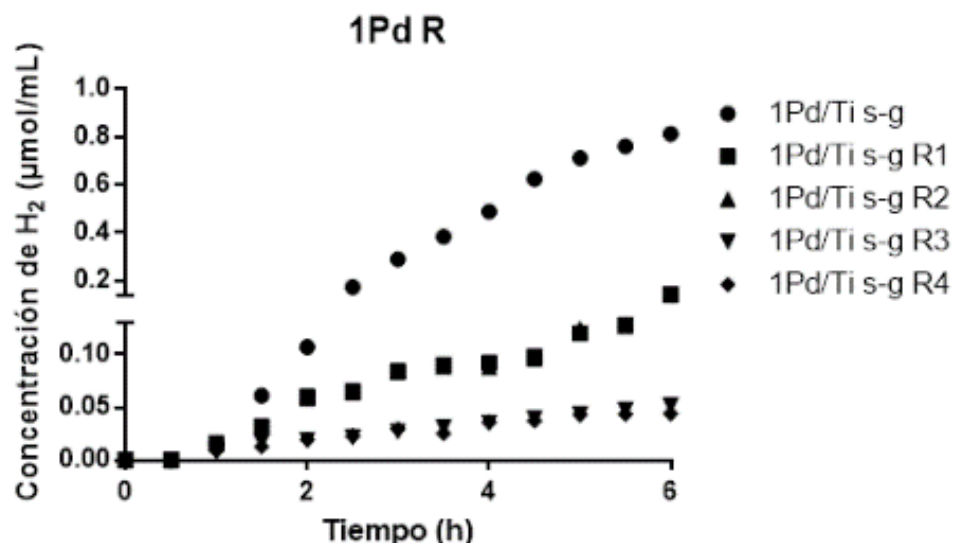


Figura 68. Perfiles de concentración de H₂ reusando el catalizador 1Pd s-g en experimentos sucesivos a las mismas condiciones.

Se observa que conforme se utiliza el catalizador, los resultados de la producción de H₂ van disminuyendo. Es probable que sea necesario regenerar al catalizador al terminar cada experimento, aunque lamentablemente el catalizador que se recupera se encuentra en el rango de 10-20% de la masa original. Lo que es un hecho, es que después del experimento, el catalizador cambia de color, aglomeración y su energía de banda prohibida, lo que puede indicar que ocurrió un cambio en el estado de oxidación del ión metálico.

5.6. Cuantificación de CO, CO₂ y CH₄.

Además de cuantificar el H₂ producido en los experimentos efectuados con etanol como agente de sacrificio, también se realizaron mediciones de CO, CO₂ y CH₄, obtenidos de los experimentos con los catalizadores Ti s-g, 1Pd s-g y 1Au-1Ni s-g. Los resultados se muestran en las Figuras 69-71 respectivamente.

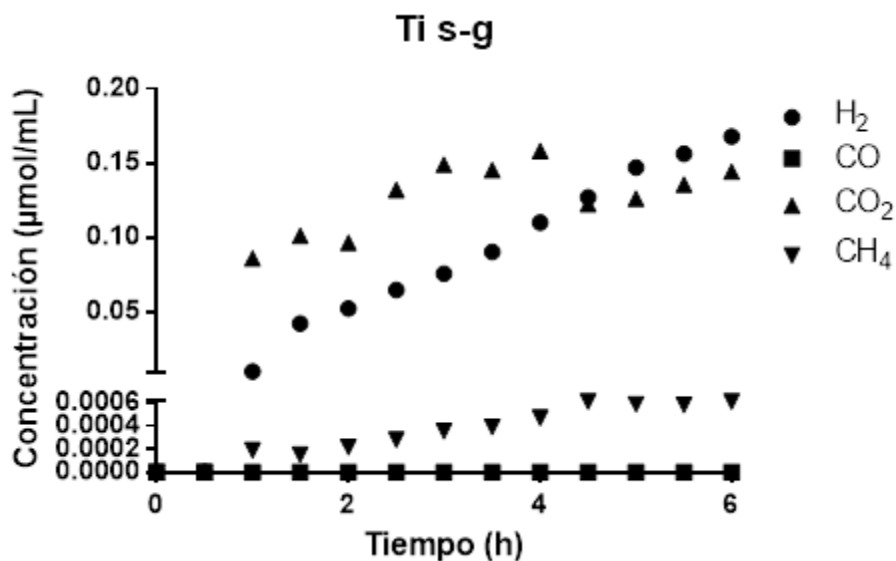


Figura 69. Perfiles de concentración de CO , CO_2 , CH_4 y H_2 de los experimentos con el catalizador Ti s-g y etanol como agente de sacrificio.

Se observa que la concentración acumulativa del H_2 se incrementa con el tiempo hasta alcanzar $0.168 \mu\text{mol/mL}$ a las 6 horas. Con respecto al CO_2 , durante las primeras cuatro horas, su concentración se incrementa, pero luego desciende. En una menor escala, el comportamiento del CH_4 es semejante al del CO_2 , pero después de las cuatro horas, el valor alcanzado se mantiene constante, indicando que su producción es estable. Este resultado, combinado con el del CO_2 indica que se afectó alguna reacción química que involucra a estos compuestos. No se reporta producción de CO , lo que indica que únicamente se realizaron oxidaciones totales, pero no parciales.

La Figura 70 presenta los perfiles de concentración de los compuestos obtenidos de experimentos con el catalizador 1Au-1Ni s-g.

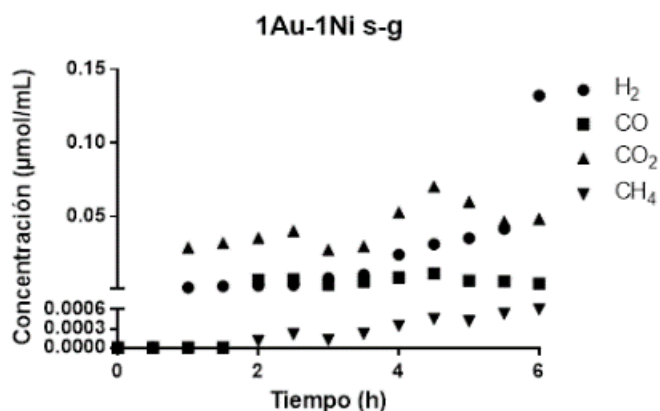


Figura 70. Perfiles de concentración de CO , CO_2 , CH_4 y H_2 de experimentos con el catalizador 1Au-1Ni s-g.

Se observa que existen algunas pequeñas diferencias entre los perfiles de los compuestos obtenidos con el catalizador 1Au-1Ni s-g, con respecto a aquellos obtenidos con el catalizador Ti s-g. En este caso, el valor máximo de H₂ es cercano al obtenido con Ti s-g, pero para los otros compuestos se obtienen concentraciones menores, indicando que los metales oro y níquel no tienen gran efecto en la producción de hidrógeno, pero si mejoraron los resultados con respecto a CO, CO₂ y CH₄, pues redujeron sus concentraciones y de preferencia se desea obtener hidrogeno lo más puro posible.

Adicionalmente, lo anterior puede indicar que al cambiar de catalizador se obtiene un nuevo esquema de reacciones y eventualmente, cambia la cinética y el mecanismo de reacción.

La Figura 71 presenta los perfiles de concentración de los compuestos con el catalizador 1Pd s-g.

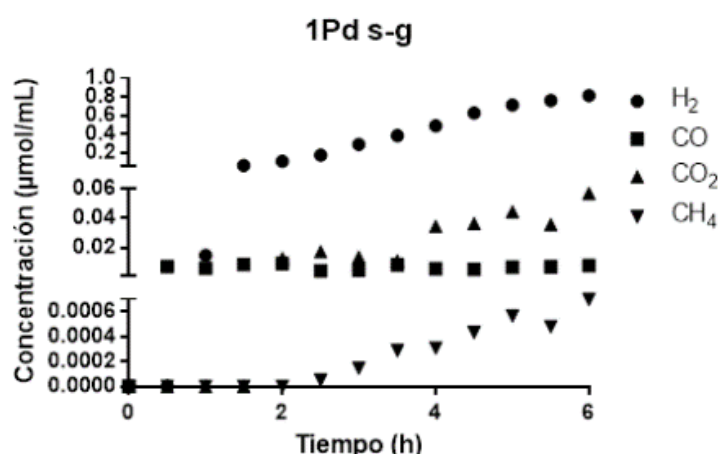


Figura 71. Perfiles de concentración de CO, CO₂, CH₄ y H₂ con el catalizador 1Pd s-g.

Se observa que el perfil de hidrógeno asciende hasta alcanzar un valor de 0.8126 μmol/mL y el perfil de CO se mantiene prácticamente constante a las 6 horas de reacción.

En la Tabla 14, se presenta la comparación de resultados de H₂, CO, CO₂ y CH₄ obtenidos de los experimentos con los catalizadores 1Pd s-g, 1Au-1Ni s-g y Ti s-g.

Tabla 14. Comparación de concentraciones en μmol/mL de H₂, CO, CO₂ y CH₄ a las 6h de reacción.

Catalizador	H ₂	CO	CO ₂	CH ₄
1Pd s-g	0.8126	0.0078	0.0568	0.0007
1Au-1Ni s-g	0.1321	0.0042	0.0483	0.0006
Ti s-g	0.1679	0.0000	0.1442	0.0006

De la Tabla 14 se observa que el catalizador 1Pd s-g reportó la mayor producción de hidrógeno y CO, mientras que el Ti s-g produjo más CO₂ indicando una mayor oxidación total.

5.7. Resultados utilizando fenol como agente de sacrificio y luz UV.

Se utilizó fenol (20 ppm de carbono) para sustituir al etanol como agente de sacrificio, debido a que es una molécula más resistente a la degradación y se quiso probar la eficiencia del catalizador en la producción de hidrógeno. Se analizó la fase gas y no se detectó H_2 , lo que indica que, el fenol no es un agente de sacrificio adecuado, ya que su anillo bencénico es muy difícil de romper.

Posteriormente se analizó la fase líquida en tres equipos diferentes (TOC, HPLC y UV-Vis) para determinar las ppm de carbono presentes. En la Figura 72 se presentan los perfiles adimensionales de concentración contra tiempo.

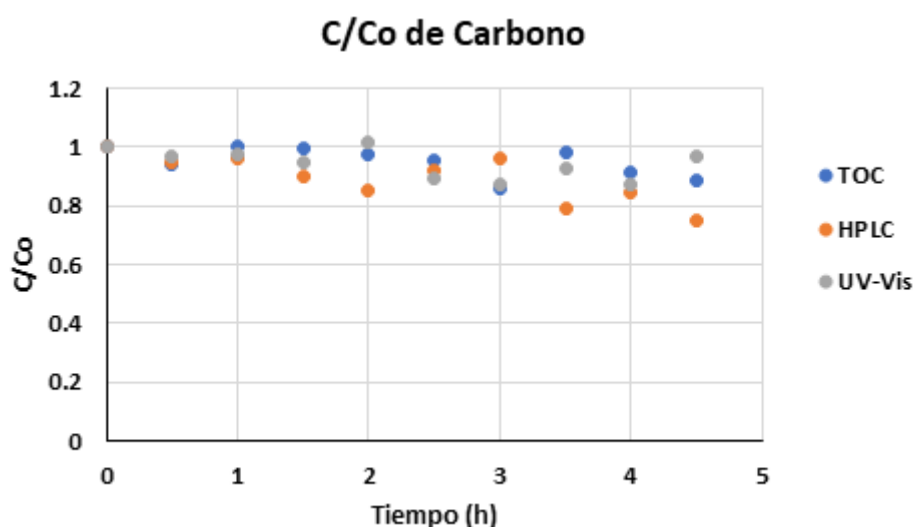


Figura 72. Perfiles de ppm de carbono en la fase líquida utilizando fenol como agente de sacrificio, obtenidos con HPLC, TOC y UV-Vis (270nm).

Se observa que el perfil obtenido con el TOC, tiene una ligera tendencia promedio a la baja, después de dos horas y media de reacción, indicando que durante el primer periodo el anillo aromático no se ha roto pero después de las 2.5 h, ocurre la ruptura e inicia la oxidación total y producción de CO_2 . La degradación del carbono fue de 12% a las 5 h de reacción.

Con respecto al perfil de UV-Vis, su comportamiento, aunque aleatorio, parece ser constante, indicando que las especies que eventualmente se producen, todas absorben a la misma longitud de onda. Cabe resaltar que, con este equipo no se detecta únicamente fenol, sino que, al conjunto de compuestos que absorben a 270nm.

El perfil de HPLC, en promedio reporta una tendencia a la baja, indicando la degradación del fenol en 25% a las 5 h de reacción. lo cual es corroborado por el perfil de TOC.

Al parecer, el carbono orgánico se degrada con un perfil semejante al de HPLC donde se detecta únicamente al fenol y esto indica la poca producción de compuestos intermediarios.

Las producciones de hidrógeno fueron nulas, sin embargo, sí se reporta alguna degradación de carbono orgánico, pero no se alcanzaron a degradar las moléculas resultantes para producir hidrogeno y se concluye que el fenol no es un agente de sacrificio adecuado, debido a la alta estabilidad de su molécula y en cambio, la molécula de etanol sí demuestra eficiencia adecuada para la producción de hidrógeno.

5.8. Reacciones con luz UV y visible.

Se adaptó el reactor para que se pudieran utilizar luz UV y visible al mismo tiempo, para irradiar con luz visible a aquellos catalizadores que se pueden activar con ésta. Como blanco, se irradió al catalizador Ti s-g con ambas luces y los resultados de producción de H₂ se presentan en la Figura 73.

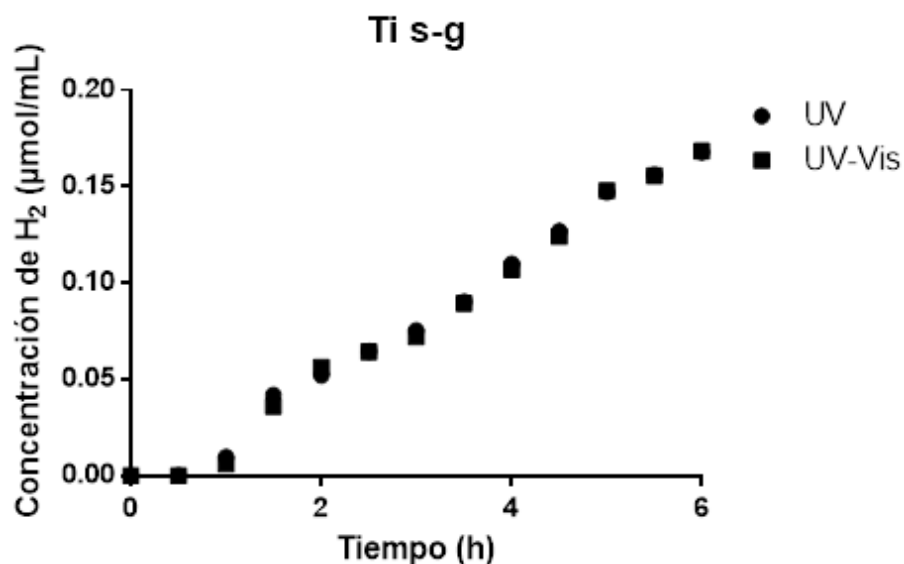


Figura 73. Perfil de concentraciones de H₂ con luz UV y UV-Vis con el catalizador Ti s-g.

Se observa que utilizar luz UV o simultáneamente UV y visible, no representa un gran cambio en las producciones de hidrógeno, esto es debido a que el catalizador Ti s-g, no presentaba señales en luz visible en los espectros de reflectancia difusa. Por lo anterior, los perfiles con UV (0.1680 µmol/mL) y UV-Vis (0.1685 µmol/mL), prácticamente coinciden.

También se realizaron experimentos con ambas luces con el catalizador 1Pd s-g, que es el que mejor resultados ha dado usando luz UV y los perfiles se muestran en la Figura 74.

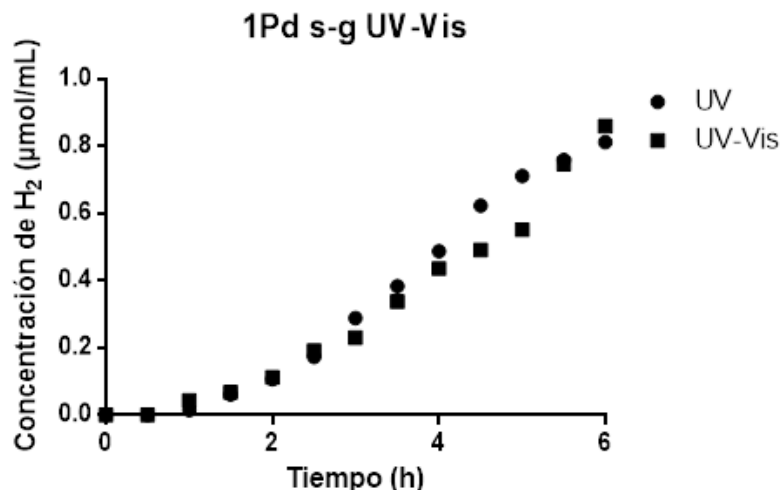


Figura 74. Perfiles de concentraciones de H_2 con luz UV y UV-Vis con el catalizador 1Pd s-g.

De nuevo y al igual que con Ti s-g, los perfiles de concentración de hidrógeno obtenidos con luz UV (0.813 $\mu\text{mol/mL}$) y con UV-Vis (0.86 $\mu\text{mol/mL}$), están muy cercanos entre sí, indicando que la luz UV tiene la contribución principal.

Se realizaron también experimentos con el catalizador 1Au d-p e irradiación UV y visible, los resultados se muestran en la Figura 75.

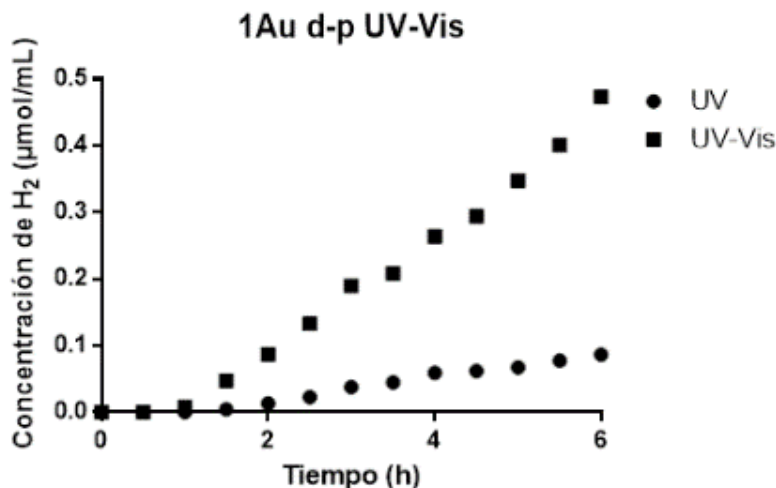


Figura 75. Perfiles de concentraciones de H_2 con luz UV y UV-Vis con el catalizador 1Au d-p.

Se observa que utilizando luz UV y visible simultáneamente, la concentración de hidrógeno obtenida aumenta hasta 0.4732 $\mu\text{mol/mL}$, mientras que con UV se obtienen 0.0865 $\mu\text{mol/mL}$, esto implica un aumento del 447%. Lo anterior indica que, en este caso cuando el oro está presente, la luz visible tiene la mayor contribución, manifestando el efecto benéfico del plasmón de oro como resultado de la irradiación con luz visible en la producción de hidrógeno.

La Tabla 15 muestra las concentraciones de hidrógeno con luz UV, con UV-Vis y la diferencia entre éstas.

Tabla 15. Concentraciones de hidrógeno ($\mu\text{mol/mL}$) obtenidas con diferentes catalizadores e irradiación UV y UV-Vis.

Catalizador	UV	UV-Vis	Δ concentración H_2
Ti s-g	0.1679	0.1685	0.0006
1Pd s-g	0.8126	0.8600	0.0474
1Au d-p	0.0865	0.4732	0.3867

El mayor cambio se reporta con el catalizador 1Au d-p. Por lo que irradiar con luz UV y visible simultáneamente a los catalizadores con oro, presenta un gran aumento en la producción de hidrógeno. Esta sinergia, al parecer, se debe a que el plasmón de oro ocurre a 530nm. Se usaron, lámparas led de luz blanca con irradiación en el rango de luz visible.

Se observa que un pico de emisión principal se localiza en el rango de longitudes de onda de 500-600nm, entonces el valor de 530nm queda comprendido en este rango y la ocurrencia del plasmón es confirmada.

CÁPITULO VI. CONCLUSIONES

1. La presencia de los metales en los soportes catalíticos, disminuye la energía de banda prohibida de cada catalizador, donde el menor valor fue reportado por el 1Au-1Ni d-p (2.58 eV) y puede ser activado con luz visible, así como aquellos catalizadores que se activan con longitudes de onda superiores a 400 nm: 1Pd s-g, 1Au s-g y 1Au-1Ni s-g. De esta forma, estos catalizadores representan una gran promesa para producir hidrógeno con luz visible.
2. El método de preparación del catalizador, afecta el tamaño de partícula y los espectros de reflectancia difusa UV-Vis.
3. Los metales dopados o depositados en el soporte de TiO_2 , no afectan a la fase anatasa, ya que las señales se siguen detectando a los mismos ángulos 2θ que los reportados por el difractograma de anatasa pura.
4. El 1Pd s-g disminuye la energía de activación (E_a) de la reacción de isopropanol y reportó la mayor cantidad de sitios ácidos de Brönsted y Lewis. Lo anterior indica que el Pd es un metal con mayor promesa que el Au y Ni para la producción de H_2 .
5. La presencia del metal, usando luz UV, permite incrementar la producción de hidrógeno en un 384% usando Pd y en un 191% usando la pareja de metales Au-Pd, ya que se reporta la mayor producción de $0.813 \mu\text{mol/mL}$ con 1Pd s-g (2.99 eV / 414 nm), seguida por el catalizador 1Au-1Pd s-g (317 eV / 390 nm) con $0.488 \mu\text{mol/mL}$ a comparación del Ti s-g que reporta una producción de $0.1679 \mu\text{mol/mL}$. Esto es una evidencia del gran efecto de la presencia del Pd.
6. Al reunir en un catalizador los metales Au y Ni, se consigue una gran sinergia con respecto a cuándo se usan solos, ya que se obtiene un incremento de 1366% y 1000% respectivamente con respecto a los metales solos. Las producciones de hidrógeno con solamente Au o Ni, son $0.009 \mu\text{mol/mL}$ y $0.012 \mu\text{mol/mL}$ respectivamente. Sin embargo, usando un catalizador que contiene a los dos metales, se consigue una producción de $0.132 \mu\text{mol/mL}$.
7. Conforme se utiliza el catalizador 1Pd s-g en experimentos sucesivos, los resultados de la producción de H_2 van decreciendo. Es probable que sea necesario regenerar el catalizador al terminar cada experimento, aunque lamentablemente el catalizador que se recupera se encuentra en el rango de 10-20% de la masa original. Lo que es un hecho, es que después del experimento, el catalizador cambia de color, aglomeración y de energía de banda prohibida.
8. Utilizando fenol como agente de sacrificio, las producciones de hidrógeno fueron nulas, sin embargo, sí se reporta alguna degradación de carbono orgánico, pero no se alcanzaron a degradar las moléculas resultantes para producir hidrogeno y se

concluye que el fenol no es un buen agente de sacrificio, debido a la alta estabilidad de su molécula.

9. El catalizador 1Pd s-g impulsa la reacción química donde participan el H_2 y CO en la medida que los produce en mayor cantidad con respecto a los otros catalizadores. De esta forma, se efectúa la oxidación parcial y no se favorece la oxidación total, y por lo mismo, la presencia del metal disminuye la producción de CO_2 .
10. Los perfiles de concentración de hidrógeno obtenidos con los catalizadores Ti s-g, 1Pd s-g y 1Au d-p con luz UV y visible, muestran aumentos del 0.3%, 5.8% y 447% respectivamente en la producción a las 6 horas de reacción.
11. Se acepta la hipótesis debido a que fue posible producir más de $0.8 \mu\text{mol/mL}$, usando el reactor Photo CREC Water II Modificado, con etanol como agente de sacrificio, luz visible y UV simultáneamente con un catalizador novedosos de TiO_2 dopados con 1% paladio.

CÁPITULO VII. PERSPECTIVAS

Se lograron avances en esta tesis relacionados con la producción de hidrógeno por el método de fotocátalisis heterogénea, ya que se obtuvo una concentración máxima de 0.813 $\mu\text{mol/mL}$ con el catalizador 1Pd s-g, el cual solo contiene 1% en peso de Pd, por lo que su síntesis no eleva mucho el costo de producción.

Se realizó una mejora en el reactor Photo CREC Water II – Modificado, ya que con la instalación de dos lámparas led con irradiación de luz visible, permite investigaciones futuras con otros metales y longitudes de onda de menor energía, que posteriormente podrían activarse con luz solar y disminuir costos.

Basado en los resultados anteriores, se proponen las siguientes actividades como trabajo a futuro:

1. Sintetizar otros catalizadores con oro y otros metales nobles (Pt, Cu, etc) que hagan sinergia con el oro y permitan obtener mejores resultados. Lo anterior, debido a que el oro presenta plasmón y es importante conocer su efecto en la producción fotocatalítica de hidrógeno.
2. Realizar experimentos con otro agente de sacrificio, tal como glicerol, 1,2- etanodiol, etc. Es importante estudiar el efecto del agente de sacrificio, dada su participación en el proceso fotocatalítico como consumidor de huecos positivos.
3. Realizar experimentos aprovechando las lámparas de luz visible instaladas en el reactor Photo CREC Water II – Modificado usando los catalizadores sintetizados de acuerdo al punto 1.
4. Proponer un modelo termodinámico para describir el comportamiento del sistema reaccionante, a través de los perfiles de concentración de cada compuesto detectado. Se usará el método estequiométrico.
5. Proponer un modelo cinético para predecir las velocidades de reacción de cada compuesto detectado, usando el modelo de Langmuir-Hinshelwood.

CAPITULO VIII. REFERENCIAS

- [1] M.A.H. Mazatán, Producción de Hidrógeno por degradación de compuestos orgánicos en agua mediante el proceso de fotocátalisis heterogénea, in, Universidad Autónoma de México, 2014.
- [2] N.V.a.T.D. C. C. Nguyen, J. Mater, Review: Recent Advances in the Development of Sunlight-Driven Hollow Structure Photocatalysts and their Applications, Chem. A, (2015).
- [3] F.O. A. Calzada Hernández, F. Guayaquil; C. Guzman, S. Escobedo; H. de Lasa, B. Serrano Rosales, Quantum yield for hydrogen production in photocatalytic water splitting using TiO₂-Pt prepared by different methodologies, in: X.I.C.o.t.M.H. Society (Ed.) Quantum yield for hydrogen production in photocatalytic water splitting using TiO₂-Pt prepared by different methodologies, 2015.
- [4] J.I.S. C. A. Estrada Gasca, Energías alternas: propuesta de investigación y desarrollo tecnológico para México, First ed., 2010.
- [5]
https://www.euskadi.eus/contenidos/informacion/plan_energia_eolica/es_8109/adjuntos/docum entol/3-energia-eolica_c.pdf in, 2015.
- [6] A.C. Badillo, Producción foto-electroquímica de hidrógeno empleando semiconductores no óxidos preparados por la ruta química suave, in, Universidad Autónoma de Nuevo León, 2012.
- [7] S.E. Salas, Photocatalytic water splitting using a modified Pt-TiO₂ kinetic modeling and hydrogen production efficiency, in, The University of Western Ontario, 2013.
- [8] S. Escobedo Salas, B. Serrano Rosales, H. de Lasa, Quantum yield with platinum modified TiO₂ photocatalyst for hydrogen production, Applied Catalysis B: Environmental, 140-141 (2013) 523-536.
- [9] A.C. Hernández, Producción de Hidrógeno por la disociación del agua mediante Fotocátalisis Heterogénea, empleando el reactor Photo CREC Water II Modificado: Síntesis y prueba de catalizadores de TiO₂ dopados e impregnados con Pt, propuesta de fotorreducción de CO₂ y generación de H₂O₂, in, Universidad Autónoma de Zacatecas, 2015.
- [10] A.M.R. H. M. Poggi-Varaldo, J. A. Pineda-Cruz, S. Caffarel-Méndez, Libro de ciencia y tecnología N°2: Teconologías Solar-Eólica-Hidrógeno-Pilas de combustible como fuentes de energía, Primera ed., 2009.
- [11] M. Reza Gholipour, C.-T. Dinh, F. Béland, T.-O. Do, Nanocomposite heterojunctions as sunlight-driven photocatalysts for hydrogen production from water splitting, Nanoscale, 7 (2015) 8187-8208.
- [12] A. Kudo, Y. Miseki, Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting, Chemical Society Reviews, 38 (2009) 253-278.
- [13] M. Salaices, B. Serrano, H.I. de Lasa, Experimental evaluation of photon absorption in an aqueous TiO₂ slurry reactor, Chemical Engineering Journal, 90 (2002) 219-229.
- [14] S. Escobedo, B. Serrano, A. Calzada, J. Moreira, H. de Lasa, Hydrogen production using a platinum modified TiO₂ photocatalyst and an organic scavenger. Kinetic modeling, Fuel, 181 (2016) 438-449.
- [15] S.K. Das, M.K. Bhunia, A. Bhaumik, Self-assembled TiO₂ nanoparticles: mesoporosity, optical and catalytic properties, Dalton Transactions, 39 (2010) 4382-4390.
- [16] Z.H.N. Al-Azri, W.-T. Chen, A. Chan, V. Jovic, T. Ina, H. Idriss, G.I.N. Waterhouse, The roles of metal co-catalysts and reaction media in photocatalytic hydrogen production: Performance evaluation of M/TiO₂ photocatalysts (M=Pd, Pt, Au) in different alcohol–water mixtures, Journal of Catalysis, 329 (2015) 355-367.

- [17] W.-T. Chen, A. Chan, D. Sun-Waterhouse, J. Llorca, H. Idriss, G.I.N. Waterhouse, Performance comparison of Ni/TiO₂ and Au/TiO₂ photocatalysts for H₂ production in different alcohol-water mixtures, *Journal of Catalysis*, 367 (2018) 27-42.
- [18] C.E. Barrios, E. Albiter, J.M. Gracia y Jimenez, H. Tiznado, J. Romo-Herrera, R. Zanella, Photocatalytic hydrogen production over titania modified by gold – Metal (palladium, nickel and cobalt) catalysts, *International Journal of Hydrogen Energy*, 41 (2016) 23287-23300.
- [19] A.L. Luna, E. Novoseltceva, E. Louarn, P. Beaunier, E. Kowalska, B. Ohtani, M.A. Valenzuela, H. Remita, C. Colbeau-Justin, Synergetic effect of Ni and Au nanoparticles synthesized on titania particles for efficient photocatalytic hydrogen production, *Applied Catalysis B: Environmental*, 191 (2016) 18-28.
- [20] H.-y. Lin, C.-y. Shih, Efficient one-pot microwave-assisted hydrothermal synthesis of M (M=Cr, Ni, Cu, Nb) and nitrogen co-doped TiO₂ for hydrogen production by photocatalytic water splitting, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 411 (2016) 128-137.
- [21] M.A. Nadeem, M. Murdoch, G.I.N. Waterhouse, J.B. Metson, M.A. Keane, J. Llorca, H. Idriss, Photoreaction of ethanol on Au/TiO₂ anatase: Comparing the micro to nanoparticle size activities of the support for hydrogen production, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 216 (2010) 250-255.
- [22] M.A. Nadeem, M. Murdoch, G.I.N. Waterhouse, J.B. Metson, M.A. Keane, J. Llorca, H. Idriss, Photoreaction of ethanol on Au/TiO₂ anatase: Comparing the micro to nanoparticle size activities of the support for hydrogen production, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 216 (2012) 250-255.
- [23] V. Jovic, W.-T. Chen, D. Sun-Waterhouse, M.G. Blackford, H. Idriss, G.I.N. Waterhouse, Effect of gold loading and TiO₂ support composition on the activity of Au/TiO₂ photocatalysts for H₂ production from ethanol–water mixtures, *Journal of Catalysis*, 305 (2013) 307-317.
- [24] C. Marchal, A. Piquet, M. Behr, T. Cottineau, V. Papaefthimiou, V. Keller, V. Caps, Activation of solid grinding-derived Au/TiO₂ photocatalysts for solar H₂ production from water-methanol mixtures with low alcohol content, *Journal of Catalysis*, 352 (2017) 22-34.
- [25] I. Ganesh, P.P. Kumar, I. Annapoorna, J.M. Sumliner, M. Ramakrishna, N.Y. Hebalkar, G. Padmanabham, G. Sundararajan, Preparation and characterization of Cu-doped TiO₂ materials for electrochemical, photoelectrochemical, and photocatalytic applications, *Applied Surface Science*, 293 (2014) 229-247.
- [26] S. Obregón, M.J. Muñoz-Batista, M. Fernández-García, A. Kubacka, G. Colón, Cu–TiO₂ systems for the photocatalytic H₂ production: Influence of structural and surface support features, *Applied Catalysis B: Environmental*, 179 (2015) 468-478.
- [27] D. Ni, H. Shen, H. Li, Y. Ma, T. Zhai, Synthesis of high efficient Cu/TiO₂ photocatalysts by grinding and their size-dependent photocatalytic hydrogen production, *Applied Surface Science*, 409 (2017) 241-249.
- [28] D.M. Ramirez-Estrada, EFECTO DE LA CARGA DE PALADIO EN EL CATALIZADOR Pd/TiO₂, SINTETIZADO CON LA SAL PRECURSORA PdAcAc PARA LA PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO USANDO EL REACTOR PHOTO CREC WATER II MODIFICADO, in: *Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de Zacatecas*, 2017.
- [29] J.A. Rosas-Cancino, PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO CON FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA USANDO CATALIZADORES DE TiO₂ DOPADOS CON ORO O PALADIO: EFECTO DEL AGENTE DE SACRIFICIO Y DEL pH, in: *Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de Zacatecas*, 2017.
- [30] B.A. García-Saucedo, PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO USANDO FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA Y CATALIZADORES DE TiO₂ DOPADOS CON DIFERENTES CARGAS DE PALADIO Y NÍQUEL, SINTETIZADOS POR SOL-GEL EN EL REACTOR PHOTO CREC WATER II MODIFICADO, in: *Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de Zacatecas*, 2017.

- [31] B. Rusingue, S. Escobedo, H.d. Lasa, Photocatalytic Hydrogen Production Under Near-UV Using Pd-Doped Mesoporous TiO₂ and Ethanol as Organic Scavenger, *Catalysts* (2073-4344), 9 (2019) 33-31.
- [32] B. Rusingue, S. Escobedo, H. de Lasa, Photoreduction of a Pd-Doped Mesoporous TiO₂ Photocatalyst for Hydrogen Production under Visible Light, *Catalysts* (2073-4344), 10 (2020) 74.
- [33] J.F. Guayaquil-Sosa, B. Serrano-Rosales, P.J. Valadés-Pelayo, H. de Lasa, Photocatalytic hydrogen production using mesoporous TiO₂ doped with Pt, *Applied Catalysis B: Environmental*, 211 (2017) 337-348.
- [34] S. Tsubota, D.A.H. Cunningham, Y. Bando, M. Haruta, Preparation of nanometer gold strongly interacted with TiO₂ and the structure sensitivity in low-temperature oxidation of CO, in: G. Poncelet, J. Martens, B. Delmon, P.A. Jacobs, P. Grange (Eds.) *Studies in Surface Science and Catalysis*, Elsevier, 1995, pp. 227-235.
- [35] P. Kubelka, F. Munk, An article on optics of paint layers, *Z. Tech. Phys*, 12 (1931).
- [36] B. Serrano, H. de Lasa, Photocatalytic Degradation of Water Organic Pollutants. Kinetic Modeling and Energy Efficiency, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 36 (1997) 4705-4711.
- [37] B. Serrano, H. de Lasa, Photocatalytic degradation of water organic pollutants: pollutant reactivity and kinetic modeling, *Chemical Engineering Science*, 54 (1999) 3063-3069.
- [38] D.A. Skoog, F.J. Holler, T.A. Nieman, *Principios de análisis instrumental*, (2008).
- [39] M.A. Centeno, M. Paulis, M. Montes, J.A. Odriozola, Catalytic combustion of volatile organic compounds on Au/CeO₂/Al₂O₃ and Au/Al₂O₃ catalysts, *Applied Catalysis A: General*, 234 (2002) 65-78.
- [40] J.A. Hernández, S.A. Gómez, T.A. Zepeda, J.C. Fierro-González, G.A. Fuentes, Insight into the Deactivation of Au/CeO₂ Catalysts Studied by In Situ Spectroscopy during the CO-PROX Reaction, *ACS Catalysis*, 5 (2015) 4003-4012.
- [41] S. Link, M.A. El-Sayed, Size and Temperature Dependence of the Plasmon Absorption of Colloidal Gold Nanoparticles, *The Journal of Physical Chemistry B*, 103 (1999) 4212-4217.
- [42] K. Madhusudan Reddy, S.V. Manorama, A. Ramachandra Reddy, Bandgap studies on anatase titanium dioxide nanoparticles, *Materials Chemistry and Physics*, 78 (2003) 239-245.
- [43] M.M. Ba-Abbad, A.A.H. Kadhum, A.B. Mohamad, M.S. Takriff, K. Sopian, Synthesis and catalytic activity of TiO₂ nanoparticles for photochemical oxidation of concentrated chlorophenols under direct solar radiation, *Int. J. Electrochem. Sci*, 7 (2012) 4871-4888.
- [44] M. Al-Amin, S.C. Dey, T.U. Rashid, M. Ashaduzzaman, S.M. Shamsuddin, Solar assisted photocatalytic degradation of reactive azo dyes in presence of anatase titanium dioxide, *International Journal of Latest Research in Engineering and Technology*, 2 (2016) 14-21.
- [45] D. Hu, R. Li, M. Li, J. Pei, F. Guo, S. Zhang, Photocatalytic efficiencies of WO₃/TiO₂ nanoparticles for exhaust decomposition under UV and visible light irradiation, *Materials Research Express*, 5 (2018) 095029.
- [46] V. Kumaravel, S. Mathew, J. Bartlett, S.C. Pillai, Photocatalytic hydrogen production using metal doped TiO₂: A review of recent advances, *Applied Catalysis B: Environmental*, 244 (2019) 1021-1064.