



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

**DEGRADACIÓN DE GLICEROL CON PRODUCCIÓN SIMULTÁNEA DE
HIDRÓGENO POR FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA USANDO COMO
CATALIZADORES ESCORIA DE LA INDUSTRIA DE COBRE Y Au/TiO₂**

TESIS
QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:
MAESTRO EN INGENIERÍA

PRESENTA:
ING. EDWIN IVÁN AVELLA FERNÁNDEZ

TUTOR PRINCIPAL:
DRA. ROSA MARÍA RAMÍREZ ZAMORA - INSTITUTO DE INGENIERÍA, UNAM

COMITÉ TUTOR:
DRA. ALMA CONCEPCIÓN CHÁVEZ MEJÍA - INSTITUTO DE INGENIERÍA, UNAM
DR. RAFAEL SCHOUWENAARS FRANSSENS - FACULTAD DE INGENIERÍA,
UNAM

Ciudad de México, Febrero de 2018

JURADO ASIGNADO:

Presidente: Dr. Rodolfo Zanella Specia

Secretario: Dr. Rafael Schouwenaars Franssens

Vocal 1: Dra. Aida Gutiérrez Alejandre

Vocal 2: Dra. Alma Concepción Chávez Mejía

Vocal 3: Dra. Rosa María Ramírez Zamora

LUGAR DONDE SE REALIZÓ LA TESIS: Laboratorio de Ingeniería Ambiental del Instituto de Ingeniería de la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM).que cuenta con la certificación ISO 9001-2008, otorgada por el Instituto Mexicano de Normalización y Certificación A.C. (IMNC) con registro RSGC 960 de fecha 11 de enero de 2016, vigente al 11 de enero de 2019.

Laboratorio Universitario de Nanotecnología Ambiental (LUNA) del Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico (CCADET) de la UNAM.

Tutor de Tesis

Dra. Rosa María Ramírez Zamora

FIRMA

Agradecimientos

A la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM) por permitirme llevar a cabo mis estudios de maestría.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por la beca otorgada para poder realizar mis estudios de maestría.

Al Instituto de Ingeniería por otorgarme las facilidades necesarias para el apropiado desarrollo de este trabajo.

Al Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico por permitirme usar sus instalaciones.

Al Proyecto PAPIIT IV100616 - Manejo sustentable de recursos hidráulicos: tratamiento mediante catalizadores y adsorbentes provenientes de la valorización de residuos metalúrgicos.

A mi asesora la Dra. Rosa María Ramírez Zamora por su guía y apoyo en el desarrollo de esta tesis.

A los miembros del jurado por sus observaciones y sugerencias para la mejora de esta tesis.

Al Dr. José Ortiz Landeros por las facilidades otorgadas para realizar la molienda de mis materiales.

A la M. en C. Leticia Montes de Oca y la M. en C. Diana García Aguirre por su apoyo en el Laboratorio de Ingeniería Ambiental del IINGEN.

A la Dra. Brenda Cecilia Alcántar Vázquez, Dra. Myriam Solís López, Dra. Elizabeth Diane Isaacs Páez y Dra. Tania Ariadna García Mejía por su apoyo en la caracterización de mis materiales, así como por sus consejos y recomendaciones en el desarrollo de este trabajo.

A la M. en C. Selene Rubí Islas Sánchez del Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico por su apoyo en los análisis de UV-vis.

A la Dra. Teresa Pi Puig del Instituto de Geología por su apoyo en la caracterización de mis materiales mediante difracción de rayos X.

Al Fís. Josué Romero Ibarra del Instituto de Materiales por su apoyo en por las micrografías obtenidas.

Al Dr. Juan Carlos Durán Álvarez por su tiempo y consejos otorgados en el desarrollo de este trabajo.

A mis compañeros del grupo de trabajo del IINGEN por su invaluable apoyo, consejos y sugerencias en el desarrollo de esta tesis.

A los miembros del Laboratorio Universitario de Nanotecnología Ambiental (LUNA) por sus atenciones y apoyo otorgados durante mi estancia.

A mis compañeros de la maestría por el tiempo y conocimiento compartido.

Contenido

Lista de Figuras	1
Lista de Tablas.....	3
Resumen.....	4
I. Introducción.....	6
II. Hipótesis.....	8
III. Objetivos.....	8
III.I General.....	8
III.II Específicos	8
1. Marco Teórico	9
1.1 Glicerol.....	9
1.1.1 Características fisicoquímicas del glicerol	9
1.1.2 Efectos del glicerol en el ambiente	10
1.1.3 Glicerol como subproducto en la producción de biodiésel	12
1.1.4 Legislación aplicable a las descargas de aguas residuales con glicerol	15
1.2 Fotólisis y fotocatalisis	16
1.2.1 Fotólisis	16
1.2.2 Generalidades de la fotocatalisis heterogénea con óxidos metálicos como fotocatalizadores	17
1.3 Producción de hidrógeno mediante fotocatalisis heterogénea.....	19
1.3.1 Factores del sistema que afectan la actividad fotocatalítica	21
1.4 Óxido de titanio (TiO ₂)	24
1.4.1 Propiedades fotocatalíticas del TiO ₂	24
1.4.2 Modificaciones realizadas al fotocatalizador TiO ₂	25
1.4.3 Efectos de la modificación superficial de TiO ₂ con nanopartículas metálicas...	27
1.5 Escorias de la industria del cobre	28
1.5.1 Problemas ambientales asociados a la producción de escorias	29
1.5.2 Escorias de Cu como fotocatalizadores.....	30
2. Metodología	33
2.1 Tratamiento realizado a las escorias provenientes de la industria del cobre.....	33
2.2 Depósito de nanopartículas de oro sobre óxido de titanio	33
2.3 Caracterización de los materiales	35
2.3.1 Granulometría de la escoria de cobre	35
2.3.2 Propiedades texturales - Adsorción Física de Nitrógeno	35

2.3.3	Morfología- Microscopía Electrónica de Barrido	36
2.3.4	Energía de banda prohibida - Espectroscopia de Reflectancia Difusa	36
2.3.5	Tamaño de las nanopartículas - Microscopía Electrónica de Transmisión.....	36
2.3.6	Temperatura de reducción del Au - Reducción a temperatura programada....	37
2.3.7	Fases mineralógicas - Difracción de rayos - X.....	37
2.4	Pruebas de degradación fotocatalítica de glicerol y producción de hidrógeno.....	37
2.4.1	Pruebas preliminares	37
2.4.2	Pruebas de optimización.....	38
2.4.2.1	Diseño experimental.....	38
2.4.2.2	Protocolo experimental	39
2.4.2.3	Cuantificación de H ₂ producido	40
2.4.2.4	Degradación del glicerol	40
3.	Resultados y Discusión.....	41
3.1	Caracterización de los fotocatalizadores.....	41
3.1.1	Caracterización de las escorias provenientes de la industria del cobre	41
3.1.1.1	Granulometría de las escorias de cobre después de molienda mecánica.....	41
3.1.1.2	Fases cristalinas.....	42
3.1.1.3	Área específica	44
3.1.1.4	Morfología superficial y tamaño de partícula	46
3.1.1.5	Energía de banda prohibida.....	48
3.1.2	Caracterización del nanocatalizador Au/TiO ₂	49
3.1.2.1	Reducción a temperatura programada.....	49
3.1.2.2	Área específica	50
3.1.2.3	Distribución de tamaño de nanopartícula de oro depositado sobre TiO ₂	51
3.1.2.4	Energía de banda prohibida.....	52
3.2	Pruebas de degradación fotocatalítica de glicerol y producción simultánea de hidrógeno	53
3.2.1	Pruebas fotocatalíticas usando escoria de cobre como fotocatalizador.....	53
3.2.1.1	Pruebas fotocatalíticas preliminares	53
3.2.1.2	Resultados del diseño de experimentos.....	56
3.2.2	Pruebas fotocatalíticas usando Au/TiO ₂ como fotocatalizador.....	61
3.2.2.1	Pruebas fotocatalíticas preliminares	61
3.2.2.2	Resultados del diseño de experimentos.....	63
3.2.3	Comparación del desempeño fotocatalítico de la escoria de cobre y el Au/TiO ₂ 66	

4. Conclusiones	68
Referencias.....	70
Anexos	81
Anexo A Principales usos y opciones de revalorización del glicerol.....	81
Anexo B Preparación de fotocatalizadores con nanopartículas monometálicas en superficie	82
Anexo C Cálculos para depósito de Au/TiO₂.....	83
Anexo D Diseño Experimental	84
Anexo D Diseño Experimental	85

Lista de Figuras

Figura 1.1 Estructura atómica de la molécula de glicerol.	9
Figura 1.2 Crecimiento en la producción mundial de biodiésel (Index Mundi, 2012).....	11
Figura 1.3 Diagrama de flujo del proceso de producción de biodiésel mediante catálisis básica (Bart et al., 2010).....	13
Figura 1.4 Tendencias en la producción y consumo (estimado) mundial de glicerol (Ciriminna et al., 2014).	14
Figura 1.5 Diagrama del proceso de fotocatalisis oxidativa empleando un semiconductor.....	17
Figura 1.6 Diagrama de proceso fotocatalítico de disociación de H ₂ O empleando un semiconductor	21
Figura 1.7 Efecto de presencia de electrodonadores y electroaceptores en la producción fotocatalítica de hidrógeno (Chen et al., 2010).....	22
Figura 1.8 Diagrama del proceso fotocatalítico empleando un semiconductor con depósito de nanopartículas metálicas en su superficie	27
Figura 2.1 Reactor de doble pared usado en el depósito de nanopartículas de oro en la superficie del óxido de titanio.....	34
Figura 2.2 Diagrama de sistema de reacción empleado en las reacciones fotocatalíticas de producción de hidrógeno.....	39
Figura 3.1 Granulometría de una muestra compuesta de escoria de cobre (MC), después de dos diferentes tiempos de molienda.....	41
Figura 3.2 Patrón de difracción de rayos X de las diferentes muestras de escorias de cobre después de molienda en molino ágata (fracción menor a malla 400).	42
Figura 3.3 Isoterma de adsorción-desorción de la escoria de cobre MC.....	45
Figura 3.4 a) Distribución de tamaño de poro, b) Isoterma de adsorción-desorción de la escoria de cobre AC-H-60.....	46
Figura 3.5 Distribución de tamaño de partículas de escoria de cobre antes y después de 60 min de molienda con bolas de acero	47
Figura 3.6 Micrografía de una partícula de escoria de cobre sometida a un proceso de molienda mecánica con bolas de acero (tamaño menor a malla 400).....	48
Figura 3.7 Espectro de reflectancia difusa de las escorias de cobre con y sin molienda con bolas de acero	48
Figura 3.8 TPR de Au/TiO ₂ con una carga de Au de 0.5% en masa.....	50
Figura 3.9 Isoterma de adsorción-desorción del Au/TiO ₂ -P25 0.5%	50
Figura 3.10 a) Micrografía del óxido de titanio con depósito de nanopartículas de oro en superficie, b) distribución de tamaño de nanopartículas de Au depositado en superficie del TiO ₂	52
Figura 3.11 Espectro de reflectancia difusa del TiO ₂ -P25 con y sin depósito de nanopartículas de oro	52
Figura 3.12 Producción de H ₂ por degradación fotocatalítica de agente de sacrificio o glicerol 0.2% v/v, variando la dosis de escoria de cobre, sin controlar el pH del medio.	54
Figura 3.13 Producción de hidrógeno de los blancos de reacción fotocatalítica, empleando una concentración de glicerol o agente de sacrificio de 0.2 % v/v y sin controlar el pH del medio.....	55
Figura 3.14 Producción de hidrógeno de pruebas fotocatalíticas variando la concentración del agente de sacrificio (glicerol), empleando una dosis de fotocatalizador de 1.25 g/L, y sin control del pH del medio.....	56

Figura 3.15 a) Gráfica de Pareto de Fe lixiviado usando escoria de cobre como fotocatalizado, donde A: concentración de glicerol % v/v, B: pH y C: dosis de catalizador en g/L b) Fe lixiviado de la escoria de cobre a diferentes valores de pH	58
Figura 3.16 Gráficas de Pareto de los datos de pruebas fotocatalíticas usando escoria de cobre como fotocatalizador para: a) producción de H ₂ , b) degradación de glicerol. En ambos gráficos A: concentración de glicerol % v/v, B: pH y C: dosis de catalizador en g/L.....	59
Figura 3.17 Gráfico de superficie de respuesta para la producción de hidrógeno usando escoria de cobre como fotocatalizador	59
Figura 3.18 Gráfico de superficie de respuesta para la degradación de glicerol usando escoria de cobre como fotocatalizador	60
Figura 3.19 Producción de hidrógeno de los blancos de reacción fotocatalítica, empleando una dosis de 0.2 g/L de Au/TiO ₂ , concentración de agente de sacrificio o glicerol de 0.2 % v/v, y sin control del pH del medio	61
Figura 3.20 Producción de hidrógeno de las pruebas fotocatalíticas variando la concentración del agente de sacrificio, aplicando una dosis de Au/TiO ₂ de 0.2 g/L, sin control del pH del medio	62
Figura 3.21 Gráficos de Pareto de los datos de pruebas de degradación fotocatalítica de glicerol usando Au/TiO ₂ como fotocatalizador para: a) producción de H ₂ , b) degradación de glicerol. En ambos gráficos A: concentración de glicerol % v/v, B: pH y C: dosis de catalizador en g/L.....	64
Figura 3.22 Gráfico de superficie de respuesta para la producción de hidrógeno usando Au/TiO ₂ como fotocatalizador	65
Figura 3.23 Gráfico de superficie de respuesta para la degradación de glicerol usando Au/TiO ₂ como fotocatalizador	66
Figura 3.24 Comparación de la actividad fotocatalítica de los materiales evaluados, bajo condiciones óptimas de reacción para: a) producción de H ₂ y b) porcentaje de degradación de glicerol.....	66
Figura A.1 Principales usos del glicerol en la industria (Tan et al., 2013)	81

Lista de Tablas

Tabla 1.1 Principales propiedades fisicoquímicas del glicerol (Pagliaro y Rossi, 2010; Quispe et al., 2013)	10
Tabla 1.2 Concentraciones de glicerol tóxicas para diferentes organismos (Robertson, 2002)	11
Tabla 1.3 Principales procesos aplicados en valorización del glicerol	15
Tabla 1.4 Ventajas y desventajas de los principales procesos de producción de hidrógeno	20
Tabla 1.5 Producción de hidrógeno de diversos fotocatalizadores en ausencia de agente de sacrificio o cocatalizador utilizando una fuente de irradiación de 400 W Hg (Chen et al., 2010).....	25
Tabla 1.6 Ventajas y desventajas de las diferentes alternativas para mejorar la eficiencia de un material fotocatalítico.....	26
Tabla 1.7 Producción mundial minera de Cu en el año 2016 (U.S. Department of the Interior, 2017).	30
Tabla 1.8 Propiedades fisicoquímicas de las escorias de cobre (Gorai et al., 2003; Solís-López et al., 2014)	31
Tabla 1.9 Composición de escorias de Cu en diferentes partes del mundo (Solís-López et al., 2014).	31
Tabla 1.10 Composición de una muestra de escoria de cobre generada en México (Huanosta Gutiérrez, 2009)	32
Tabla 2.1 Técnicas de caracterización de los materiales empleados como fotocatalizadores.....	35
Tabla 2.2 Valores codificados y naturales de las variables del diseño de experimentos usado para evaluar el desempeño fotocatalítico de los materiales	38
Tabla 3.1 Principales fases cristalinas en la escoria de cobre sometida a un proceso de molienda mecánica.....	43
Tabla 3.2 Principales fases cristalinas en la escoria de cobre sometida a un proceso de molienda de bolas a partir de la muestra compuesta (MC).....	44
Tabla 3.3 Área específica de las escorias de cobre sometidas a un proceso de molienda con bolas de acero	45
Tabla 3.4 Energía de banda prohibida de las escorias de cobre con y sin molienda con bolas de acero	49
Tabla 3.5 Energía de banda prohibida del TiO ₂ -P25 con y sin depósito de nanopartículas de oro... 53	
Tabla 3.6 Resultados de producción de hidrógeno y degradación de glicerol usando escoria de cobre como fotocatalizador	57
<i>Tabla 3.7 Resultados de producción de hidrógeno y degradación de glicerol usando Au/TiO₂ como fotocatalizador</i>	<i>63</i>
<i>Tabla A.1 Datos de las sustancias empleadas en el depósito de nanopartículas de Au sobre TiO₂. 83</i>	
Tabla A.2 Condiciones experimentales en la evaluación fotocatalítica de la escoria de cobre como fotocatalizador	84
Tabla A.3 Condiciones experimentales en la evaluación fotocatalítica del Au/TiO ₂ como fotocatalizador.....	84

Resumen

En las últimas décadas la creciente necesidad de energías alternativas al petróleo, ha incentivado el desarrollo de nuevos vectores energéticos. La industria del biodiésel es uno de los sectores que mayor desarrollo ha tenido. Sin embargo, se ha prestado poca atención a uno de sus principales subproductos: el glicerol. Este compuesto anteriormente era sintetizado como precursor de la nitroglicerina, así como por sus diversas aplicaciones en la industria farmacéutica y alimentaria.

Actualmente, la producción mundial de glicerol se encuentra controlada por la industria del biodiésel, al ser un subproducto generado con una relación másica 90:10 (biodiesel: glicerol). Además, debido al crecimiento de la industria del biodiésel, la demanda de glicerol es mucho menor que la oferta, esto tiene como consecuencia un impacto económico negativo en la industria del biodiésel. Adicionalmente, existe poca información sobre el posible impacto ambiental de la disposición de efluentes concentrados en glicerol; lo que genera la necesidad de tratar el efluente previo a su disposición. Sin embargo, el tratamiento del efluente por métodos convencionales representa un costo adicional, lo que eleva el costo de producción del biodiésel. Por este motivo es necesario el desarrollo de una tecnología de bajo costo que permita el tratamiento del glicerol generado en producción del biodiésel.

El presente trabajo plantea la posibilidad de degradar glicerol y obtener de manera simultánea una producción fotocatalítica de hidrógeno. Esto permitirá por un lado, eliminar los residuos de glicerol, al mismo tiempo que se genera hidrógeno, que es una fuente de energía limpia con un alto valor comercial.

Con este fin se evaluó la factibilidad técnica de usar la escoria de cobre; un residuo de la industria de cobre como fotocatalizador. Esto debido a que estudios previos, reportan una buena actividad fotocatalítica de este material. Con fines comparativos se evaluó el desempeño del Au/TiO₂ un fotocatalizador sintético que ha mostrado una alta actividad fotocatalítica para la degradación de diversos contaminantes.

La muestra de escoria de cobre se obtuvo de una industria mexicana. Previo a su caracterización, la escoria de cobre fue lavada, molida y tamizada. La molienda se realizó mediante un molino de ágata; la caracterización se realizó usando la fracción que atravesó la malla 400. La muestra de escoria que atravesó la malla 400 también se usó para evaluar el efecto de la molienda de bolas sobre las propiedades fotocatalíticas de la escoria de cobre; para esto se realizó la molienda usando diferentes condiciones del contenedor, tiempo de molienda y tipo de las bolas.

Se realizaron las pruebas de actividad fotocatalítica de la escoria de cobre en la producción de hidrógeno, usando como agente de sacrificio al glicerol. Con el objetivo de determinar las condiciones óptimas del sistema fotocatalítico se realizó un diseño de experimentos usando un modelo central compuesto, evaluando dosis de catalizador, pH y concentración de agente de sacrificio; el catalizador usado fue la escoria de cobre proveniente del tamizado con malla 400. Bajo las condiciones óptimas estimadas mediante el diseño

experimental, se evaluó el desempeño fotocatalítico de la escoria de cobre resultante del proceso de molienda de bolas. Los valores óptimos de las variables evaluadas para la producción de hidrógeno usando escoria de cobre como fotocatalizador fueron 0.06 % v/v de glicerol, pH 4.8 y 2.09 g/L de dosis de catalizador.

Con el objetivo de comparar el desempeño de la escoria de cobre con un fotocatalizador sintetizado se realizó la síntesis y caracterización del Au/TiO₂, para ello se usó el método depósito-precipitación con urea usando TiO₂ P25 como soporte. Para la evaluación fotocatalítica, con el material sintetizado, se realizó un diseño experimental similar al descrito para la escoria de cobre. Los valores óptimos de las variables evaluadas para la producción de hidrógeno fueron 6.5 % v/v de glicerol, pH 4.8 y 0.36 g/L de dosis de catalizador. Finalmente, en las condiciones óptimas se comparó el desempeño fotocatalítico de la escoria de cobre contra Au/TiO₂ con el objetivo de establecer las diferencias en la degradación del glicerol y en la producción simultánea de hidrógeno.

Los resultados mostraron que al usar escoria de cobre como catalizador la máxima producción de hidrógeno alcanzada fue de 0.16 $\mu\text{molH}_2/\text{h}$ y una degradación del glicerol de 4.2%. Además, se mostró que la producción de hidrógeno se debió a un efecto sinérgico entre la fotólisis y la reacción mecano-catalítica de los óxidos de hierro y no a un efecto fotocatalítico.

Por otra parte se mostró que el Au/TiO₂ funciona como un fotocatalizador en la producción de hidrógeno. En condiciones óptimas se obtuvo una producción de 71.18 $\mu\text{molH}_2/\text{h}$ la cual es muy superior a la obtenida por la escoria de cobre, mientras que solo mineralizó el 5.2 %. Para ambos catalizadores se mostró que las condiciones no fueron favorables para llevar a cabo la degradación del glicerol.

I. Introducción

En las últimas décadas ha aumentado el interés por las fuentes de energía alternativas a los combustibles fósiles; debido a los problemas económicos, ambientales y de seguridad energética que estos ocasionan (Anitha *et al.*, 2016). Los biocombustibles se presentan como una alternativa interesante, entre los cuales destaca el biodiésel. Debido a que este se genera a partir de fuentes renovables como aceites vegetales y grasas animales mediante una reacción de transesterificación (Fangrui y Milford, 1999). Sin embargo, una de las principales limitantes del proceso es el glicerol generado como subproducto de reacción, el cual representa aproximadamente 10% en masa de la producción del biodiésel (Bart *et al.*, 2010; Ma y Hanna, 1999; Sheinbaum-Pardo *et al.*, 2013). Debido a esta cantidad generada de glicerol, el proceso es poco rentable, ya que a pesar de que este compuesto es principalmente utilizado en la industria alimentaria y cosmética, éstas requieren una pureza del glicerol superior a 99.7%; además, la demanda generada por estas industrias es mucho menor al glicerol producido (Ayoub y Abdullah, 2012). Por esto es necesario buscar una alternativa de uso al exceso de glicerol generado, ya que a pesar de que el glicerol tiene un poder calorífico moderado (16 MJ/kg) (Bohon *et al.*, 2011; Coronado *et al.*, 2014), es incapaz de mantener una flama estable en un quemador convencional, además de que produce subproductos de combustión tóxicos como acroleína por lo que no es un combustible adecuado (Quispe *et al.*, 2013). Es por esto que se requieren alternativas para su valorización, como es el caso de la producción de hidrógeno a partir de la degradación fotocatalítica del glicerol (Rovetto y Antonini, 2011; SDA, 1990). Entre los fotocatalizadores más estudiados se encuentra el TiO_2 debido a su baja toxicidad y costo de producción, sin embargo tiene como desventaja ser activo principalmente en la región UV. Diversos estudios muestran que el depósito de nanopartículas metálicas en la superficie del TiO_2 , mejora la su actividad en la región visible, favoreciendo la degradación de moléculas orgánicas con producción simultánea de H_2 (Bashiri *et al.*, 2015; Choi y Kang, 2007; de Oliveira Melo y Silva, 2011). Los catalizadores con carga de Au en superficie del TiO_2 han demostrado ser altamente estables y eficientes en la degradación de moléculas orgánicas (Sinatra *et al.*, 2015; Wu, 2008), por lo que el uso del Au/ TiO_2 sugiere una alternativa promisoría para la producción de H_2 usando el glicerol como molécula de sacrificio. Sin embargo, el alto costo de producción del Au/ TiO_2 disminuye su factibilidad, lo que hace necesario desarrollar o encontrar materiales alternativos, como residuos o subproductos industriales, que incrementen la factibilidad del proceso de fotocatalisis, lo que representaría un beneficio ambiental adicional al disminuir el volumen de residuos a disponer.

Las escorias de cobre destacan como un residuo interesante como un fotocatalizador, por los altos volúmenes generados en la obtención de metales y su alto contenido de metales de transición (Ambily *et al.*, 2015). Las escorias actualmente no son clasificados como residuos peligrosos, sin embargo debido a su alta tasa de producción y acumulación, este desecho representa un riesgo al ambiente ("Norma Oficial Mexicana NOM-052-SEMARNAT-2005 que Establece las Características, el Procedimiento de Identificación, Clasificación y los Listados de los Residuos Peligrosos," 2006; Solís-López *et al.*, 2014). Las escorias de la

industria del cobre son unas de las más importantes debido a la alta producción a nivel mundial de este metal; además de tener óxidos metálicos en su estructura, que presentan actividad fotocatalítica. Dentro del grupo de investigación se han realizado estudios del uso de las escorias de cobre en procesos tipo-Fenton, foto-Fenton y fotocatalisis para degradación de diversas moléculas en agua (Solís 2014; Mazatán, 2014; Solís-López *et al.*, 2014; Torres, 2011). Los resultados obtenidos por el grupo plantean la posibilidad de degradar glicerol al mismo tiempo que permita una producción de H₂ mediante un proceso fotocatalítico, obteniendo un producto con alto valor agregado mediante un proceso amigable con el ambiente.

II. Hipótesis

El porcentaje de degradación de glicerol y la rapidez de producción de hidrógeno mediante fotocatalisis heterogénea usando escoria de cobre como fotocatalizador, no serán significativamente diferentes a los valores obtenidos por un fotocatalizador de referencia (Au/TiO₂), cuando se apliquen en condiciones óptimas de operación, debido a que la energía de banda prohibida de ambos materiales (escoria de cobre, 2.9 eV y Au/TiO₂, 3.2 eV) sugiere que pueden ser activados por luz solar simulada.

III. Objetivos

III.I General

Evaluar el proceso de degradación fotocatalítica de glicerol con una producción simultánea de H₂, empleando de manera separada y comparativa escorias de la industria de cobre y Au/TiO₂ como fotocatalizadores.

III.II Específicos

- Evaluar la influencia de la molienda con bolas de acero y ágata, a dos tiempos de tratamiento sobre las propiedades físicas, químicas, ópticas y fotocatalíticas de la escoria de cobre.
- Determinar las variables significativas del sistema fotocatalítico para la máxima degradación de glicerol, con una producción simultánea de hidrógeno, usando luz solar simulada y, de manera separada, escoria de cobre y Au/TiO₂ como fotocatalizador.
- Establecer los valores óptimos de las variables significativas para la máxima degradación de glicerol, con una producción simultánea de hidrógeno, empleando luz solar simulada y los dos fotocatalizadores evaluados por separado.
- Determinar el mejor material para la degradación fotocatalítica de glicerol, con una producción simultánea de hidrógeno, con base en su factibilidad técnica.

1. Marco Teórico

1.1 Glicerol

El glicerol es un compuesto orgánico, su fórmula condensada es $C_3H_8O_3$. También se conoce como propano-1,2,3-triol, 1,2,3-propanotriol, 1,2,3-trihidroxiopropano; es un alcohol con tres carbonos en su cadena, cada uno de estos enlazados a un grupo hidroxilo, Figura 1.1. El glicerol es un compuesto principalmente usado en la industria farmacéutica y alimenticia (The Soap and Detergent Association 1990). El glicerol puede ser producido como un subproducto de las reacciones de saponificación e hidrólisis en la industria oleoquímica, aunque actualmente se genera principalmente mediante reacciones de transesterificación en la industria del biodiésel (Tan *et al.*, 2013).

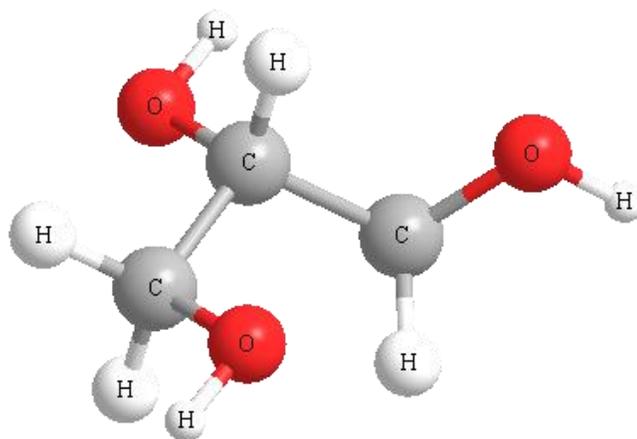


Figura 1.1 Estructura atómica de la molécula de glicerol.

El glicerol, generado como subproducto de estas industrias, se conoce como glicerol crudo; este contiene diversas impurezas dependiendo del proceso en el que fue generado: a) el glicerol generado en reacciones de hidrólisis contiene agua, ácidos grasos libres, triglicéridos sin reaccionar, sales orgánicas e inorgánicas y materia orgánica distinta al glicerol b) el glicerol generado en las reacciones de transesterificación contiene agua, sales orgánicas e inorgánicas, jabón, alcohol, trazas de glicéridos y color vegetal (Tan *et al.*, 2013).

1.1.1 Características fisicoquímicas del glicerol

El glicerol en condiciones normales, es un líquido aceitoso, viscoso, inodoro, de sabor dulce. Posee tres grupos hidroxilo hidrofílicos, los cuales son responsables de su solubilidad en agua y en otros alcoholes alifáticos simples. Es usado como solvente en soluciones de alcohol metílico, alcohol etílico, alcohol *n*-propílico, alcohol isopropílico, alcohol isobutílico, alcohol butílico secundario, alcohol amílico terciario, etilenglicol, propilenglicol, trimetilenglicol y fenol. Compuestos heterocíclicos como piridina, quinolona, piperidina y alfa picolina las cuales tienen un átomo de nitrógeno en su estructura también son generalmente miscibles en glicerol (Quispe *et al.*, 2013; Tan *et al.*, 2013). El glicerol tiene

baja presión de vapor y volatilidad, lo cual explica sus propiedades higroscópicas, las cuales son muy atractivas para la industria alimentaria y cosmética (Quispe *et al.*, 2013).

La Tabla 1.1 muestra algunas de sus principales propiedades fisicoquímicas (Quispe *et al.*, 2013). En condiciones de presión y temperatura normales, el glicerol es muy viscoso, lo que dificulta su transporte y bombeo del líquido para ser usado como combustible (Tan *et al.*, 2013). Además a bajas temperaturas el glicerol tiende a formar cristales que se funden a temperaturas muy cercanas a los 18 °C, lo que limita su aplicación como combustible en regiones con climas fríos (Pagliaro y Rossi, 2010).

Tabla 1.1 Principales propiedades fisicoquímicas del glicerol (Pagliaro y Rossi, 2010; Quispe et al., 2013)

Propiedades del glicerol	Valor
Masa molar	92.09
Densidad	1.261 g/cm ³
Punto de ebullición	290 °C (760 mmHg)
Punto de fusión	18.2 °C
Viscosidad	1.2 Pa.s
Poder calorífico	16 MJ/kg

Sin embargo las soluciones de glicerol saturadas, tienen una temperatura de fusión mucho menor, siendo la proporción 1:2 (glicerol:agua), la que tiene un menor punto de fusión -46.5 °C (SDA) es por esto que el glicerol es muy usado como anticongelante (Quispe *et al.*, 2013); el contenido de agua en el glicerol inhibe su posible aplicación como combustible.

1.1.2 Efectos del glicerol en el ambiente

De acuerdo con los datos reportados por la Organización para la Cooperación Económica y Desarrollo (OCDE), el glicerol es una molécula biodegradable; en una prueba de degradación en una botella cerrada, se determinó 63% del glicerol es biodegradado después de 14 días (Robertson, 2002). En 1979, *Bridié et al.* Reportaron que hay una relación DBO/DQO mayor a 0.65 para el glicerol, lo que indica que se trata de una molécula biodegradable. Además, valores presentados en la Tabla 1.2, sugieren que el glicerol tiene una baja toxicidad. Sin embargo, el glicerol crudo tiene una composición de 60% en masa de este compuesto y 23% metanol (Thompson y He, 2006), por lo que supera los valores de concentración o dosis letal media encontrados en la literatura para esta sustancia, por lo que no puede ser descargado de manera directa al medio ambiente sin ser degradado previamente.

Tabla 1.2 Concentraciones de glicerol tóxicas para diferentes organismos (Robertson, 2002)

Grupo	Organismo	Parámetro	Concentración
Peces	<i>Carassius auratus</i>	LC ₅₀	5,000 mg/L
Bacterias	<i>Pseudomonas putida</i>	LC ₅₀	10,000 mg/L
Mamíferos	Ratas	LD ₅₀ (dosis oral)	12,600 mg/Kg
Mamíferos	Ratones	LD ₅₀ (dosis oral)	23,000 mg/Kg
Mamíferos	Conejos	LD ₅₀ (dosis oral)	27,000 mg/Kg
Mamíferos	Conejillos de indias	LD ₅₀ (dosis oral)	7,750 mg/Kg

*LC₅₀ = concentración letal media, LD₅₀ = dosis letal media

La Figura 1.2 muestra que a partir del año 2004 la producción del biodiésel aumentó drásticamente. Por este motivo, actualmente no existe una regulación ambiental específica para el glicerol. Es por esto que a pesar de ser biodegradable, se debe prestar atención a su disposición, ya que debido a su alto contenido carbonoso puede propiciar eutrofización en los cuerpos superficiales receptores de descargas de aguas residuales de la industria del biodiésel (Robertson, 2002).

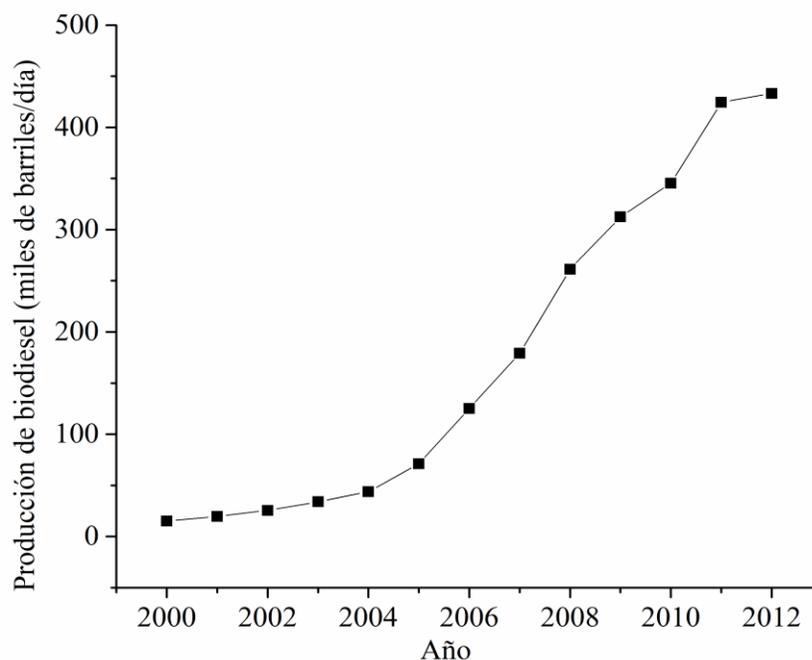


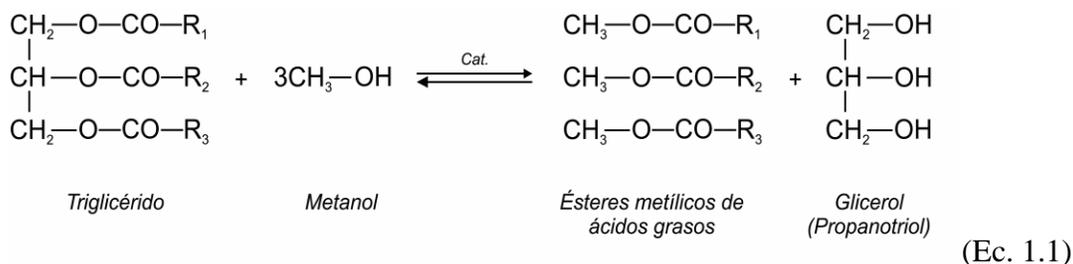
Figura 1.2 Crecimiento en la producción mundial de biodiésel (Index Mundi, 2012).

1.1.3 Glicerol como subproducto en la producción de biodiésel

El glicerol se produjo a nivel industrial por primera vez durante la Primera Guerra Mundial mediante un proceso enzimático, debido a que se utilizó como un precursor de la nitroglicerina (Gopal, 2005). El proceso enzimático fue sustituido por un proceso químico en 1945 a partir del petróleo; el proceso químico consiste en la cloración del propeno a altas temperaturas para obtener cloruro de alilo, el cual, mediante la adición de ácido hipocloroso, forma 2,3-dicloro-1-propanol y 1,3-dicloro-2-propanol, compuestos que finalmente son hidrolizados para formar glicerol (Beyer y Walter, 1987). El proceso químico se mantuvo hasta el año 2003, cuando, debido al aumento de la producción mundial del biodiésel, se empezó a generar una gran cantidad de glicerol como subproducto. Por este motivo las fábricas de glicerol dejaron de ser rentables y la gran mayoría cerró. Actualmente menos de 5,000 toneladas de glicerol se producen de manera sintética, una proporción muy baja comparada con las 2 millones de toneladas que se generan como subproducto en la formación de biodiésel (Ciriminna *et al.*, 2014).

Generación de glicerol en el proceso producción de biodiésel

El biodiésel es una sustancia orgánica que se puede producir a partir de triglicéridos. Estos están compuestos por tres cadenas de ácidos grasos. Los triglicéridos se convierten en biodiésel mediante una reacción de transesterificación, Ecuación 1.1.



El proceso clásico de producción de biodiésel involucra, una mezcla de aceite, metanol y catalizador a presión atmosférica y a 333 K, Figura 1.3. Se coloca un exceso de alcohol (normalmente una relación molar 6:1 metanol:aceite) y catalizador alcalino para favorecer el equilibrio hacia la formación de productos (Bart *et al.*, 2010; Thompson y He, 2006). En un reactor convencional de transesterificación, se generan dos fracciones mayoritarias; la fracción superior también llamada fase éster (EP), consiste principalmente en biodiesel. La fracción de inferior, denominada fase glicerol (GP), consiste en glicerol y muchas otras sustancias como alcohol agua, sales orgánicas e inorgánicas, una pequeña cantidad de esteres y trazas de glicéridos. La fase éster (biodiésel) se purifica haciéndola pasar a través de una columna empacada para eliminar trazas de glicerol y jabón. La fase glicerol consiste en 60% glicerol (depende del aceite usado como precursor) (Thompson y He, 2006), exceso de metanol catalizador y jabón (Bart *et al.*, 2010). La purificación del glicerol se realiza mediante la adición de ácidos para romper la molécula de jabón en ácidos

grasos (insolubles en glicerol), los cuales son esterificados y regresados a la corriente de esterificación. Una vez eliminados los ácidos grasos, el exceso de metanol se elimina por destilación flash a vacío o evaporación. El glicerol resultante tiene una pureza de hasta 85%.

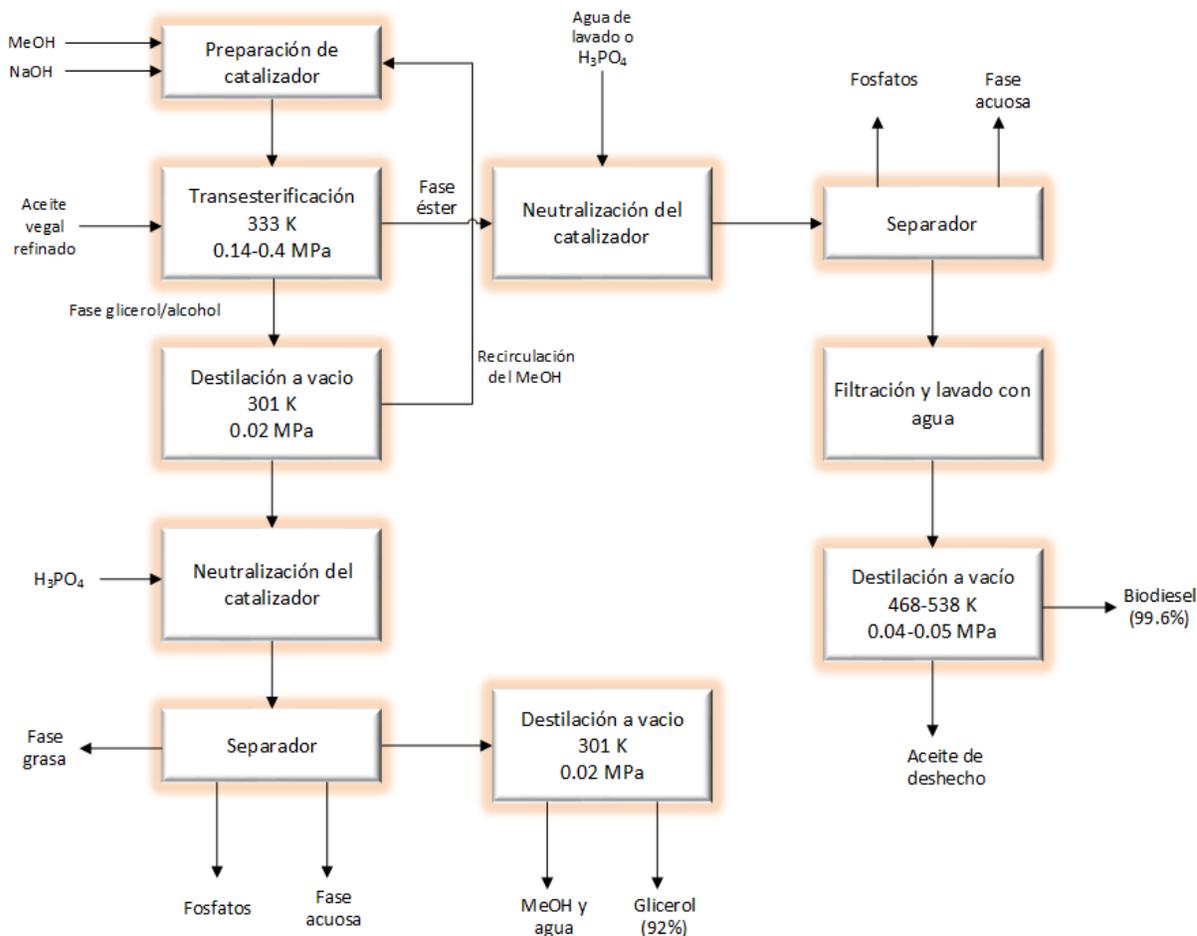


Figura 1.3 Diagrama de flujo del proceso de producción de biodiésel mediante catálisis básica (Bart et al., 2010).

La administración de fármacos y alimentos (FDA por sus siglas en inglés), exige una pureza del glicerol en solución acuosa mayor a 95% para poder usarlo dentro la industria farmacéutica o alimentaria, siendo estos últimos sus principales consumidores. Para obtener este grado de pureza del glicerol, se requiere de un proceso de destilación a vacío o un proceso de intercambio iónico, los cuales permiten alcanzar una pureza del 99.7%. Sin embargo, estos procesos son muy costosos por lo que no es una alternativa económicamente factible, principalmente para industrias pequeñas productoras de biodiésel (Bart et al., 2010; SDA, 1990).

Principales alternativas de uso de glicerol como un residuo de valor agregado

A pesar de que el glicerol es ampliamente usado (Anexo A), gran parte de su producción no llega a ser comercializada, debido a que las industrias alimentaria y

farmacéutica no son capaces de consumir todo el glicerol producido como subproducto en la producción del biodiésel, como lo ilustra la Figura 1.4. Esto tiene un impacto negativo en el costo de producción de biodiésel y glicerol (Quispe *et al.*, 2013).

Actualmente se estima que el glicerol tiene más de dos mil usos distintos, sin embargo la gran mayoría son a pequeña escala (Quispe *et al.*, 2013), por lo que se están buscando alternativas de uso a gran escala de glicerol que permitan disminuir el costo de producción del biodiésel.

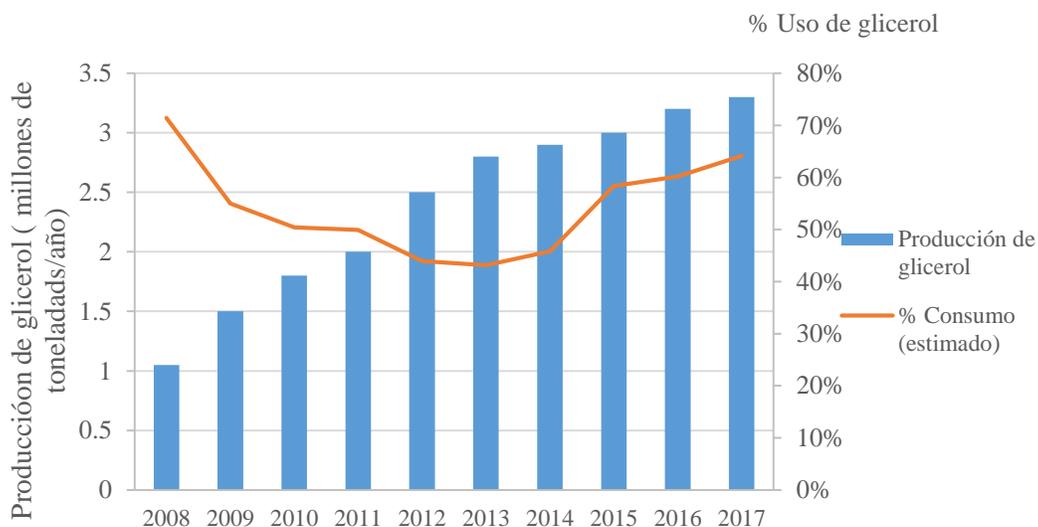


Figura 1.4 Tendencias en la producción y consumo (estimado) mundial de glicerol (Ciriminna *et al.*, 2014).

En la Tabla 1.3, se presentan algunos de los principales procesos propuestos para la transformación del glicerol como residuo a un producto de alto valor agregado, la Tabla muestra de forma breve las principales características del proceso, así como las principales ventajas y desventajas que tiene cada uno de estos.

Dentro del grupo de tecnologías que se muestran en la Tabla 1.3 para degradar el glicerol una de las alternativas más atractivas es la **fotocatálisis heterogénea**, ya que este proceso permite producir hidrógeno al degradar el glicerol. Además, permite llevar a cabo la reacción a temperatura ambiente, empleando luz solar y solo genera CO₂ como subproducto de degradación (Daskalaki y Kondarides, 2009).

Tabla 1.3 Principales procesos aplicados en valorización del glicerol

Proceso	Descripción	Ventaja	Desventaja	Fuente
Combustión	Consiste en la combustión del glicerol en horno para producir energía.	No requiere de someter al glicerol a un proceso previo.	El glicerol tiene un bajo poder calorífico del glicerol (16 MJ/Kg). La reacción puede producir acroleína. La temperatura de ignición es muy elevada 300 °C comparada con 20° requeridos para gasolina	(Quispe <i>et al.</i> , 2013)
Pirólisis	Consiste en la ruptura de la molécula a temperaturas elevadas en ausencia de oxígeno.	Alta eficiencia en la producción de gas de síntesis.	La reacción requiere una gran cantidad de energía, $\Delta H_r \approx 251$ KJ/mol.	(Fernández <i>et al.</i> , 2009)
Reformado con vapor	Consiste en la reacción del glicerol con vapor de agua para formar hidrógeno.	Elevada eficiencia en producción de hidrógeno	Es un proceso endotérmico que funciona a elevadas temperaturas (600-900°C).	(Silva <i>et al.</i> , 2015)
Oxidación parcial del glicerol	Consiste la reacción del glicerol con oxígeno a altas temperaturas para producir gas de síntesis.	No requiere de uso de catalizador. El sistema produce una gran cantidad de energía (2100 KJ/mol).	El sistema trabaja normalmente a temperaturas elevadas, 1200 °C en ausencia de catalizador y alrededor de 600 °C dependiendo del catalizador usado.	(Freitas y Guirardello, 2014)
Fotocatálisis heterogénea	Consiste en hacer reaccionar al glicerol con los huecos y electrones fotoformados en un catalizador, Sección 1.3.	Funciona a condiciones normales de temperatura y presión. Es posible el uso de luz solar como fuente de irradiación.	Normalmente se requiere modificar el catalizador para realizar la fotocatalisis con luz solar. El catalizador no debe ser tóxico.	(Daskalaki y Kondariades, 2009)

1.1.4 Legislación aplicable a las descargas de aguas residuales con glicerol

Actualmente, no existe normatividad en materia ambiental que regule la concentración del glicerol en las descargas de aguas residuales que lo contienen. Esto se debe

principalmente a que hasta hace algunos años la producción de glicerol había sido ocupada en su totalidad por las industrias cosméticas y alimentarias. Sin embargo a partir del aumento de la producción del biodiésel y la generación de grandes cantidades de glicerol como subproducto, representa un problema su disposición. De acuerdo con lo mencionado en la Sección 1.2.2, se han buscado alternativas para el aprovechamiento o valorización del glicerol, sin embargo como se muestra en la Tabla 1.3 la mayoría de estos procesos requieren energía e instalaciones adicionales, por lo que no son alternativas rentables para las pequeñas empresas productoras de biodiésel.

Debido a que en este estudio no se identificaron reportes de la concentración de glicerol en los efluentes de esas industrias, se realizó un balance de masa para una planta productora de biodiésel, que opera con capacidad de 500 L/día, y para la cual se estimó que se generan 45 kg de glicerol por día. Con este dato se determinó la demanda teórica de oxígeno. La Ecuación 1.2 representa el oxígeno teórico necesario para oxidar completamente al glicerol.



La Ecuación 1.2 indica que por cada 184 g de glicerol se requieren para su oxidación de 224 g de O₂, por lo que 45 kg requieren de 54.8 kg de O₂ para oxidarlo completamente. Tomando en cuenta lo reportado por Robertson en el año 2002 (Robertson, 2002), quien indica que solo el 65% es biodegradado, podemos estimar la cantidad de oxígeno necesaria para ser biodegradado, la cual sería de 35.6 kg.

La NOM-001-SEMARNAT-1996, estipula que la DBO₅ para descargas en ríos (promedio diario) es 150 mg/L para uso agrícola y 75 mg/L para uso humano. Para alcanzar esta concentración los 45 kg de glicerol producidos deberían de ir disueltos en al menos 237 000 L/día de agua, lo cual es inaceptable. Por esta razón las pequeñas empresas deben pagar por un tratamiento para el glicerol producido.

1.2 Fotólisis y fotocátalisis

1.2.1 Fotólisis

Al irradiar una molécula con una luz de longitud de onda apropiada se puede originar una transición electrónica por la absorción de energía. Esto permite excitar los electrones, llevándolos de su estado basal a un nivel de mayor energía. En la mayoría de las moléculas, casi toda la energía absorbida por la molécula se disipa en forma de luz como fluorescencia o fosforescencia; si se suministra energía con la longitud de onda adecuada, la energía absorbida por las moléculas induce a reacciones fotoquímicas, como la ruptura de los enlaces de la molécula, es decir la fotólisis (Dantas *et al.*, 2010).

Para que una molécula orgánica sea degradada mediante la fotólisis, es necesario que absorba una longitud de onda adecuada; en la degradación de contaminantes, la luz UV generada en lámparas de mercurio es la más usada (Lian Ye *et al.*, 2009). Posterior a la absorción de luz, los electrones de los orbitales de baja energía son excitados a un orbital de alta energía. Si la longitud de onda irradiada es suficientemente energética puede ocurrir una

reacción química (fotólisis); sin embargo si la luz irradiada no es lo suficientemente energética, el electrón excitado libera el exceso de energía en forma de calor o fluorescencia, regresando a su estado basal (Larson, 1994).

La fotólisis puede llevarse a cabo de manera directa o indirecta. La fotólisis directa implica que la molécula del contaminante absorba luz directamente, con la consecuente ruptura de sus enlaces químicos. Por otra parte, la fotólisis indirecta es iniciada por la absorción de luz de una molécula adicional y diferente a la molécula objetivo (Zepp y Cline, 1977).

1.2.2 Generalidades de la fotocatalálisis heterogénea con óxidos metálicos como fotocatalizadores

La fotocatalálisis heterogénea es un proceso que se lleva a cabo cuando el semiconductor es irradiado con fotones con una energía mayor a la energía de banda prohibida ($E_g = 3.2$ eV para anatasa), es decir, la diferencia de potencial entre la banda de valencia y la banda de conducción del semiconductor. Los fotones absorbidos promueven la formación del par hueco-electrón en un fotocatalizador (Figura 1.5).

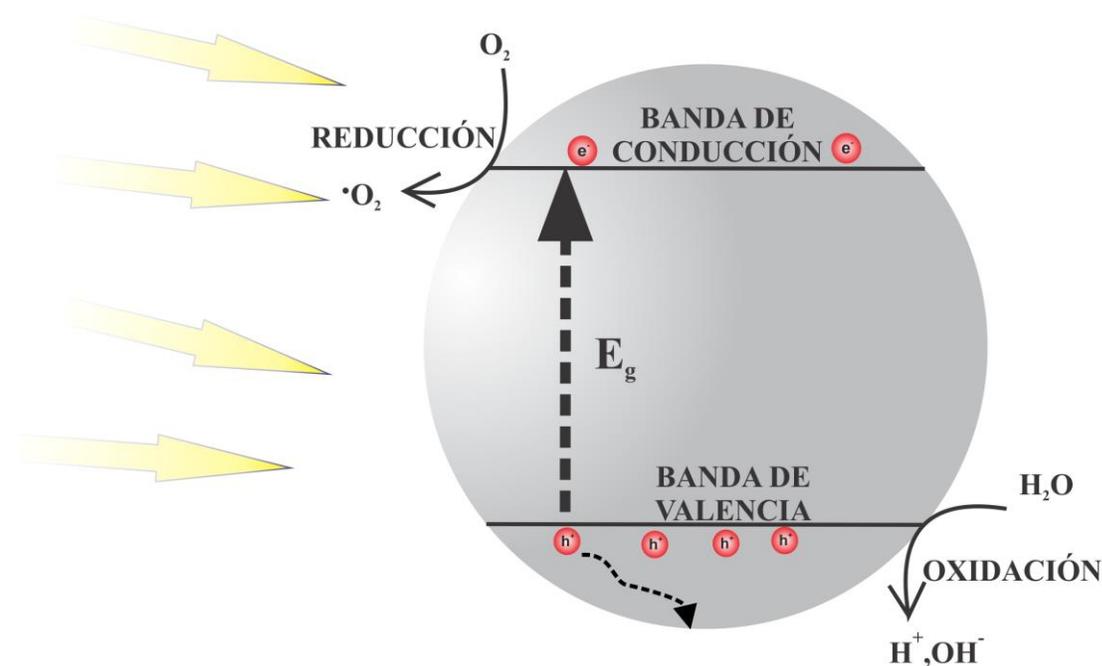
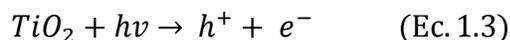


Figura 1.5 Diagrama del proceso de fotocatalálisis oxidativa empleando un semiconductor

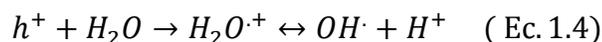
Los electrones excitados a la banda de conducción del semiconductor pueden migrar y reducir las especies electro-aceptoras adsorbidas en la superficie del fotocatalizador, mientras que los huecos generados en la banda de valencia pueden migrar y oxidar las especies electro-donadoras adsorbidas en la superficie del fotocatalizador (Portela, 2008). Dependiendo de las condiciones de reacción las especies electro-donadoras pueden ser moléculas orgánicas o H_2O ; mientras que las especies electro-aceptoras pueden ser O_2 , H_2O , H^+ o H_2O_2 (Huang *et al.*, 2009; Portela, 2008).

De acuerdo con las condiciones de reacción, los procesos de fotocatalisis se pueden dividir en oxidativos o reductivos, siendo el primero el más estudiado (Mills y Wells, 2015). De manera general, las reacciones de fotocatalisis oxidativa con semiconductores están representadas por las Ecuaciones 1.4 a 1.11 (Portela, 2008). Donde h^+ representa a los huecos fotoformados, e^- los electrones en la banda de conducción y R a la molécula orgánica por degradar.

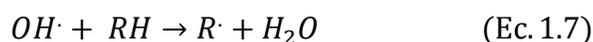
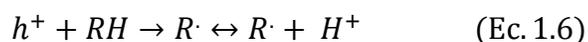
En el óxido de titanio la formación del par hueco-electrón está representada por la Ecuación 1.3.



Las Ecuaciones 1.4 y 1.5 muestran la ruptura de la molécula de agua conocida como “water splitting”, esta reacción se lleva a cabo en ausencia de una especie donadora de electrones (generalmente un contaminante); donde el hueco foto-formado oxida a la molécula de agua para formar radicales OH^\bullet , los cuales son altamente oxidantes.



En presencia de una molécula orgánica, además de las reacciones representadas por las Ecuaciones 1.4 y 1.5, se puede llevar a cabo una oxidación directa de la especie donadora de electrones. Esta reacción se realiza por la interacción de la molécula adsorbida al catalizador con el hueco fotoformado, o con los radicales hidroxilos presentes en solución. Como se muestra en las Ecuaciones 1.6 y 1.7, en ambas reacciones el producto generado es el radical correspondiente de la molécula adsorbida;



En condiciones oxidativas, los electrones presentes en la banda de conducción pueden reaccionar con el oxígeno presente en la solución para formar el radical superóxido. El radical superóxido al reaccionar con los iones H^+ permite formar radicales OH^\bullet , tal y como se muestra en las Ecuaciones 1.8 a 1.11. Lo anterior permite continuar la degradación de moléculas orgánicas por un mecanismo de radicales libres.



1.3 Producción de hidrógeno mediante fotocátalisis heterogénea

El estudio del hidrógeno como una fuente de energía alternativa a los combustibles fósiles ha adquirido una gran importancia desde la crisis de hidrocarburos del año 1973. Se presenta como una alternativa interesante debido a que reduce la emisión de contaminantes como CO, CO₂, C_nH_m, SO_x, NO_x y metales pesados. La combustión de hidrógeno produce vapor de agua y NO_x, la formación de NO_x depende de la temperatura y duración de la flama, por lo que estas emisiones pueden ser controladas por el diseño del motor (Momirlan y Veziroglu, 2002).

Actualmente existen diversas tecnologías que permiten la obtención de hidrógeno. Las principales fuente de hidrógeno se encuentran en la Tabla 1.4. Dentro del grupo de tecnologías presentadas en la Tabla 1.4, la fotocátalisis representa una de las mejores alternativas para la producción de hidrógeno, debido a que el sistema no requiere de temperaturas elevadas, además los subproductos de reacción generalmente son inocuos. Las reacciones de fotocátalisis se pueden clasificar como reacciones “hacia arriba” o “hacia abajo”, de acuerdo con la variación de la energía libre de Gibbs del sistema (Kudo, 2003). La degradación debido a la fotooxidación de compuestos orgánicos es clasificada como una reacción hacia abajo ya que la reacción tiene consigo una disminución en el energía libre de Gibbs, esta reacción ha sido muy estudiada empleando TiO₂ como fotocatalizador; por otra parte, la reacción de disociación de la molécula de agua en H₂ y O₂ es acompañada por un cambio positivo en la energía libre de Gibbs ($\Delta G^\circ = 237\text{KJ/mol}$) por lo que es considerada una reacción hacia arriba (Kudo, 2003). La fotooxidación de compuestos orgánicos es considerada como una reacción de arriba hacia abajo; mientras que la ruptura de la molécula de agua para producir H₂ y O₂ es considerada como una reacción hacia arriba, en esta reacción el fotón suministrado al catalizador es convertido en energía (Kudo, 2003). Esta reacción va acompañada de un cambio en la energía libre de Gibbs de ($\Delta G^\circ = 237\text{ KJ/mol}$).

La ruptura fotocatalítica de la molécula de agua se lleva a cabo cuando la luz irradiada sobre el catalizador, tiene mayor energía que banda prohibida del fotocatalizador. Como se explicó en la Sección 1.1, la absorción de luz en el fotocatalizador genera un par hueco-electrón. En presencia de agua los electrones fotogenerados pueden reducir a la molécula de agua para formar H₂ mientras que los huecos fotoformados permiten oxidar a la molécula de agua para generar O₂.

El potencial de reducción de la banda de valencia y el potencial de oxidación de la banda de conducción del semiconductor son los principales parámetros termodinámicos que afectan la reacción de ruptura de la molécula de H₂O. Para que esta reacción se lleve a cabo el nivel más bajo en la banda de conducción del semiconductor debe tener un potencial de reducción menor al potencial de reducción de H⁺/H₂ (0 V), mientras que el nivel más alto de la banda de valencia del semiconductor debe tener un potencial mayor al potencial de oxidación de O₂/H₂O (1.23 V). Esto se observa en la Figura 1.6, donde se esquematiza a un semiconductor con la capacidad de producir hidrógeno y oxígeno molecular a partir de la ruptura de la molécula de agua, esto debido a que su banda de conducción tiene un potencial

suficientemente negativo y la banda valencia tiene un potencial suficientemente negativo para reducir u oxidar la molécula de agua.

Tabla 1.4 Ventajas y desventajas de los principales procesos de producción de hidrógeno

Métodos	Fuentes	Proceso	Ventaja	Desventaja	Fuente
Reformado con vapor	Combustibles fósiles (gas natural)	El gas natural reacciona con vapor de agua produciendo H ₂ y CO, este último es convertido a CO ₂ e H ₂ mediante una reacción catalítica de <i>water-gas shift</i> .	Es el método más común y barato para producir hidrógeno.	Requiere de energía para iniciar la reacción de gas natural y vapor de agua.	(Royal Belgian Academy Council of Applied Science, 2006)
Oxidación parcial	Combustibles fósiles (gas natural o hidrocarburos líquidos)	En el proceso de oxidación parcial, se inyecta el gas natural y oxígeno en un reactor de alta presión. Un proceso posterior oxida el CO a CO ₂ y H ₂ O.	Es una reacción exotérmica por lo que reduce costos de calentamiento.	Es menos eficiente que el reformado con vapor.	(Sengodan <i>et al.</i> , 2018)
Gasificación de biomasa	Biomasa	Consiste generalmente en un proceso de pirólisis en una sola etapa.	Es producido mediante fuentes renovables	No puede ser usado para producir grandes cantidades de hidrógeno.	(Yan <i>et al.</i> , 2010)
Electrólisis	Viento	Transforma la energía eólica mediante turbinas en energía eléctrica.	Aprovecha la energía proporcionada por el viento	Costo de producción muy elevado.	(Acar y Dincer, 2014)
Fotocatálisis	Luz solar, agua	Absorbe los fotones de luz, mediante la superficie fotosensible de semiconductores. Genera un par hueco-electrón en donde se llevan a cabo la reacción de la ruptura y reducción de la molécula de agua o de un donador de electrones.	Emplea la luz solar como fuente de energía directa, por lo que no requiere de equipos adicionales	No todos los catalizadores son activos en la luz visible.	(Oros-Ruiz <i>et al.</i> , 2014)

El potencial de la banda de valencia y de oxidación de un semiconductor, determina la factibilidad de llevar a cabo la reacción de disociación de la molécula de agua (*water splitting*), con un material determinado. La eficiencia de un fotocatalizador en la producción de hidrógeno mediante fotocátalisis heterogénea es afectada por las propiedades fisicoquímicas del fotocatalizador, principalmente por el tamaño de partícula, estructura

cristalina, área específica y la disponibilidad de sitios activos en la superficie del catalizador.

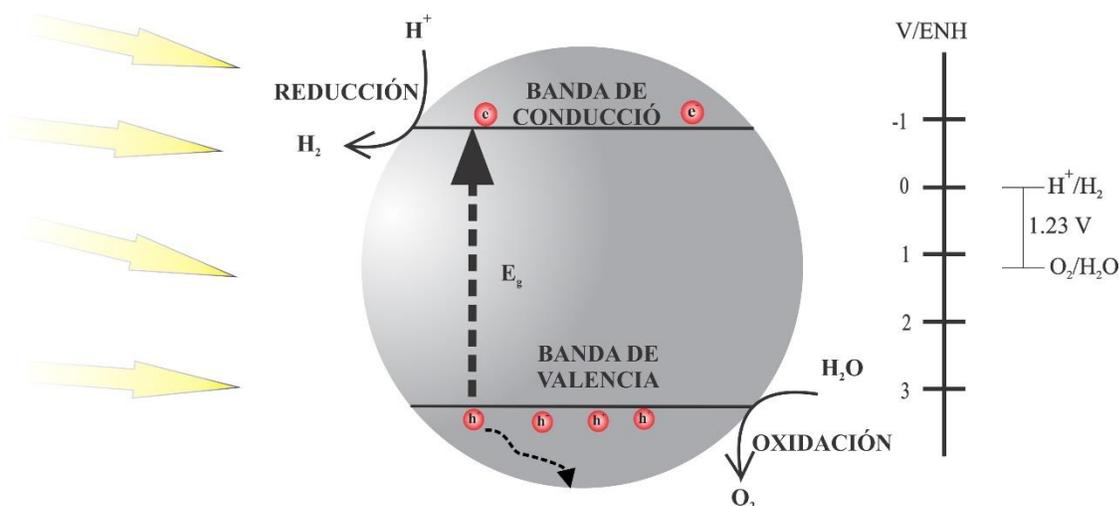


Figura 1.6 Diagrama de proceso fotocatalítico de disociación de H_2O empleando un semiconductor

La producción fotocatalítica de hidrógeno también se ve influenciada por diversos factores del sistema de reacción como la dosis de catalizador, tiempo de irradiación, presencia de agentes de sacrificio y el pH de la solución.

1.3.1 Factores del sistema que afectan la actividad fotocatalítica

En el presente trabajo se evaluarán diferentes factores del sistema de reacción que afectan en la producción de hidrógeno, por lo que a continuación se presenta una síntesis de los efectos de los parámetros antes mencionados.

Tipo y concentración de agentes de sacrificio

Cuando la reacción fotocatalítica se realiza en una disolución acuosa con presencia de moléculas fácilmente oxidables, como alcoholes y SO_3^{2-} , los huecos fotogenerados oxidan a las moléculas fácilmente oxidables en lugar del agua; esto inhibe la recombinación del par hueco-electrón fotoformado, lo que favorece la producción de hidrógeno. Por otra parte la presencia de especies receptoras de electrones en el sistema, como cationes metálicos; consumen los electrones fotogenerados inhibiendo la formación de hidrógeno, al mismo tiempo que favorecen la formación de O_2 (Agencia Internacional de la Energía, 2015). En la Figura 1.7 se esquematiza la función de las moléculas electrodonadoras (moléculas de sacrificio) en el sistema de producción de hidrógeno.

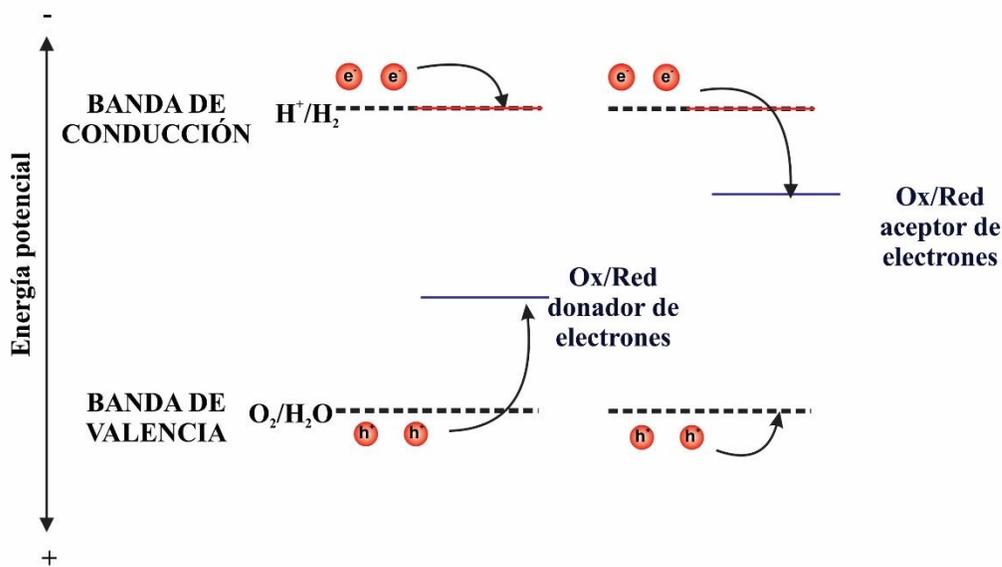
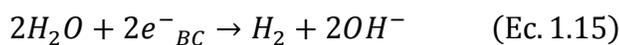
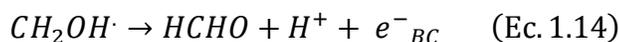
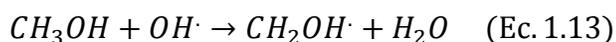
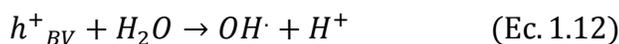


Figura 1.7 Efecto de presencia de electrodonadores y electroaceptores en la producción fotocatalítica de hidrógeno (Chen *et al.*, 2010)

Los compuestos orgánicos que han sido utilizados como agentes de sacrificio en la producción fotocatalítica de hidrógeno son alcoholes como metanol (Lee *et al.*, 2013; Lu *et al.*, 2015; Oros-Ruiz *et al.*, 2014), etanol, glicerol (Daskalaki y Kondarides, 2009; de Oliveira Melo y Silva, 2011); ácidos orgánicos como ácido fórmico (Lanese *et al.*, 2013), ácido acético; y aldehídos como formaldehído (Zielinska *et al.*, 2008) y acetaldehído (Chen *et al.*, 2010). Entre estas sustancias, el agente de sacrificio más utilizado es el metanol, ya que al ser molécula de cadena corta, tiene una mayor movilidad entre los compuestos anteriormente mencionados lo que le permite reaccionar de manera más eficiente con los huecos fotoformados, inhibiendo la recombinación del par hueco-electrón (Zalas y Laniecki, 2005). Las Ecuaciones 1.12 a 1.16 muestran de manera general la serie de reacciones que se llevan a cabo en la producción fotocatalítica de hidrógeno empleando metanol como agente de sacrificio (Huang *et al.*, 2009; Wei *et al.*, 2009).

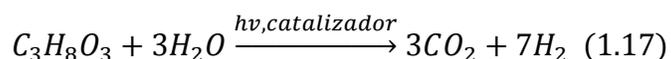


Las Ecuaciones 1.12 y 1.14 muestran un posible mecanismo de oxidación del metanol, el cual se lleva a cabo mediante una reacción con radicales libres generados por la oxidación de

la molécula de agua. La Ecuación 1.15 indica la formación de hidrógeno mediante la reducción de la molécula de agua, la cual puede llevarse a cabo mediante la reducción de los iones H^+ (Ec. 1.12) en la banda de conducción del semiconductor.

Se ha observado que la presencia de un alcohol en pequeñas cantidades mejora la producción de hidrógeno, comparado con la producción en ausencia de un agente de sacrificio. En el año 2007, *Patsuora et al.* evaluaron el efecto de la concentración de metanol (0-8.9 M) en el sistema en la producción de hidrógeno, empleando como catalizador Pt/TiO₂, la máxima producción de H₂ se obtuvo para una concentración inicial de etanol de 1.37 M en las primeras 3h de radiación, mientras que para periodos más prolongados, obtuvieron una producción mayor cuando la concentración del agente de sacrificio fue de 8.9 M; no obstante en ese estudio no evaluaron concentraciones mayores del agente de sacrificio.

Posteriormente en el año 2009, *Daskalaki y Kondarides*, evaluaron el efecto de la concentración de glicerol en la producción de H₂, empleando concentraciones de 0.1 a 1000 mM de glicerol y Pt/TiO₂ como fotocatalizador. Estos autores determinaron que la mayor producción de hidrógeno se obtuvo al emplear la concentración más alta de glicerol. También reportaron una máxima producción de hidrógeno tras 30 minutos de radiación, seguida de una disminución en la producción de hidrógeno; como conclusión atribuyeron ese comportamiento a la presencia del glicerol que actúa como una molécula de sacrificio; el glicerol reacciona de manera irreversible con los huecos fotogenerados, las moléculas oxidantes y el oxígeno producido por la ruptura de la molécula del agua. La mineralización del glicerol produce CO₂, de acuerdo con la Ecuación 1.17.



Dosis de catalizador

Un parámetro importante que influye en la eficiencia de una reacción fotocatalítica es la dosis del catalizador, ya que se ha observado que dosis demasiado elevadas afectan significativamente el desempeño del reactor fotocatalítico, debido a que pueden llegar a dificultar la irradiación de luz en el sistema. En el año 2009, *Daskalaki y Kondarides* estudiaron el efecto de la dosis del catalizador 0.5% Pt/TiO₂ en la producción fotocatalítica de hidrógeno; en ausencia de catalizador reportaron que no hubo producción de hidrógeno, mientras que, al evaluar el sistema de reacción empleando una dosis 0.66 g/L de catalizador (dosis máxima evaluada), la producción de hidrógeno resultó favorecida.

La producción de hidrógeno, generalmente es directamente proporcional a la dosis del catalizador empleado. Esto se debe a que a dosis elevadas permiten tener una mayor área superficial disponible del fotocatalizador para adsorber reactivos. Sin embargo, a dosis muy altas de catalizador, la solución se torna opaca, lo que provoca efectos de “apantallamiento”. Esto oculta gran parte del área fotosensible; lo que reduce la cantidad de hidrógeno que puede producir el sistema (*Daskalaki y Kondarides, 2009; Hakamizadeh et al., 2014; Onsuratoom et al., 2011; Zhu et al., 2015*).

Efecto del pH y temperatura de la solución

El pH es un parámetro que afecta la producción de hidrógeno. Estudios reportan que al emplear RuO₂/TiO₂ con metanol (Nada *et al.*, 2005) o Au/TiO₂ empleando etanol como moléculas de sacrificio (Bamwenda *et al.*, 1995), se obtiene una mayor producción de hidrógeno cuando el sistema tiene un valor de pH entre 4 y 7. En el año 2007 Patsoura *et al.*, presentaron resultados similares empleando un sistema Pt/TiO₂ y etanol como molécula de sacrificio. La diferencia del pH óptimo reportado en ambos artículos, se debe a: a) una diferencia en las posiciones de la banda de valencia y conducción de los semiconductores con respecto a los pares redox en solución, b) el comportamiento de las cargas en la superficie del catalizador, c) las sustancias en solución, d) la disponibilidad de H⁺ en solución y e) el tamaño de las partículas del fotocatalizador (Daskalaki y Kondarides, 2009).

La dependencia de la temperatura con la velocidad de reacción no puede ser atribuida al fenómeno fotocatalítico; el incremento en la velocidad de reacción se debe principalmente a fenómenos de tipo catalítico, es decir que no involucran el uso de luz para activarlos, tales como equilibrio de adsorción de reactivos y productos, estabilidad de intermediarios, la difusión de especies adsorbidas, entre otras (Daskalaki y Kondarides, 2009).

1.4 Óxido de titanio (TiO₂)

El óxido de titanio es un material ampliamente utilizado en la producción de pinturas, además en la industria cosmética como protector de rayos UV, debido a sus bajos valores de toxicidad y costo de producción. Asimismo, ha sido usado como catalizador de la reacción de oxidación de CO mediante la modificación superficial con partículas de tamaño nanométrico de Au (Méndez-Cruz *et al.*, 2011); y como fotocatalizador para reacciones de degradación de compuestos orgánicos e inorgánicos. En esta reacción promueve la formación de radicales hidroxilo que se encargan de oxidar a los compuestos (Castells y Oliver, 2012; Doerner, 2001; Tong *et al.*, 2012).

1.4.1 Propiedades fotocatalíticas del TiO₂

El óxido de titanio ha sido ampliamente estudiado a partir de 1972 cuando Honda y Fujishima descubrieron que el agua puede ser descompuesta mediante fotocatálisis empleando TiO₂ como catalizador (Honda y Fujishima, 1972). El óxido de titanio es un material semiconductor ampliamente estudiado en reacciones fotocatalíticas. Sin embargo, es un material con una actividad limitada a la región UV debido a la energía de banda prohibida requerida para la formación del par hueco electrón 3.2 eV (anatasa) o 3.0 eV (rutilo) (Schwarz *et al.*, 2004). En los últimos años se ha hecho énfasis en el estudio de la degradación fotocatalítica de compuestos orgánicos recalcitrantes y producción de H₂. Estos estudios han demostrado que la actividad catalítica y fotocatalíticas del TiO₂ puede ser mejorada mediante modificaciones al catalizador como el depósito de nanopartículas metálicas en la superficie del catalizador y/o el dopaje del catalizador (Ayati *et al.*, 2014; Gao *et al.*, 2014; Shiba, 1996; Suk Jang *et al.*; Suwarnkar *et al.*, 2014).

1.4.2 Modificaciones realizadas al fotocatalizador TiO₂

Se han estudiado diferentes semiconductores en la producción de hidrógeno mediante fotocatalisis heterogénea (Tabla 1.5), entre los cuales el CdS es uno de los fotocatalizadores más activos en la producción de hidrógeno (17000 $\mu\text{molH}_2/\text{hg}_{\text{cat}}$). Sin embargo, debido a que puede sufrir fotocorrosión y que es ambientalmente inapropiado, ya que puede lixiviar Cd, no es adecuado para un uso práctico (Zalas y Laniecki, 2005).

Tabla 1.5 Producción de hidrógeno de diversos fotocatalizadores en ausencia de agente de sacrificio o cocatalizador utilizando una fuente de irradiación de 400 W Hg (Chen et al., 2010)

Semiconductor	Producción de hidrógeno ($\mu\text{mol/h g}_{\text{cat}}$)
BaZrO ₃	522.5
BiNbO ₄	8
BiTa _{0.8} Nb _{0.2} O ₄	41
In ₂ BiNbO ₇	54.3
Ga ₂ BiNbO ₇	72.6
Bi ₂ YNbO ₇	21
Bi ₂ CeNbO ₇	13
Bi ₂ GdNbO ₇	10
Bi ₂ SmNbO ₇	5
Bi ₂ NdNbO ₇	4
Bi ₂ PrNbO ₇	2.1
Bi ₂ LaNbO ₇	1.8
K ₃ Ta ₃ B ₂ O ₁₂	4780
LiTaO ₃	430
CdS	17000
K ₂ SrTa ₂ O ₇	748
H ₂ SrTa ₂ O ₇	770
Rb ₂ SrTa ₂ O ₇	176
K ₃ Ta ₃ B ₂ O ₁₂	430
LiTaO ₃	430

Es por ello que una de las líneas más fuertes de investigación es la modificación del óxido de titanio, para que éste pueda ser activado usando luz visible y como consecuencia de esto, también mejorar la producción de hidrógeno.

Algunas de las modificaciones más estudiadas se presentan a continuación.

Dopaje. Consiste en la modificación de la red cristalina de un semiconductor. Esta modificación puede llevarse a cabo mediante la adición de: a) no metales como C, N, B y S, los cuales, debido a su estado electrónico, impiden la recombinación del par hueco-electrón, disminuyen la energía de banda prohibida y generan un corrimiento hacia el rojo en el

espectro de absorción (Khaki *et al.*, 2017) b) metales tales como Fe, Zn, Ni, Mn los cuales en bajas intensidades de irradiación pueden funcionar como un centro de captura; sin embargo, en elevadas intensidades estos funcionan como sitios de recombinación de electrones y huecos (Choi *et al.*, 1994).

Acoplamiento con otros semiconductores. Consiste en el acoplamiento con otro semiconductor (SiO₂, MoO₃, CdS, MgO, SnO₂, CuO o ZnO) con el TiO₂. El acoplamiento permite que mejorar las características fotocatalíticas del TiO₂, debido las heterouniones formadas, lo que inhibe la recombinación del par hueco-electrón (Khaki *et al.*, 2017).

Depósito de nanopartículas metálicas en superficie. Consiste en el depósito partículas metálicas (Au, Ag, Pt, Pd, Cu) en la superficie del catalizador. Para lograr esto se han desarrollado diversos métodos, Anexo B (Hinojosa-Reyes *et al.*, 2017). Las nanopartículas depositadas en la superficie del fotocatalizador actúan como una “trampa” de electrones impidiendo la recombinación del par hueco-electrón con lo cual mejoran la actividad fotocatalítica (Oros-Ruiz *et al.*, 2013b).

En la Tabla 1.6 se presentan algunas de las principales ventajas y desventajas que tienen estas modificaciones, en un sistema de fotocatalisis heterogénea. Muestra que el depósito de nanopartículas es una alternativa interesante, debido a que permite la activación del TiO₂ usando luz visible; además, incrementa la separación de cargas lo que mejora la actividad fotocatalítica.

Tabla 1.6 Ventajas y desventajas de las diferentes alternativas para mejorar la eficiencia de un material fotocatalítico

Modificación	Ventajas	Desventaja	Referencia
Dopaje	Permite activar al TiO ₂ con luz visible.	Baja reproducibilidad Los materiales son inestables.	(Jiang <i>et al.</i> , 2015; Lin y Shih, 2016) (Herrmann, 1995; Primo <i>et al.</i> , 2011a).
Catalizadores compuestos	Incrementa el tiempo de separación de cargas y aumenta el espectro de absorción de luz del sistema.	Requiere de un catalizador adicional al TiO ₂ (uno de los más empleados es el CdS).	(Maurya y Chauhan, 2011; Yu <i>et al.</i> , 2015)
Depósito de nanopartículas metálicas en superficie	Incrementa el tiempo de separación de cargas del par hueco-electrón. Permite usar la luz solar.	El tamaño de partícula es difícil de controlar.	(Durán-Álvarez <i>et al.</i> , 2014)

1.4.3 Efectos de la modificación superficial de TiO₂ con nanopartículas metálicas

Las nanopartículas metálicas depositadas en la superficie del TiO₂, modifican la actividad fotocatalítica del óxido de titanio. Esto se debe principalmente a que inhiben la recombinación del par hueco-electrón, las nanopartículas metálicas atraen a los electrones foto-formados actuando como una “trampa” de electrones, como se observa en la Figura 1.8. Además, la transferencia de electrones de la nanopartícula a la banda de conducción del semiconductor se ve inhibida debido a la formación barrera de Schottky (1 eV para interacción Au-TiO₂); esta barrera se genera por la interacción entre el óxido metálico (TiO₂) y la nanopartícula metálica, debido a la diferencia entre la función trabajo entre ambos materiales (Du *et al.*, 2009; Obregón *et al.*, 2016).

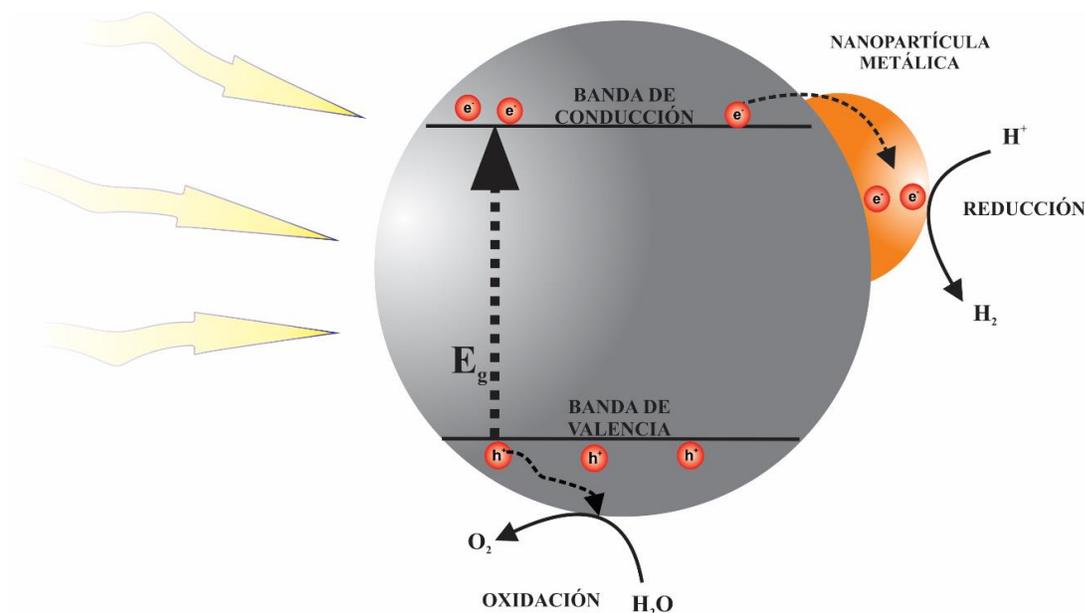


Figura 1.8 Diagrama del proceso fotocatalítico empleando un semiconductor con depósito de nanopartículas metálicas en su superficie

Otro efecto que genera el depósito de nanopartículas metálicas en la superficie del TiO₂ es la resonancia de plasmón superficial (RPS). Este fenómeno se produce al irradiar una nanopartícula metálica con una longitud de onda mayor al diámetro de la nanopartícula. La RPS genera un momento dipolar en los electrones de la nanopartícula, debido a la interacción de éstos con el campo eléctrico generado por la radiación electromagnética. Cuando la frecuencia de oscilación de los electrones coincide con la frecuencia de la luz incidente; se genera una interferencia constructiva obteniendo la oscilación más fuerte posible; esta oscilación se da a una determinada longitud de onda (Peiris *et al.*, 2016; Primo *et al.*, 2011a). La intensidad y longitud de onda en la que se presenta la resonancia de plasmón depende de

diferentes factores como el tipo de metal; tamaño y forma de partícula; estructura, composición y la constante dieléctrica del medio (Huang y El-Sayed, 2010).

1.5 Escorias de la industria del cobre

A pesar de que existen diversas investigaciones en el desarrollo de nuevos materiales, la síntesis de fotocatalizadores activos en la región visible generalmente es muy costosa. Sin embargo, poca o nula atención se ha prestado a los residuos generados en diversas industrias, con posibles aplicaciones fotocatalíticas. Entre estos, la escoria generada en la industria de cobre o escorias de cobre se presentan como una alternativa viable al uso de semiconductores modificados, que son utilizados como fotocatalizadores en la reacción de producción de hidrógeno. Las escorias tienen la principal ventaja sobre los fotocatalizadores sintetizados, de ser más económicos, ya que, como se explicará más adelante, estos materiales son un residuo del proceso de refinación del cobre. Esto tendrá un impacto positivo en la estimación de los costos de producción de hidrógeno.

El Instituto Europeo del cobre define a la **escoria de cobre** como una sustancia producida a partir de mezclas heterogéneas de material con contenido de cobre, formado durante la producción de cobre, por reducción a alta temperatura en estado líquido o mediante procesos de flotación. Los constituyentes principales son silicato de hierro, silicatos de calcio-aluminio y en menor cantidad metales no ferrosos (European Copper Institute, 2015).

Generación de la escoria como subproducto en el proceso de refinación del cobre

Las escorias de cobre son un subproducto generado durante la fundición y refinamiento de la mata de cobre (Chew y Bharati, 2009). En la industria del cobre durante el pretratamiento y refinación de la mena, se generan grandes cantidades de escorias (millones de toneladas), aunque las escorias de cobre no están catalogadas como un desecho peligroso, altas tasas de acumulación representan un grave problema ambiental (Solís-López *et al.*, 2014).

El 80% del cobre producido mundialmente se obtiene de menas de Cu-Fe-S. Estos minerales no son fácilmente solubles en agua por lo que las extracciones de cobre deben realizarse mediante métodos pirometalúrgicos. Estos métodos involucran principalmente las siguientes etapas:

- a) *La concentración por flotación.* La forma más eficiente de aislar los minerales de Cu es mediante flotación por espuma, este proceso involucra la adición de un reactivo (generalmente xantatos) que favorece la adhesión selectiva de los minerales a las burbujas de aire que se elevan a través de la mezcla. La espuma resultante tiene un contenido de Cu de aproximadamente 30% (Davenport *et al.*, 2002).
- b) *Fundir el concentrado de cobre para formar la mata con alto contenido de Cu.* El objetivo de la fundición es oxidar el Fe y S provenientes del concentrado, para producir una fase fundida enriquecida en Cu (mata). El agente oxidante generalmente es aire enriquecido en oxígeno (Ecuación 1.18).



Los productos de fundición son: a) sulfuro de mata fundido que contiene la mayor parte del Cu proveniente del concentrado (45-75%) y, b) las escorias de óxido fundido, cuyo contenido de Cu es bajo (Davenport *et al.*, 2002).

Durante el refinamiento, el óxido de silicio se añadido se combina con los óxidos de hierro formando complejos aniónicos, los cuales se agrupan para formar la fase escoria (Ecuación 1.18) (Gorai *et al.*, 2003).



Los sulfuros no muestran alguna tendencia a formar estos complejos aniónicos y por lo tanto permanecen en una fase distinta. El óxido de silicio es añadido directamente para asegurar una completa separación del cobre, el cual ocurre cercano a la concentración de saturación del SiO₂. A la escoria fundida se le agrega óxido de calcio y de aluminio para estabilizar su estructura. La escoria fundida se descarga del horno a una temperatura de 1000-1300°C (Gorai *et al.*, 2003). Finalmente, la escoria se trata para la recuperación de Cu, se vende o se desecha.

1.5.1 Problemas ambientales asociados a la producción de escorias

Las escorias producidas en la industria del cobre actualmente presentan un problema ambiental debido a su acumulación ya que por cada tonelada de cobre se produce 2.2-3 toneladas de escoria (Al-Jabri *et al.*, 2011; Ambily *et al.*, 2015; Khanzadi y Behnood, 2009; Mithun y Narasimhan, 2015). Tan solo en México en el año 2016 se generaron más 1 millón de toneladas de escoria de cobre en la obtención de 670 mil toneladas de cobre (U.S. Department of the Interior, 2017).

La Tabla 1.7 muestra la producción mundial minera de Cu para el año 2016 De acuerdo con los datos presentados se estima que la producción mundial de escorias de Cu fue de alrededor de 40 millones de toneladas a nivel mundial (U.S. Department of the Interior, 2017).

La NOM-052-SEMARNAT-2005 solo considera a la escoria proveniente del horno en la producción secundaria de cobre como tóxica, es decir la escoria producida en la obtención del cobre a partir de la chatarra ("Norma Oficial Mexicana NOM-052-SEMARNAT-2005 que Establece las Características, el Procedimiento de Identificación, Clasificación y los Listados de los Residuos Peligrosos," 2006); la acumulación de escorias en vertederos genera un riesgo al ambiente y a la salud, debido a que generalmente se cuenta con espacios limitados para su disposición (Solís-López *et al.*, 2014). En la Tabla 1.7, se muestra que la producción de escorias provenientes de la industria del cobre es muy alta, por lo que la disposición en vertederos no es una opción económicamente viable.

Tabla 1.7 Producción mundial minera de Cu en el año 2016 (U.S. Department of the Interior, 2017).

	Producción de Cu (miles de toneladas)
Chile	5500
Perú	2300
China	1740
Estados Unidos	1410
Australia	970
Congo	910
Zambia	740
Canadá	720
Rusia	710
México	620
Otros países	3800
Total mundial	19420

Actualmente se usan alternativas a la disposición de las escorias de cobre en vertederos, entre los usos de las escorias de cobre se encuentra: agregados en el cemento (Ambily *et al.*, 2015); recuperación de cobre mediante procesos de flotación de sulfuros (Rozendaal y Horn, 2013); también como herramientas abrasivas, herramientas de corte, tejas, vidrio, construcción de carreteras, balasto de ferrocarril y asfalto (Khanzadi y Behnood, 2009).

1.5.2 Escorias de Cu como fotocatalizadores

Las escorias de cobre se utilizan en diversas aplicaciones como las mencionadas en el apartado anterior. Sin embargo, existe la necesidad de diseñar usos alternativos a los actuales, debido a la gran cantidad de escorias que son generadas anualmente. Uno de los posibles usos es como fotocatalizador. Existen estudios donde reportan el uso de escorias de cobre como fotocatalizador en la remoción de contaminantes en agua, debido a su composición y características fisicoquímicas (Solís-López *et al.*, 2014; Torres, 2011).

Las propiedades fisicoquímicas de las escorias dependen del tratamiento al que fueron sometidas; cuando son enfriadas lentamente, forman un sólido cristalino, muy duro y denso; sin embargo al enfriarse rápidamente, solidifican formando un sólido granulado amorfo. Esta última tiende a absorber una mayor cantidad de agua y tiene una menor densidad debido a su estructura porosa (Gorai *et al.*, 2003). Algunas propiedades fisicoquímicas de las escorias se presentan en la Tabla 1.8:

Tabla 1.8 Propiedades fisicoquímicas de las escorias de cobre (Gorai et al., 2003; Solís-López et al., 2014)

Forma de la partícula	Irregular
Apariencia	Negra vítrea
Gravedad específica	3.45-3.98
pH en solución acuosa	6.6-7.2
Área BET (m²/g)	0.68
Absorción de agua (%)	0.15-0.55
Conductividad eléctrica (µS/cm)	500

La composición de las escorias de Cu depende principalmente del proceso de obtención del Cu y de las características de la mena utilizada para su obtención; generalmente tienen un alto contenido de óxidos de Fe y Si; 35-60% y 25-40% respectivamente (Davenport et al., 2002). También existe la presencia de otros óxidos metálicos en menor proporción. Gorai et al., (2003) reportaron que las principales fases mineralógicas presentes en la escoria de cobre son fayalita (Fe₂SiO₄), magnetita (Fe₃O₄) y hedenbergita (Ca(Fe,Mg) (SiO₃)₂). La Tabla 1.9 muestra la composición de las escorias de cobre generadas en diferentes regiones. La diferencia entre la composición de éstas se debe a la variación de las características de la mena y el proceso de obtención empleado en la obtención de Cu metálico, no obstante cabe resaltar que los óxidos de Fe y Si predominan en la composición de las escorias reportadas.

Tabla 1.9 Composición de escorias de Cu en diferentes partes del mundo (Solís-López et al., 2014).

País	Fe₂O₃	SiO₂	CaO	MgO	Al₂O₃	SO₃	CuO
Brasil	62	26	2.5	3.7	-	-	1.4
Chile	41.53	37.13	-	-	-	0.11	0.79
China	41.55	39.41	5.61	2.63	2.84	-	0.22
India	68.29	25.84	0.15	-	0.22	0.11	1.2
Irán	52.5	27.8	4.6	1.2	7.8	0.98	1.2
Japón	52	35.5	2.11	1.06	5.9	0.14	0.88
Malasia	36	31	4	-	6	-	0.33-0.80
Oman	53.45	33.05	6.06	1.56	2.79	1.89	0.46
España	60	30.07	0.6	0.75	3.97	0.32	0.79
Turquía	39.65	31.94	3.95	2.82	2.4	-	1.01
Estados Unidos	44.8	24.7	10.9	1.7	15.6	0.28	2.1

En México, Huanosta (2009) reportó la composición de las escorias de cobre proveniente de un proceso de alto horno (Tabla 1.10). Se observa nuevamente que el Fe₂O₃ y SiO₂ son los óxidos mayoritarios presentes en la escoria de cobre.

Tabla 1.10 Composición de una muestra de escoria de cobre generada en México (Huanosta Gutiérrez, 2009)

Óxidos	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	CaO	MnO	TiO ₂	P ₂ O ₅	K ₂ O	Na ₂ O	*PC
%masa	55.82	26.26	4.84	0.329	0.48	0.046	0.345	0.10	0.099	0.98	9.3

*PC: pérdidas por calcinación

En este estudio se reportó a la fayalita (Fe₂SiO₄) como la principal fase mineralógica presente en la escoria de cobre, seguido de magnesioferrita (MgFe₂O₄) y también cuarzo (SiO₂). Solís en el 2014 determinó que la escoria de cobre tiene una energía de banda prohibida de 2.5 eV (Solís, 2014), por lo que se espera que sea activo para reacciones fotoquímicas. Además de la presencia de hematita (Fe₂O₃), energía de banda prohibida de 2.2 eV; que ha mostrado buenas propiedades fotocatalíticas en la degradación de algunos compuestos orgánicos (Karunakaran y Senthilvelan, 2006; Yao *et al.*, 2015).

El presente trabajo se propone evaluar a la escoria de cobre, un residuo del refinamiento del cobre; como un fotocatalizador en la reacción de degradación fotocatalítica de glicerol con producción simultánea de hidrógeno. Además, presenta a la escoria de cobre como una alternativa a los costosos fotocatalizadores sintetizados a partir de metales preciosos (Au/TiO₂). Los materiales evaluados en este trabajo (escoria de cobre y Au/TiO₂) presentan la ventaja de ser activos en la región solar por lo que permiten aprovechar una energía limpia para eliminar contaminantes presentes en agua, al mismo tiempo que permiten producir hidrógeno un vector energético alternativo a los combustibles de origen fósil.

2. Metodología

En este capítulo se presentan los pasos seguidos para cumplir con los objetivos planteados en este trabajo de tesis. En el primer apartado se muestra el acondicionamiento realizado a las escorias de cobre. Posteriormente, se describe el método de síntesis para realizar la modificación superficial del óxido de titanio. Enseguida, se presenta la caracterización del óxido de titanio modificado en superficie, así como de las escorias de cobre. Seguido de las pruebas preliminares, las cuales permitieron definir los intervalos de las variables a evaluar. Finalmente las variables del sistema fueron optimizadas para obtener las mejores condiciones de reacción.

2.1 Tratamiento realizado a las escorias provenientes de la industria del cobre

En este trabajo se emplearon escorias generadas en la industria de cobre, provenientes de una empresa minera ubicada en el norte del país. En el sitio de disposición del material, se tomaron muestras en diversos puntos para su caracterización y para conformar una muestra representativa por el método de cuarteo de acuerdo con NMX-AA-15-1985 ("Norma Mexicana NMX-AA-15-1985 Protección al Ambiente - Contaminación del suelo - Residuos Sólidos Municipales - Muestreo - Método de Cuarteo," 1992). Se utilizaron muestras correspondientes a tres cuadrantes (denominadas P1, P2 y P3) debido a la disponibilidad del material. A partir de estas se generó un cuarto el cual se denominó muestra compuesta (MC).

Se realizó un acondicionamiento de las escorias, que consistió en la disminución del tamaño de partícula a diferentes granulometrías, para determinar la influencia del tamaño de partícula o área específica en la producción de hidrógeno y en la degradación del glicerol en las pruebas exploratorias.

La reducción del tamaño de partícula se llevó a cabo empleando un molino de mortero de ágata, Pulverisette, con el que se molieron 100 g de escoria de cobre durante 30 min, seguido de un proceso de tamizado en un equipo Ro-Tap durante 10 min en el que se utilizaron tamices con números de malla: 200, 325 y 400. La fracción de escoria que quedó retenida en la malla 200, es decir que tuvo un tamaño mayor a 0.074 mm, fue nuevamente molida durante 30 min. Este proceso se repitió; hasta que por las características del molino, ya no fue posible disminuir el tamaño de partícula de la escoria sobrante, lo cual sucedió después de 2 h de molienda.

Con el objetivo de aumentar aún más el área específica de las partículas de escoria, la fracción que atravesó la malla 400 se sometió a un proceso de molienda de bolas, en un molino de bolas "Ball Pestle impact grinder" usando por separado bolas de acero de 6.3 mm, alúmina de 8 mm y ágata de 10 mm, en un contenedor de teflón, empleando una relación en masa escoria:bolas de 1:20. La molienda se realizó en húmedo y en seco, evaluando diferentes tiempos de molienda (5 y 60 min).

2.2 Depósito de nanopartículas de oro sobre óxido de titanio

Las síntesis de Au/TiO₂ se realizaron en las instalaciones del Laboratorio Universitario de Nanotecnología Ambiental pertenecientes al Centro de Ciencias Aplicadas

y Desarrollo Tecnológico (CCADET). Para ello se empleó TiO_2 (Evonik P25) en polvo, modificado superficialmente con nanopartículas de oro. Para esto, se empleó el método de depósito-precipitación con urea (Zanella *et al.*, 2002). En la síntesis se utilizó $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ al 99% y urea al 99% ambos de la marca Sigma-Aldrich.

El depósito se realizó en diferentes etapas. Inicialmente se definió la carga nominal a depositar en el TiO_2 , enseguida se determinó la cantidad de reactivos necesarios para la síntesis, los cálculos respectivos se muestran en el Anexo C. Con las cantidades de reactivos calculados se llevó a cabo la reacción en un reactor de doble pared conectado a un recirculador, mediante el cual se fijó la temperatura de reacción en 80°C (Figura 2.1). La reacción se llevó a cabo en las etapas descritas a continuación: a) se estabilizó el reactor a 80°C , b) en un volumen específico de agua tridestilada (Anexo C) se disolvió una masa apropiada del precursor metálico y se agrega al reactor; c) en seguida, se adicionó el soporte a la solución y se mantuvo en agitación vigorosa; d) en el volumen de agua restante se disolvió la masa apropiada de urea para obtener la relación molar metal/urea 1:100 (Anexo C) y esta solución se añadió al reactor; e) finalmente la masa requerida de TiO_2 se adicionó al reactor y la suspensión se mantuvo en agitación durante 16 h a 80°C .

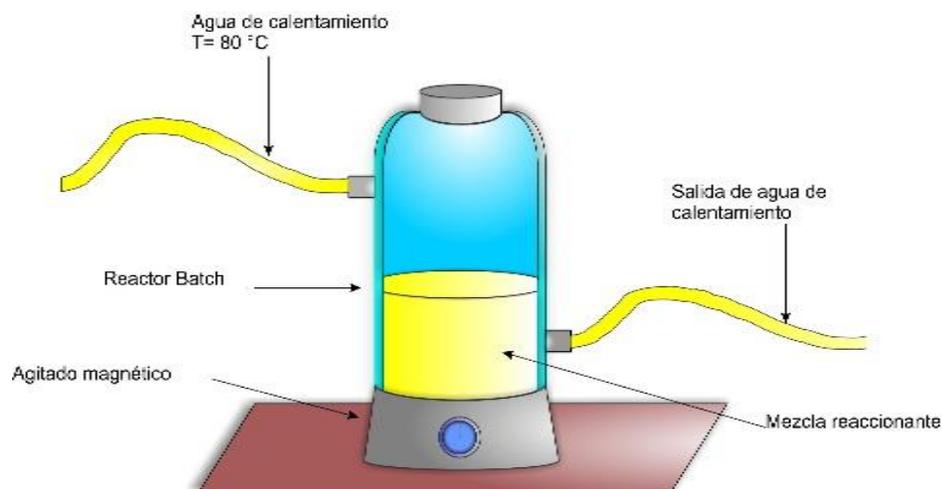


Figura 2.1 Reactor de doble pared usado en el depósito de nanopartículas de oro en la superficie del óxido de titanio

Después de 16 h de reacción, el material obtenido se recuperó mediante centrifugación a 10500 rpm durante 5 min, con ayuda de una ultracentrífuga de la marca Eppendorf. Posteriormente el material recuperado se lavó tres veces con agua tridestilada con el objetivo de eliminar el exceso de aniones en la superficie del material, el material se recuperó cada lavado mediante centrifugación bajo la condición de centrifugación antes mencionada. Al final de los lavados, el material se secó a 80°C en vacío (0.08 MPa) en una estufa VDO-6050 durante 2 h.

El sólido seco se colocó en un plato poroso de porcelana dentro de un reactor tubular de vidrio en forma de U. El reactor se colocó dentro de un horno y se calentó usando una

rampa de 2 °C/min hasta los 350 °C, manteniendo esta temperatura por 2 h, se usó un flujo de H₂ de mL/min por cada gramo de catalizador. Finalmente el sistema se dejó enfriar a temperatura ambiente. El material obtenido se almacenó en ausencia de luz y en vacío, de esta manera el tamaño de partículas se mantiene en las dimensiones adecuadas para la fotocatalisis, durante un mayor periodo de tiempo (Zanella *et al.*, 2002).

2.3 Caracterización de los materiales

Debido a la diferente naturaleza de los materiales a evaluar, se requiere una caracterización apropiada para cada uno de estos. En la Tabla 2.1 se muestra a manera de resumen la caracterización realizada a cada material.

Tabla 2.1 Técnicas de caracterización de los materiales empleados como fotocatalizadores

Técnica analítica	Objetivo	Au/TiO ₂	Escoria de cobre
Granulometría	Determinar la fracción más favorecida debido a un proceso de molienda.		x
Adsorción física de nitrógeno	Área específica.	x	x
Microscopía Electrónica de Barrido	Morfología del fotocatalizador.	x	x
Espectroscopia de Reflectancia Difusa	Determinación de energía de banda prohibida.	x	x
Microscopía Electrónica de Transmisión	Distribución de tamaño de partícula.	x	
Reducción a temperatura programada	Determinar estado de oxidación del metal.	x	
Difracción de rayos - X	Determinación de las fases mineralógicas en el fotocatalizador.	x	x

2.3.1 Granulometría de la escoria de cobre

Se determinó la granulometría de la escoria de cobre obtenida mediante el proceso de molienda mecánica descrito en la sección 2.1. La granulometría de la escoria resultante se determinó mediante la medición de la masa de las fracciones retenidas entre las diferentes secciones de la pila de los tamices.

2.3.2 Propiedades texturales - Adsorción Física de Nitrógeno

La determinación del área específica del Au/TiO₂ y de la escoria de cobre se llevó a cabo mediante fisisorción mediante la isoterma de Braunauer, Emmet y Teller (BET), en un

equipo BELSORP-miniII, Bel-Japan Inc., el equipo tiene una precisión de 0.01 m²/g para el área específica y permite medir diámetros de poro entre 0.35 y 200 nm. Para la determinación del área específica y diámetro de poro de Au/TiO₂ se realizó un pretratamiento a la muestra, con un flujo de N₂ a 120°C por 8 h. Posteriormente, el análisis de adsorción-desorción de N₂ se llevó a cabo a una temperatura de -196°C.

Para la determinación del área específica de la escoria de cobre, se realizó un pretratamiento a 300 °C por 4h con un flujo de nitrógeno; el análisis de adsorción-desorción se llevó a cabo en las mismas condiciones al análisis del Au/TiO₂.

2.3.3 Morfología- Microscopía Electrónica de Barrido

Con el objetivo de conocer la morfología de las escorias de cobre después del proceso de molienda y del soporte TiO₂ así como determinar posibles cambios debidos al depósito en superficie de nanopartículas metálicas. Esto se realizó mediante microscopía electrónica de barrido, técnica que se llevó a cabo en la Facultad de Ingeniería empleando un equipo SEM Philips XL 20 con una resolución de 3.5 nm.

2.3.4 Energía de banda prohibida - Espectroscopia de Reflectancia Difusa

La caracterización mediante espectroscopia de reflectancia difusa se realizó en el Laboratorio Universitario de Caracterización Espectroscópica perteneciente al Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico (CCADET). Para esto, se determinaron los espectros de absorción UV-vis para los materiales usando un espectrofotómetro Cary 5000 (precisión 0.1 nm) de la marca Agilent. Las mediciones se realizaron en el modo de reflectancia difusa F(R) en un intervalo de longitudes de onda que comprende de 200 a 800 nm. A partir de los resultados, se calculó la energía de banda prohibida de los fotocatalizadores usando el modelo de Kubelka-Munk Ecuación 2.1.

$$\alpha hv = A(hv - E_g)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{Ec. 2.1})$$

Donde h es la constante de Plank, v es la frecuencia y α es el coeficiente de absorción. Para la determinación de la energía de banda prohibida la ecuación se ajusta a una línea recta en el intervalo de la pendiente de la curva, donde la abscisa al origen representa el valor de energía de banda prohibida.

2.3.5 Tamaño de las nanopartículas - Microscopía Electrónica de Transmisión

La determinación del tamaño de partícula de los metales depositados en la superficie del TiO₂ se realizó en un microscopio electrónico de transmisión JEM-2010FEG en el laboratorio central de microscopia del Instituto de Física. Se utilizó la técnica de contraste Z para poder realizar el conteo de las nanopartículas y la medición de su tamaño. Para determinar la distribución de tamaño de partícula se emplearon los programas Gatan e ImageJ, los cuales permiten visualizar la micrografía para determinar directamente el tamaño de partícula, el primero realiza el conteo de manera manual y el segundo de manera automática mediante una aproximación, asumiendo como una circunferencia a la esfera. Se

determinó una curva de distribución de tamaño de partícula para cada catalizador sintetizado, la cual fue realizada a partir de la medición de al menos 1000 nanopartículas.

2.3.6 Temperatura de reducción del Au - Reducción a temperatura programada

La reducción a temperatura programada de las nanopartículas de Au/TiO₂ se realizó en un equipo BELCAT-B. Esta medición permitió determinar la temperatura a la cual el Au queda completamente reducido en una atmósfera de H₂. Para la determinación se depositó 50 mg del material en un reactor de vidrio en forma de “U”. Para la reducción se empleó un flujo de 30 mL/min de una mezcla 10% H₂/Ar con una rampa de calentamiento de 10 °C/min a partir de la temperatura ambiente hasta 300 °C. Se colocó una trampa de agua en un sitio previo al detector de conductividad térmica, para evitar que el agua generada pudiese llegar al detector e interferir con la medición.

2.3.7 Fases mineralógicas - Difracción de rayos - X

La caracterización por difracción de rayos X para conocer las fases mineralógicas presentes en las escorias de cobre se realizó en el Instituto de Geología en un difractor de polvos Siemens D5000 con un límite de detección del 3% en volumen, el cual permite identificar las fases cristalinas además de realizar un análisis semicuantitativo de las fases presentes mediante el software MATCH 2.0. Las condiciones de análisis empleadas fueron un intervalo angular de 2 θ de 5 a 70° en escaneo por pasos con un tamaño de paso de 0.003° y un tiempo de integración de 40s por paso.

La identificación y cuantificación de las fases cristalinas presentes en el Au/TiO₂ se realizó mediante un difractor de polvos Bruker axs D8 Advance con programa Diffrac Plus Release 2000 en el Instituto de Materiales. Las condiciones de análisis empleadas fueron un intervalo angular de 2 θ de 5 a 70° con un tamaño de paso de 0.03°/min, empleando radiación Cu K α .

2.4 Pruebas de degradación fotocatalítica de glicerol y producción de hidrógeno

2.4.1 Pruebas preliminares

Se realizaron pruebas preliminares en la reacción de degradación fotocatalítica de glicerol con producción simultánea de H₂, mediante las cuales se determinó el intervalo en el cual fueron evaluados los parámetros del sistema.

Con el objetivo de estimar la dosis de catalizador en la cual disminuye el efecto fotocatalítico debido a la ineficiente transferencia de luz en el sistema. Las pruebas fotocatalíticas se realizaron empleando por separado diferentes dosis de escoria de cobre y Au/TiO₂, una concentración inicial de glicerol de 0.2 % v/v y sin controlar el pH del sistema.

Adicionalmente se realizaron pruebas empleando diferentes concentraciones de agente de sacrificio, con el objetivo de delimitar el intervalo de concentraciones sobre las cuales se planteó el diseño de experimentos.

2.4.2 Pruebas de optimización

2.4.2.1 Diseño experimental

Para determinar las condiciones óptimas del sistema o valores óptimos de las variables experimentales, se realizaron dos diseños de experimentos, uno para la escoria de cobre y otro correspondiente al Au /TiO₂; en los cuales se evaluó la influencia del pH_{inicial}, la concentración del agente de sacrificio y la dosis de catalizador. En ambos casos se empleó un diseño central compuesto con cinco réplicas del punto central, para estos diseños el número total de experimentos se determinó mediante la Ecuación 2.2:

$$N=2^k+2k+n_c \quad (\text{Ec. 2.2})$$

Donde:

N = Número de experimentos.

k = Número de factores de diseño.

n_c = Número de réplicas del punto central.

Mediante el programa Statgraphics Centurion XV se determinaron las combinaciones de los diseños experimentales (Anexo D), dando un total de 19 experimentos por cada material a evaluar.

En el primer diseño se usó a la escoria sometida a un proceso de molienda mecánica como fotocatalizador (se usó la fracción de escoria con tamaño de partícula menor a lo retenido en una malla 400), por otra parte en el segundo diseño se empleó Au/TiO₂ como fotocatalizador. Los valores de los parámetros del reactor evaluados en el diseño experimental de la escoria de cobre (MC) se muestran en la Tabla 2.2

Tabla 2.2 Valores codificados y naturales de las variables del diseño de experimentos usado para evaluar el desempeño fotocatalítico de los materiales

Parámetros	Niveles				
	-1.68	-1	0	1	1.68
Concentración del glicerol (%v/v)	0.06	0.4	0.9	1.4	1.74
pH inicial	1.96	4	7	10	12.04
Dosis de catalizador	0.41	0.75	1.25	1.75	2.09

. Los parámetros evaluados en el sistema usando Au/TiO₂ como fotocatalizador fueron similares a los usados en el diseño de experimentos de la escoria de cobre, los valores codificados y no codificados de ambos diseños se presentan en Tabla A.2 y A.3.

2.4.2.2 Protocolo experimental

Los experimentos de degradación del glicerol y producción simultánea de hidrógeno se llevaron a cabo a temperatura y presión ambientales. Para ello, se utilizó un reactor de vidrio Parr 5100 con capacidad de 600 mL con agitación, el reactor se irradió mediante una lámpara de Xenon de 300 W Research Lamp Housing F/2.2. El reactor se encuentra acoplado en línea a un cromatógrafo de gases GC-System, Shimadzu equipado con un detector de conductividad térmica (Figura 2.2).

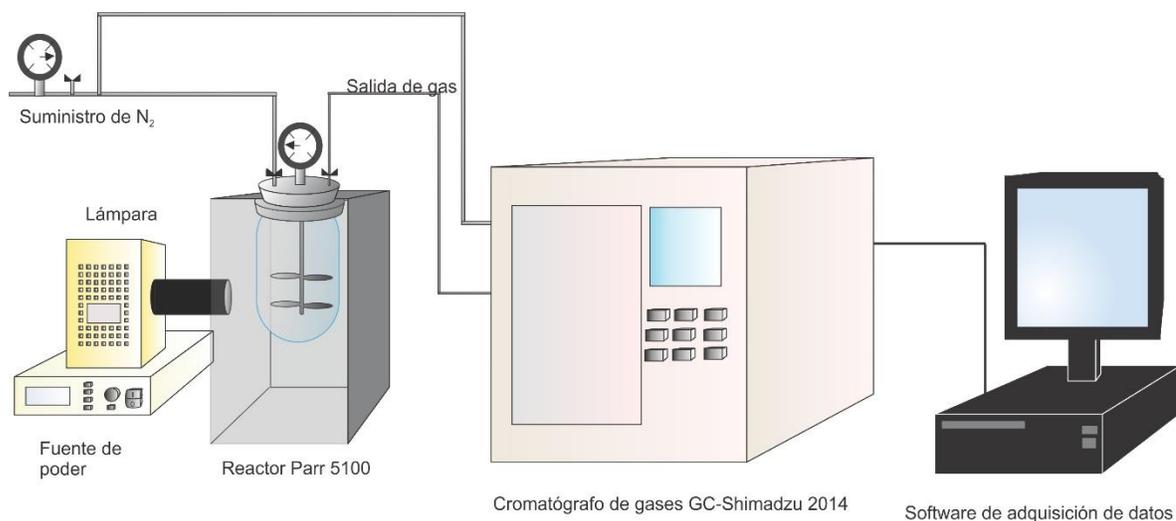


Figura 2.2 Diagrama de sistema de reacción empleado en las reacciones fotocatalíticas de producción de hidrógeno

Las reacciones fotocatalíticas se desarrollaron de la siguiente manera:

a) Se colocó en el reactor una solución de glicerol con una concentración y pH determinados, de acuerdo con los valores especificados en el diseño experimental, Anexo D. b) Enseguida se añadió la dosis de escoria de cobre correspondiente en el diseño experimental. c) La suspensión se dejó en agitación por un periodo de 30 min con la lámpara apagada y con un flujo de N₂ con el objetivo de eliminar el O₂ presente en el sistema así como permitir que se alcance el equilibrio de adsorción de acuerdo con (Mazatán, 2014) y, d) El sistema se irradió por un periodo de 5 h, en este periodo se tomaron muestras gaseosas cada 30 min, mientras que las muestras líquidas se tomaron cada 60 min, debido a que se desea interferir lo menos posible con el sistema de reacción, manteniendo constante el volumen de reacción.

El periodo de irradiación se estableció con base en la información publicada por (García Perez, 2015), quien estableció que periodos prolongados de tiempo de irradiación mejoran la producción de hidrógeno reportando como tiempo óptimo 8 h. Sin embargo, Daskalaki y Kondarides, (2009) reportaron que la máxima velocidad producción de H₂ se observó en los primeros 30 min de la reacción, después de este tiempo la producción disminuyó hasta llegar a un valor similar al obtenido en ausencia del agente de sacrificio. Adicionalmente, las

pruebas preliminares mostraron que después de 180 min de irradiación la rapidez de producción de hidrógeno permaneció constante hasta los 420 min, Figura 3.12. Tomando esto en consideración se propuso un periodo de irradiación de 5 h.

2.4.2.3 *Cuantificación de H₂ producido*

Como se mencionó en la Sección 2.4.2.2, los compuestos gaseosos se analizaron de manera directa mediante un cromatógrafo de gases, GC-System 2014, Shimadzu acoplado en línea, el cual sirvió para cuantificar la cantidad de hidrógeno producido. Para ello se empleó nitrógeno como gas acarreador (99.999 % de pureza de la marca Praxair); se usaron dos columnas, la primera fue una de malla molecular de 5 Å y otra columna Supelco 80/100 HayEsep T de 2m x 1/8 in de diámetro externo x 2.1 mm de diámetro interno, la temperatura del horno fue de 50 °C. Se empleó un detector de conductividad térmica a 50 °C. Para el análisis cuantitativo se empleó una curva de calibración de hidrógeno empleando estándares de 1, 2 y 3% en volumen.

2.4.2.4 *Degradación del glicerol*

La determinación de la degradación del glicerol, se llevó a cabo mediante la cuantificación de carbono orgánico no purgable, es decir el carbono orgánico que no puede ser extraído por arrastre de gases. Esta determinación se realizó mediante un equipo TOC-L, Shimadzu, empleando una curva de calibración comprendida en el intervalo de concentración de 0-1000 mg/L. Las muestras fueron previamente diluidas en una relación volumétrica 1:100 en agua destilada con el objetivo de disminuir su carga orgánica.

3. Resultados y Discusión

En esta sección se presentan y discuten los resultados de la caracterización de escorias de cobre y los del Au/TiO₂. Adicionalmente, se muestran los resultados de las pruebas fotocatalíticas de ambos materiales.

3.1 Caracterización de los fotocatalizadores

3.1.1 Caracterización de las escorias provenientes de la industria del cobre

La presente sección muestra la caracterización de las escorias de cobre obtenidas de una empresa minera mexicana, las cuales se molieron y tamizaron. A las muestras de escoria obtenidas se determinó su granulometría (solo a la fracción sometida a una molienda mecánica); fases mineralógicas principales mediante difracción de rayos X; área específica mediante el método BET; morfología superficial mediante microscopía electrónica de barrido; así como la energía de banda prohibida mediante reflectancia difusa UV-vis.

3.1.1.1 Granulometría de las escorias de cobre después de molienda mecánica

Las muestras de escoria de cobre se sometieron a un proceso de molienda mecánica a diferentes tiempos. En la Figura 3.1 se presenta la granulometría de la escoria de cobre (MC) después de 60 y 120 min de molienda en un molino ágata. Los resultados indican que la molienda mediante un mortero, no favorece la obtención de escoria de menor tamaño. Después de 120 min de molienda se obtuvo que 15% de la escoria corresponde a la fracción de menor tamaño; es decir la que atraviesa la malla 400 (<37 μm). Mientras que la fracción mayoritariamente generada (55.6%) corresponde a la que fue retenida entre las mallas 200 y 325; es decir, la fracción de escoria cuyo tamaño de partícula se encuentra entre 44 y 74 nm. Esto probablemente se debe a las limitantes del molino de mortero, ya que el sistema carece de la fuerza de fricción suficiente para realizar un molido más intenso de las partículas, lo cual se observó después de 2 h de molienda.

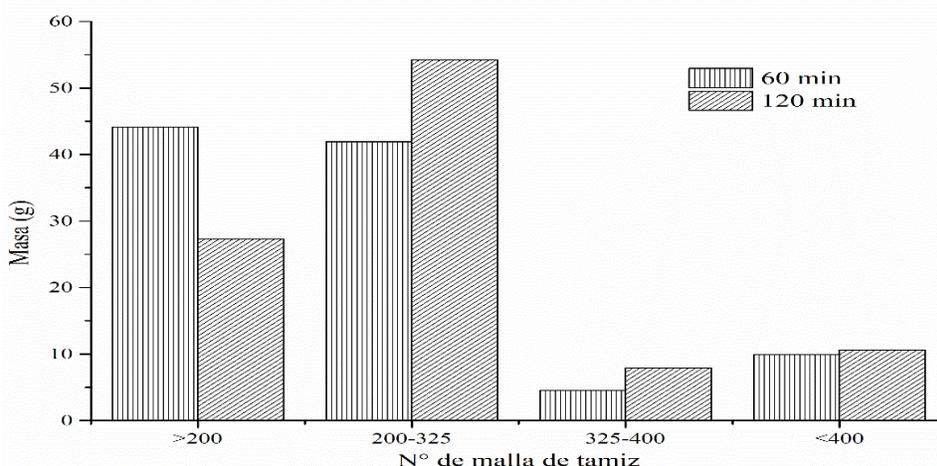


Figura 3.1 Granulometría de una muestra compuesta de escoria de cobre (MC), después de dos diferentes tiempos de molienda

La granulometría de la escoria de cobre en los diferentes cuadrantes del área de muestreo fue similar al de la muestra compuesta. La caracterización de la escoria de cobre se realizó utilizando la fracción que atravesó la malla 400, debido a que es la que presenta un menor tamaño de partícula, por lo que se espera tenga una mayor área específica.

3.1.1.2 Fases cristalinas

Debido a la variación en la composición de las escorias de cobre obtenidas en diferentes sitios, se determinó la estructura cristalina de las muestras obtenidas (Gorai *et al.*, 2003; Najimi *et al.*, 2011; Ozel, 2006; Tixier *et al.*, 1997). La Figura 3.2 muestra los patrones de difracción para los diferentes puntos de la muestra de escoria, se observa que los picos de mayor intensidad corresponden principalmente a fayalita (Fe_2SiO_4) y magnetita (Fe_3O_4). Estos resultados coinciden con lo reportado por (García, 2015; Gorai *et al.*, 2003; Solís, 2014) quienes determinaron que la fayalita es la fase mayoritaria en la escoria de cobre; sin embargo, la presencia de la magnetita solo fue reportado por García (2015).

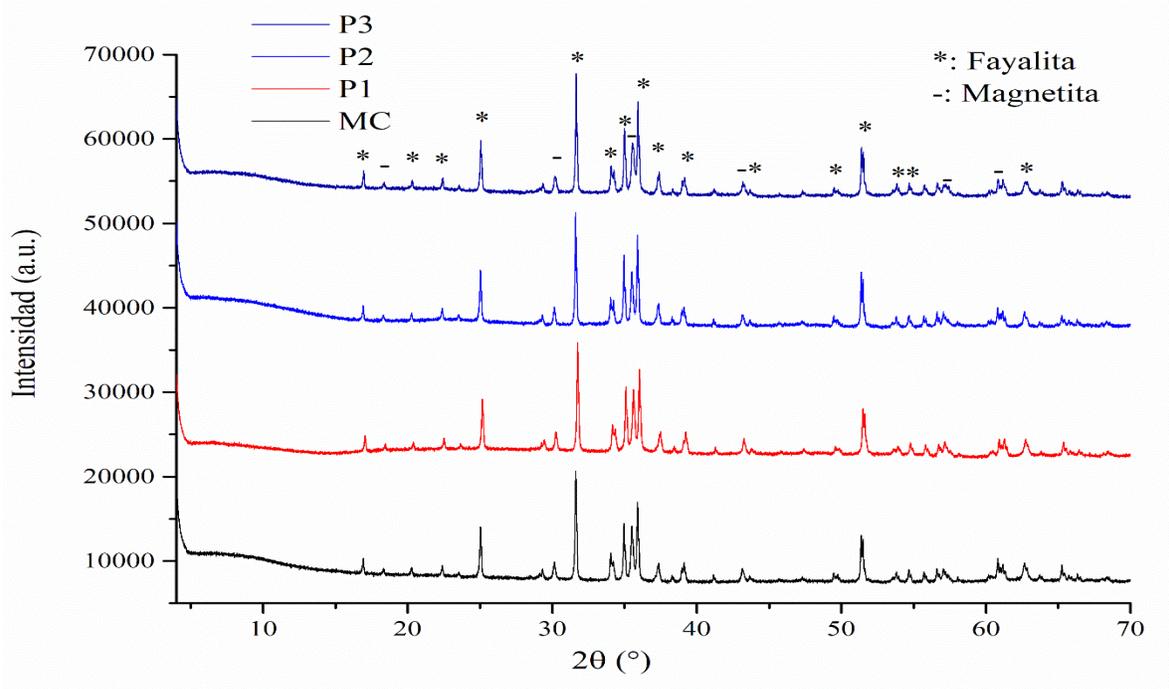


Figura 3.2 Patrón de difracción de rayos X de las diferentes muestras de escorias de cobre después de molienda en molino ágata (fracción menor a malla 400).

La Tabla 3.1 presenta la composición semicuantitativa de las fases cristalinas presentes en la escoria de cobre, en la que se observa una composición similar de especies cristalinas entre los puntos 1, 2 y MC, aproximadamente 85% fayalita y 15% magnetita. Sin embargo, el punto 3 presenta una composición de fases cristalinas diferente 59% fayalita y 41 % magnetita. Esto puede estar relacionado con una diferencia de los periodos de disposición de residuos en los cuales hubo una variación en la composición de la mena utilizada para la producción de cobre; así como en los protocolos de disposición de residuos

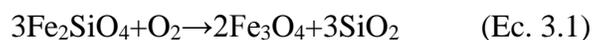
dentro de la empresa, por lo que es altamente probable que exista alguna variación en la composición de escoria obtenida en los diversos sitios de muestreo; estas variaciones pueden ser controladas con protocolo de disposición de residuos más riguroso. No obstante, la presencia de fayalita como fase cristalina principal de la escoria de cobre está reportada en diversas publicaciones (Gorai *et al.*, 2003; Ozel, 2006; Tixier *et al.*, 1997) con excepción de (Najimi *et al.*, 2011) quienes reportan al piroxeno ($\text{CaZnSi}_2\text{O}_6$) como fase cristalina principal. Por lo que a pesar de ser un residuo, la escoria de cobre generalmente está formada por las mismas fases cristalinas, con una variación en la proporción en la que éstas se encuentran en la escoria. Por este motivo se seleccionó a la MC como una muestra representativa, la cual fue utilizada para realizar el resto de los experimentos.

Tabla 3.1 Principales fases cristalinas en la escoria de cobre sometida a un proceso de molienda mecánica

Muestra	Fases identificadas	Composición (%)
Mezcla compuesta (MC)	fayalita (Fe_2SiO_4)	86
	magnetita (Fe_3O_4)	14
P1	fayalita (Fe_2SiO_4)	84
	magnetita (Fe_3O_4)	16
P2	fayalita (Fe_2SiO_4)	87
	magnetita (Fe_3O_4)	13
P3	fayalita (Fe_2SiO_4)	59
	magnetita (Fe_3O_4)	41

La Tabla 3.2 muestra la composición de la escoria de cobre sometida a una molienda de bolas, el proceso se realizó empleando por separado bolas de acero de 6.3 mm y de 10 mm, en un contenedor de teflón, empleando una relación en masa escoria:bolas de 1:20. La molienda se realizó en húmedo y en seco, evaluando diferentes tiempos de molienda.

Los resultados presentados en la Tabla 3.2 indican que existe contaminación en la muestra de escoria de cobre cuando se emplean bolas de ágata, ya que en los cuatro ensayos realizados se observa la presencia de cuarzo, principal componente de las bolas de ágata. La contaminación resulta evidente al observar la relación directamente proporcional entre tiempo de molienda y el incremento de cuarzo en la escoria resultante. Adicionalmente, se observó un incremento de la magnetita respecto al tiempo de molienda, esto puede deberse a la oxidación de la fayalita de acuerdo con la reacción presentada en Ecuación 3.1.



Los resultados indican que al usar bolas de acero, la escoria de cobre no presenta una contaminación evidente debido al proceso de molienda. Sin embargo, se observa que la molienda con bolas de acero incrementa la relación magnetita/fayalita. Estos resultados están de acuerdo con lo reportado en la literatura, ya que en el año 2007, (Chen *et al.*, 2007)

reportaron la producción de nanopartículas de magnetita por la molienda en condiciones húmedas de polvo de acero (Ecuación 3.2).

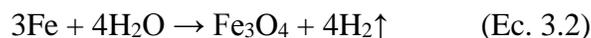


Tabla 3.2 Principales fases cristalinas en la escoria de cobre sometida a un proceso de molienda de bolas a partir de la muestra compuesta (MC)

Muestra	Fases identificadas	Composición (%)
Mezcla compuesta (MC)	fayalita (Fe ₂ SiO ₄)	86
	magnetita (Fe ₃ O ₄)	14
AC-H-5	fayalita (Fe ₂ SiO ₄)	57
	magnetita (Fe ₃ O ₄)	43
AC-H-60	fayalita (Fe ₂ SiO ₄)	53
	magnetita (Fe ₃ O ₄)	47
AG-S-5	fayalita (Fe ₂ SiO ₄)	74
	magnetita (Fe ₃ O ₄)	24
	cuarzo (SiO ₂)	5
AG-S-60	fayalita (Fe ₂ SiO ₄)	55
	magnetita (Fe ₃ O ₄)	21
	cuarzo (SiO ₂)	24
AG-H-5	fayalita (Fe ₂ SiO ₄)	68
	magnetita (Fe ₃ O ₄)	32
AG-H-60	fayalita (Fe ₂ SiO ₄)	55
	magnetita (Fe ₃ O ₄)	22
	cuarzo (SiO ₂)	27

Estos resultados permitieron seleccionar a la muestra AC-H-60 como la apropiada para ser evaluada como fotocatalizador en las condiciones óptimas de reacción obtenidas por el diseño de experimentos.

3.1.1.3 Área específica

El área específica de la MC de escoria de cobre fue determinada mediante el método BET, y el valor medido fue de 0.73 ± 0.01 . Esta área es muy similar al valor reportado por (Gorai *et al.*, 2003; Solís-López *et al.*, 2014) quienes obtuvieron un área específica de 0.68 m²/g para escorias de cobre. Sin embargo, a pesar de ser un material de baja área específica, el material presenta una alta actividad fotocatalítica de acuerdo con lo reportado por (García, 2015), quien observó que la escoria de cobre permitió una degradación de ácido acético con una producción simultánea de hidrógeno similar a lo obtenido mediante Pt/TiO₂. Esto sugiere que la escoria de cobre tiene una alta cantidad de sitios activos.

La Figura 3.3 muestra la isoterma de adsorción-desorción de la escoria de cobre MC, en esta isoterma se observa que la adsorción es totalmente reversible, por lo que no se forma

un lazo de histéresis. La ausencia de un lazo de histéresis es característica de una isoterma tipo II, correspondiente a sólidos no porosos.

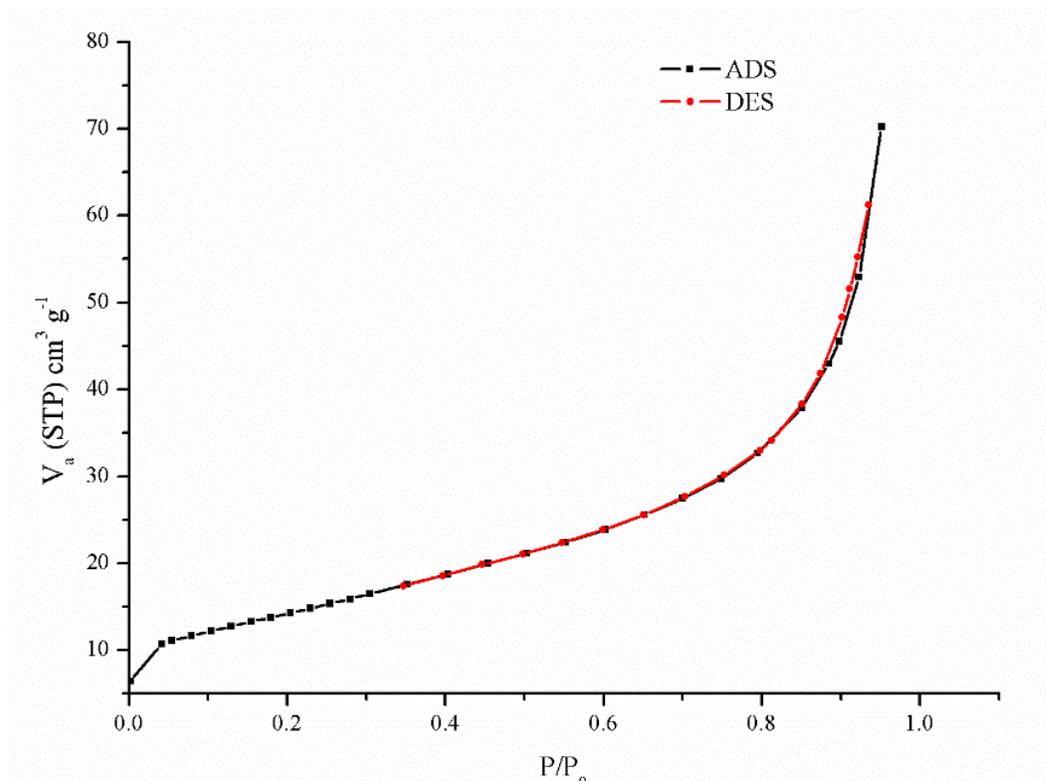


Figura 3.3 Isoterma de adsorción-desorción de la escoria de cobre MC

La Tabla 3.3 muestra el área específica de las escorias de cobre sometidas a un proceso de molienda con bolas de acero en medio húmedo. El área específica de la escoria de cobre aumenta de manera significativa incluso desde intervalos de tiempo de molienda muy cortos. También se observa una disminución del tamaño de poro con respecto al tiempo de molienda, esto indica que la disminución en el diámetro de poro está directamente relacionada con el aumento del área específica.

Tabla 3.3 Área específica de las escorias de cobre sometidas a un proceso de molienda con bolas de acero

Muestra	Área específica (m ² /g)	Volumen adsorbido en la monocapa (cm ³ /g)	Volumen total de poro (cm ³ /g) (P/P ₀ = 0.968)	Diámetro de poro (nm)
AC-H-5	11.79 ± 0.01	2.74	0.022	7.56
AC-H-60	48.41 ± 0.01	11.12	0.076	6.30

La Figura 3.4a muestra la distribución de radio de poro obtenida mediante la isoterma de Barret, Joyner and Halenda (BJH), la isoterma indica que diámetros de poro menores 6 nm son los predominantes; también muestra que el diámetro de poro varía entre los 4 hasta los 20 nm, no obstante, todos diámetros de poro corresponden a sólidos mesoporosos. La

3.4b presenta la isoterma de adsorción-desorción de las escorias de cobre AC-H-60, esta muestra una isoterma correspondiente a una tipo IV, característica de un sólido mesoporoso, lo que corrobora los resultados obtenidos. Adicionalmente, se observa que el lazo de histéresis presente en la Figura 3.4 es característico de materiales con aglomerados de poro de placa paralela (Alothman, 2012). Esto indica que la molienda con bolas de acero modificó la estructura de la escoria de cobre, pasando de ser un sólido no poroso a un sólido mesoporoso. Con este cambio, se esperara que exista un aumento del área específica, permitiendo tener una mayor cantidad de sitios activos disponibles en la superficie, y de esta forma aumentar la eficiencia fotocatalítica.

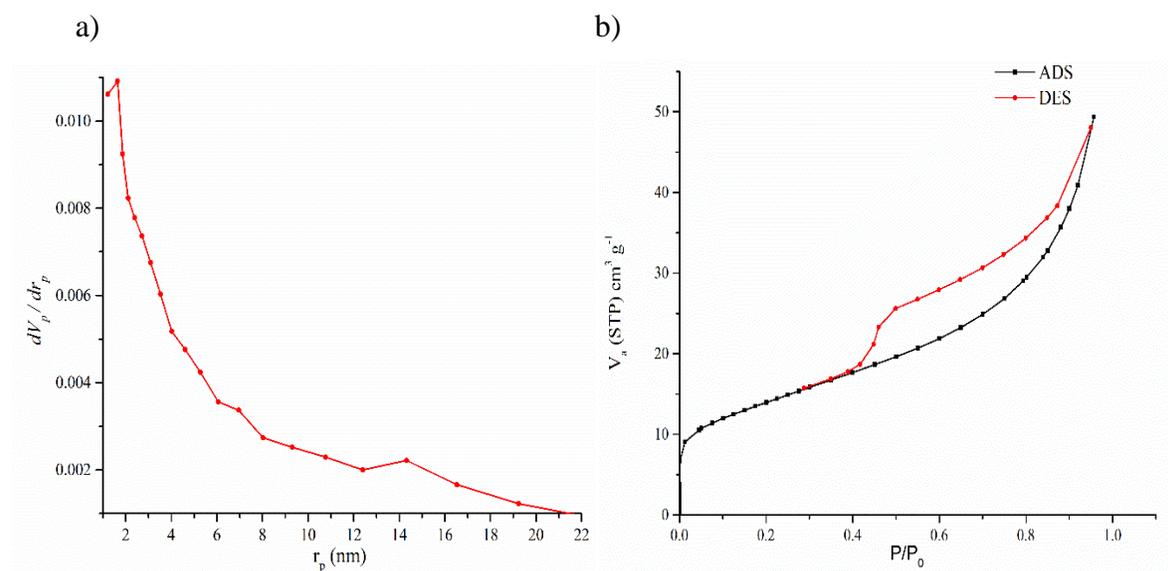


Figura 3.4 a) Distribución de tamaño de poro, b) Isotherma de adsorción-desorción de la escoria de cobre AC-H-60

3.1.1.4 Morfología superficial y tamaño de partícula

Se analizó la escoria de cobre mediante microscopía electrónica de barrido antes y después de la molienda con bolas de acero. A partir de las micrografías obtenidas y con ayuda del software Image J se realizó la medición del diámetro de 1000 partículas de escoria de cobre. Los resultados del diámetro de partícula se ajustaron a una distribución log-normal, Figura 3.5. La Figura muestra la distribución de tamaño de partícula antes y después de la molienda con bolas de acero. Se observa que previo a la molienda con bolas de acero, existe una mayor dispersión de tamaño de partícula, siendo la media de 4.5 μm ; además se observa la presencia de partículas muy grandes, esto se debe principalmente al tamaño de la malla (37 μm). Por otra parte se muestra que posterior a la molienda con bolas hay una menor dispersión de tamaño de partícula siendo la media de 1.3 μm .

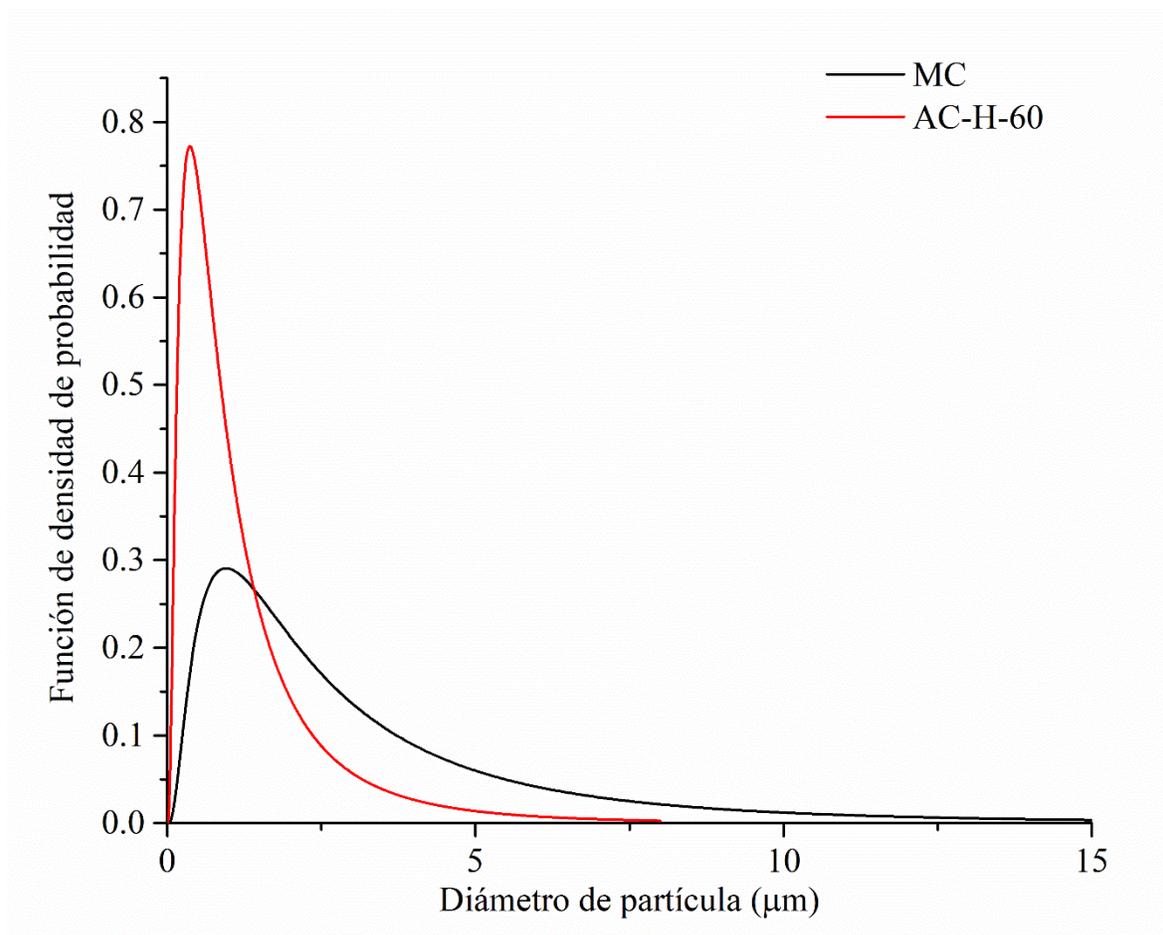


Figura 3.5 Distribución de tamaño de partículas de escoria de cobre antes y después de 60 min de molienda con bolas de acero

La Figura 3.6a muestra la micrografía de una partícula de escoria de cobre antes de la molienda con bolas de acero. La micrografía indica una estructura con diferentes capas, en ésta se muestran claramente dos fases predominantes en la superficie del sólido; la fase brillante se atribuye a la presencia de elementos con un mayor número atómico, lo que sugiere que esta fase se trata de la magnetita, mientras que la fase opaca podría indicar la presencia de fayalita. La Figura 3.6b muestra la micrografía de la escoria de cobre después de la molienda, y que a diferencia de la estructura de capas de la escoria sin moler con bolas de acero, la partícula molida con bolas de acero presenta grietas, con una fuerte presencia de probables cristales de magnetita incrustados en su superficie. Esto corrobora los resultados obtenidos mediante análisis DRX que indican que se favorece la presencia de magnetita en el material resultante del proceso de molienda con bolas de acero en condiciones húmedas (Tabla 3.2).

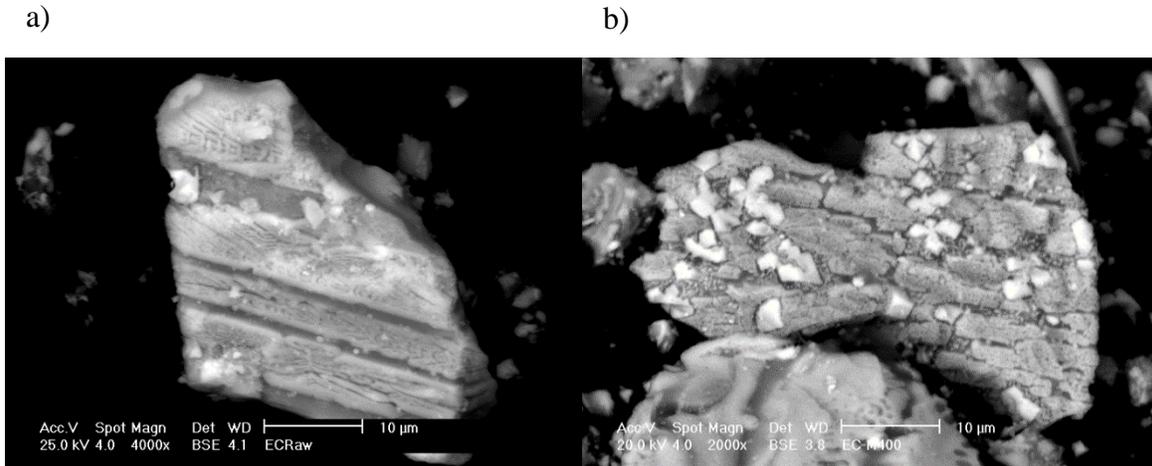


Figura 3.6 Micrografía de una partícula de escoria de cobre sometida a un proceso de molienda mecánica con bolas de acero (tamaño menor a malla 400)

3.1.1.5 Energía de banda prohibida

La energía de banda prohibida de las escorias de cobre se determinó mediante el método de Tauc, calculando los valores para una transición permitida indirecta (Escobedo et al., 2007; López y Gómez, 2011). En la Figura 3.7 se muestran los espectros de reflectancia difusa de la escoria de cobre MC, AC-H-5 y AC-H-60 se observa que la escoria de cobre MC absorbe energía principalmente en una longitud de onda correspondiente a la región UV (15-400 nm)–vis(400-750 nm), teniendo su máximo de absorción en 275 nm ($\lambda=1240\text{eV}\cdot\text{nm}/E$).

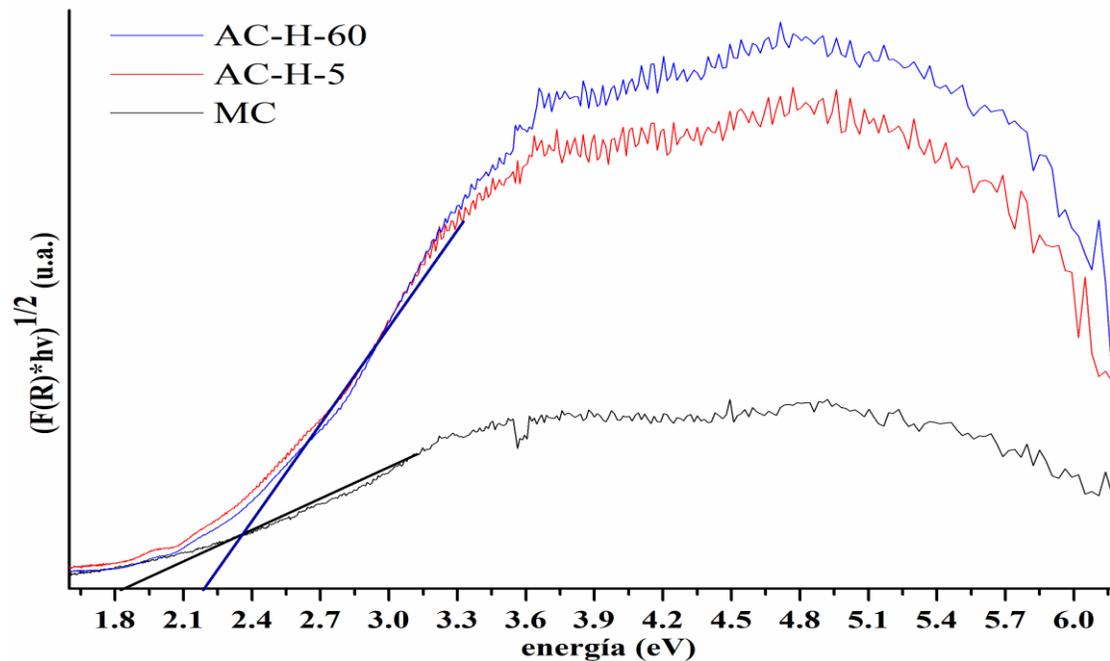


Figura 3.7 Espectro de reflectancia difusa de las escorias de cobre con y sin molienda con bolas de acero

Adicionalmente, se observa una mayor absorción de luz en la región visible cuando las escorias de cobre sometidas a un proceso de molienda con bolas, esto puede deberse al menor tamaño de partícula, debido a que tamaños de partícula mayores favorecen la reflectancia especular (Torrent y Vidal, 2008).

La Tabla 3.4 muestra que el valor de energía de banda prohibida para la escoria MC es de 1.8 eV, este valor no corresponde a ninguna de las fases cristalinas identificadas como fases principales de la MC (Figura 3.2). De acuerdo con lo reportado en la literatura, la energía de banda prohibida de la fayalita es de 8.8 eV (Price, 2010). Para la magnetita los valores de energía de banda prohibida de la magnetita publicados en la literatura son 2.84 eV (Gobara *et al.*, 2017); 0.14 eV (Reza *et al.*, 2016) el cual puede ser incrementado hasta 5 eV, mediante la adición de Mn a su estructura (Carvalho *et al.*, 2014) para transiciones directas e indirectas.

Los reportes encontrados en la literatura sugieren que el valor de energía de banda prohibida de la escoria de cobre MC puede estar relacionado con la interacción entre las fases cristalográficas de la muestra. El valor de energía de banda prohibida de la escoria de cobre reportado por (Solís, 2014) es de 2.5 eV, teniendo a la fayalita (Fe_2SiO_4) y magnesioferrita (MgFe_2O_4) como principales fases cristalinas; mientras que (García, 2015) reporta un valor de 2.75 eV, teniendo a la fayalita (Fe_2SiO_4), maghemita ($\text{Y-Fe}_{1.966}\text{O}_{2.963}$) y magnesio ferrita (MgFe_2O_4) como principales fases cristalinas de la escoria de cobre.

La Tabla 3.4 muestra que los valores de energía de banda prohibida varían ligeramente entre los diversos tratamientos de la muestra de escoria de cobre. Estos cambios pueden estar relacionados con la disminución del tamaño de partícula, de acuerdo con lo reportado por (Singh *et al.*, 2017), hay una relación inversamente proporcional entre el tamaño de partícula y la energía de banda prohibida del semiconductor.

Tabla 3.4 Energía de banda prohibida de las escorias de cobre con y sin molienda con bolas de acero

Muestra	Transición indirecta E_g (eV)	Transición directa E_g (eV)
MC	1.8	1.9
AC-H-5	2.3	2.6
AC-H-60	2.3	2.7

3.1.2 Caracterización del nanocatalizador Au/TiO₂

3.1.2.1 Reducción a temperatura programada

Un análisis de reducción a temperatura programada (TPR por sus siglas en inglés) se realizó para determinar la temperatura a la cual las nanopartículas Au depositado en la superficie del TiO₂-P25 se encontraban completamente reducidas. En la Figura 3.8 se observa que las nanopartículas de Au (III) se reducen Au⁰ en presencia de H₂ a temperaturas menores a 100 °C, de acuerdo con lo reportado por (Oros-Ruiz *et al.*, 2013). Lo que indica que el

tratamiento térmico fue adecuado, garantizando la presencia de nanopartículas de Au⁰ en la superficie del TiO₂.

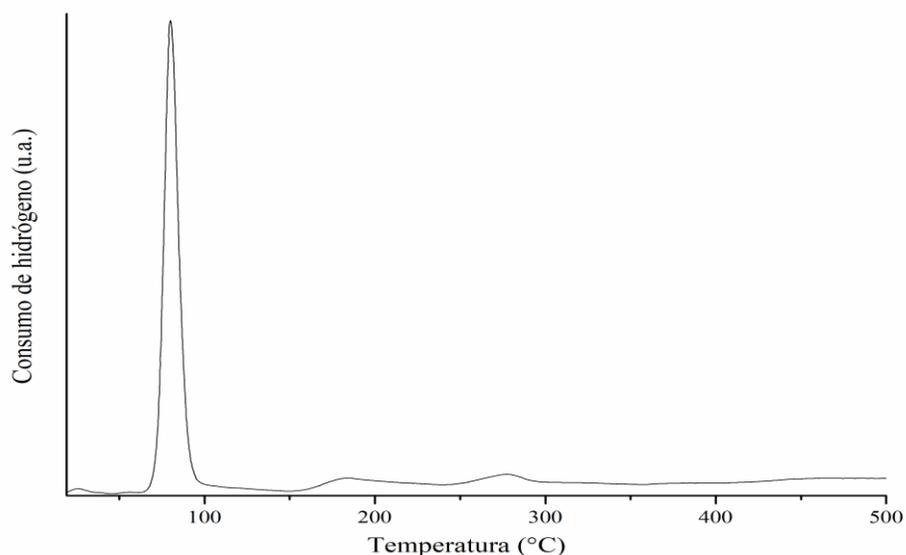


Figura 3.8 TPR de Au/TiO₂ con una carga de Au de 0.5% en masa

3.1.2.2 Área específica

La Figura 3.9 muestra la isoterma de adsorción-desorción del Au/TiO₂-P25 0.5%, la curva presentada es característica de un sólido no poroso. Esto coincide con las características del TiO₂-P25 reportadas en la literatura; en donde los resultados de la caracterización indican que se trata de un sólido no poroso, con una alta área específica (56 m²/g) la cual se atribuye a su tamaño de partícula de aproximadamente 26 nm.

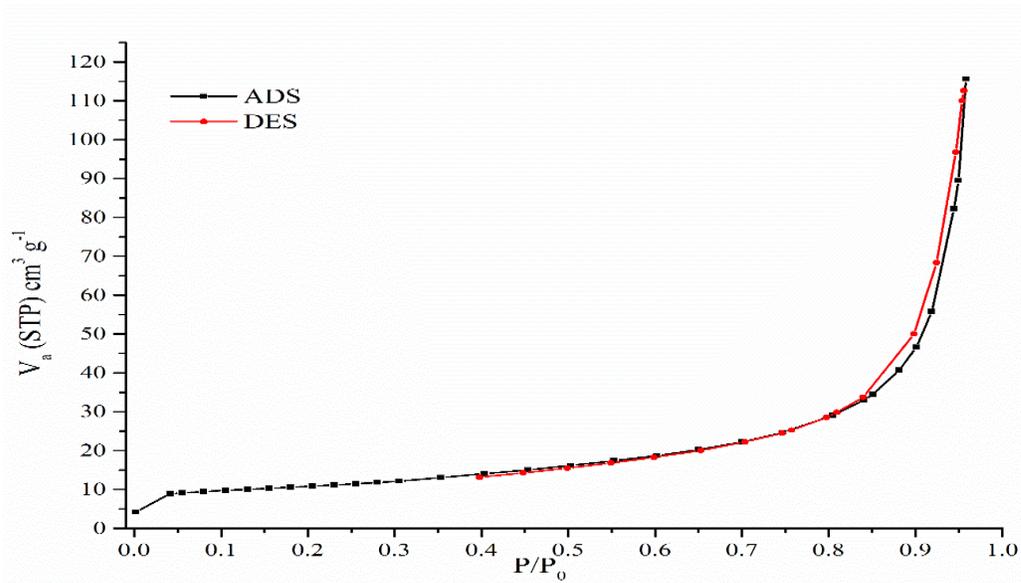


Figura 3.9 Isotherma de adsorción-desorción del Au/TiO₂-P25 0.5%

Se determinó mediante el método BET que el valor de área específica del TiO₂-P25 es de 50.62 m²/g antes del depósito de nano partículas de oro. El área superficial del Au/TiO₂-P25 0.5% sintetizado, es decir con el depósito de nanopartículas de oro fue de 50.44 m²/g, este valor coincide con el valor de área determinado por (Oros-Ruiz *et al.*, 2013b) quien reporta un valor de 52 m²/g para este material. Este resultado sugiere que no hay cambios en la estructura del TiO₂-P25 debido al depósito de nanopartículas de oro, ya que no se observan cambios significativos en el área del TiO₂-P25.

3.1.2.3 Distribución de tamaño de nanopartícula de oro depositado sobre TiO₂

Las muestras de Au/TiO₂-DP25 fueron analizadas mediante microscopía electrónica de transmisión, con el objetivo de determinar la distribución de tamaño de partícula de Au depositado en la superficie del TiO₂-P25. Esto se realizó empleando la técnica de contraste Z (STEM HAADF) que permite obtener micrografías a partir de las cuales se determinó la distribución de tamaño de partícula. La Figura 3.10a muestra la presencia de nanopartículas de Au en la superficie del TiO₂, los puntos negros corresponden a las nanopartículas de oro, mientras que el área clara corresponde al TiO₂, la micrografía muestra que el tamaño de las nanopartículas de oro fue menor a 5 nm.

La Figura 3.10b muestra la distribución de tamaño de partícula para el Au/TiO₂-P25, en la que prevalece un valor de 3.2 nm. Este tamaño de partícula es ideal en aplicaciones fotocatalíticas, de acuerdo con lo reportado en la literatura que establece que las nanopartículas de oro menores a 10 nm presentan una alta actividad catalítica (Ayati *et al.*, 2014; Haruta, 2002). Adicionalmente, el depósito de nanopartículas de oro con un tamaño menor a 5 nm sobre óxidos metálicos han mostrado tener buenos resultados para procesos catalíticos (Thompson, 2007). En el año 2009 Oros-Ruz *et al.*, evaluaron el efecto del tamaño de nanopartícula de oro depositado en TiO₂ en la foto-degradación del 4-clorofenol, encontrando que tamaños de partícula de oro menores a 8 nm son más eficientes para la degradación (Oros-Ruiz *et al.*, 2011). En el 2011, Murdoch *et al.*, evaluaron el efecto del tamaño de nanopartícula de oro en producción fotocatalítica de hidrógeno a partir de metanol usando Au/TiO₂; reportaron que a tamaños de entre 3-30 nm de nanopartícula de oro son muy activos para la producción de hidrógeno, sin embargo encontraron que incrementar el tamaño a más de 12 nm no permite mejorar la producción de hidrógeno. Esto se atribuye a la disminución de la cantidad de sitios de interacción metal-soporte disponibles, los cuales son necesarios para que la reacción de reducción ocurra (Murdoch *et al.*, 2011).

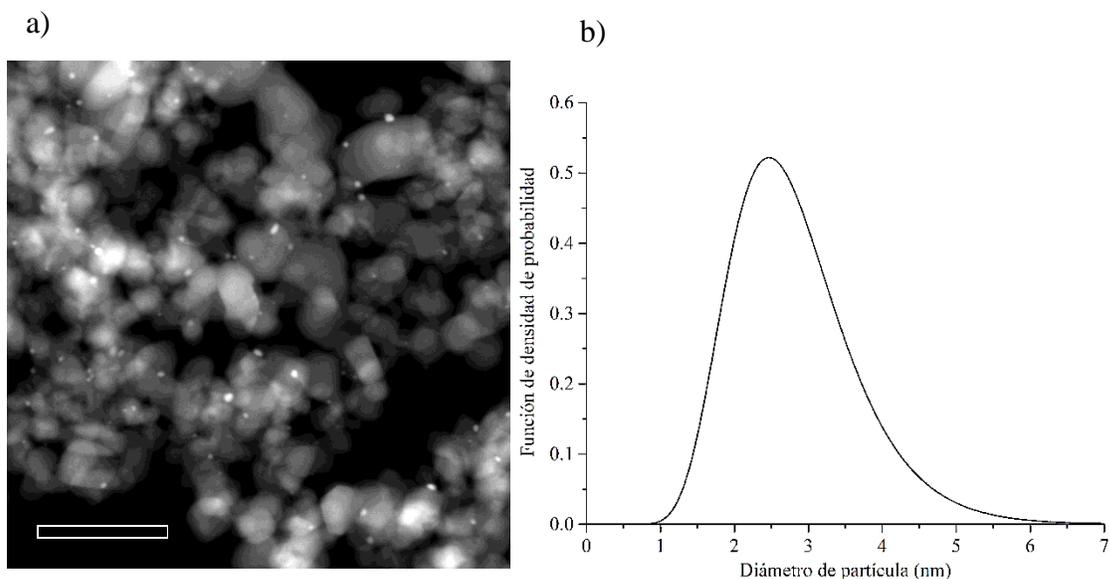


Figura 3.10 a) Micrografía del óxido de titanio con depósito de nanopartículas de oro en superficie, b) distribución de tamaño de nanopartículas de Au depositado en superficie del TiO_2

3.1.2.4 Energía de banda prohibida

La Figura 3.11 muestra la gráfica de Kubelka-Munk para una transición indirecta de los materiales evaluados (López y Gómez, 2011). El espectro del TiO_2 -P25 muestra actividad en longitudes de onda menores a 400 nm, las cuales corresponden principalmente la región UV ($\lambda = hc/E$).

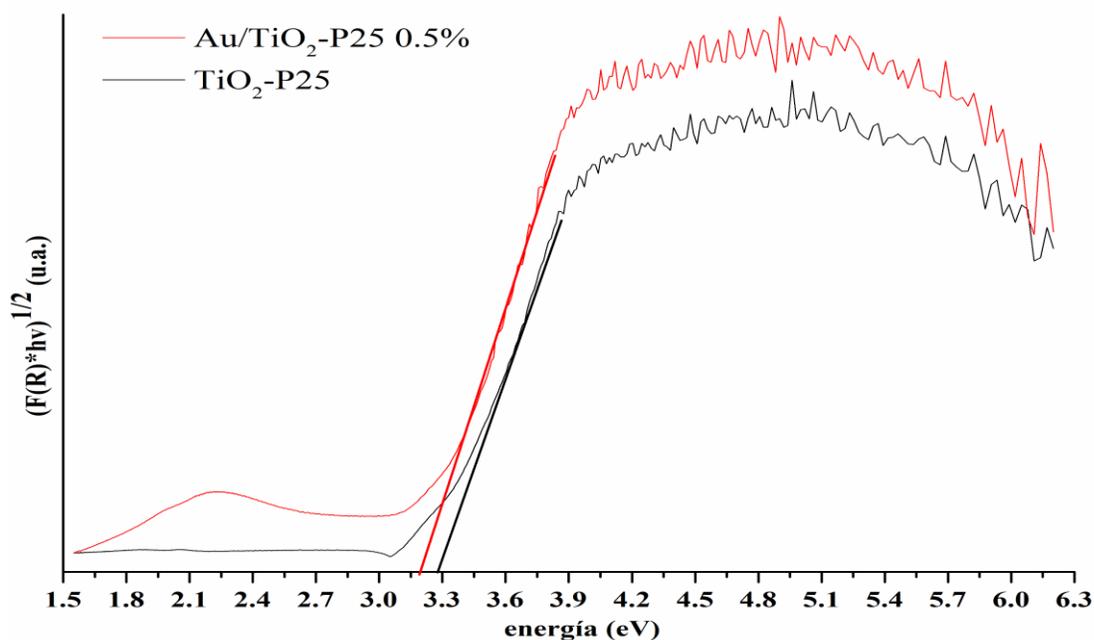


Figura 3.11 Espectro de reflectancia difusa del TiO_2 -P25 con y sin depósito de nanopartículas de oro

Adicionalmente, la Figura 3.11 muestra el efecto del depósito de nanopartículas de Au en la superficie del TiO₂-P25, y se observa que el fotocatalizador modificado absorbe luz en la región del espectro visible principalmente entre 500 y 600 nm. Este efecto se atribuye a que las nanopartículas metálicas depositadas en superficie presentan resonancia de plasmón en superficie (Oros-Ruiz *et al.*, 2014).

En la Tabla 3.5 se presentan los valores de energía de banda prohibida de los materiales evaluados, la energía de banda prohibida se determinó usando el método de Kubelka-Munk. Los resultados muestran que el depósito de nanopartículas de oro en la superficie del TiO₂-P25 disminuye ligeramente la energía requerida para llevar los electrones de la banda de valencia a la banda de conducción. Este efecto puede estar relacionado con el cambio en el nivel de Fermi del material debido a la presencia de nanopartículas las cuales facilitan el flujo de electrones (Primo *et al.*, 2011b). No obstante, la energía de banda prohibida del Au/TiO₂-P25 es mayor que la energía necesaria para llevar a cabo la reducción de la molécula de agua (1.23 V), por lo que se espera que con la irradiación con una longitud de onda correspondiente a la región UV-vis, este material sea eficiente en la producción fotocatalítica de hidrógeno (Shin *et al.*, 2015).

Tabla 3.5 Energía de banda prohibida del TiO₂-P25 con y sin depósito de nanopartículas de oro

Muestra	Eg (V)
Au/TiO ₂ -P25 0.5%	3.2
TiO ₂ -P25	3.3

3.2 Pruebas de degradación fotocatalítica de glicerol y producción simultánea de hidrógeno

3.2.1 Pruebas fotocatalíticas usando escoria de cobre como fotocatalizador

3.2.1.1 Pruebas fotocatalíticas preliminares

Se realizaron pruebas preliminares para delimitar el intervalo a evaluar de las variables del sistema. En la Figura 3.12 se observa que la actividad fotocatalítica de la escoria para la producción de hidrógeno por degradación del glicerol, comparada con la obtenida mediante la fotólisis. Los resultados indican que a medida que la dosis de escoria de cobre aumenta hay un efecto negativo en la producción de hidrógeno, esto se debe al efecto pantalla, es decir, se impide el paso de la luz lo que disminuye la eficiencia del sistema (Daskalaki y Kondarides, 2009; Hakamizadeh *et al.*, 2014; Onsuratoom *et al.*, 2011; Zhu *et al.*, 2015).

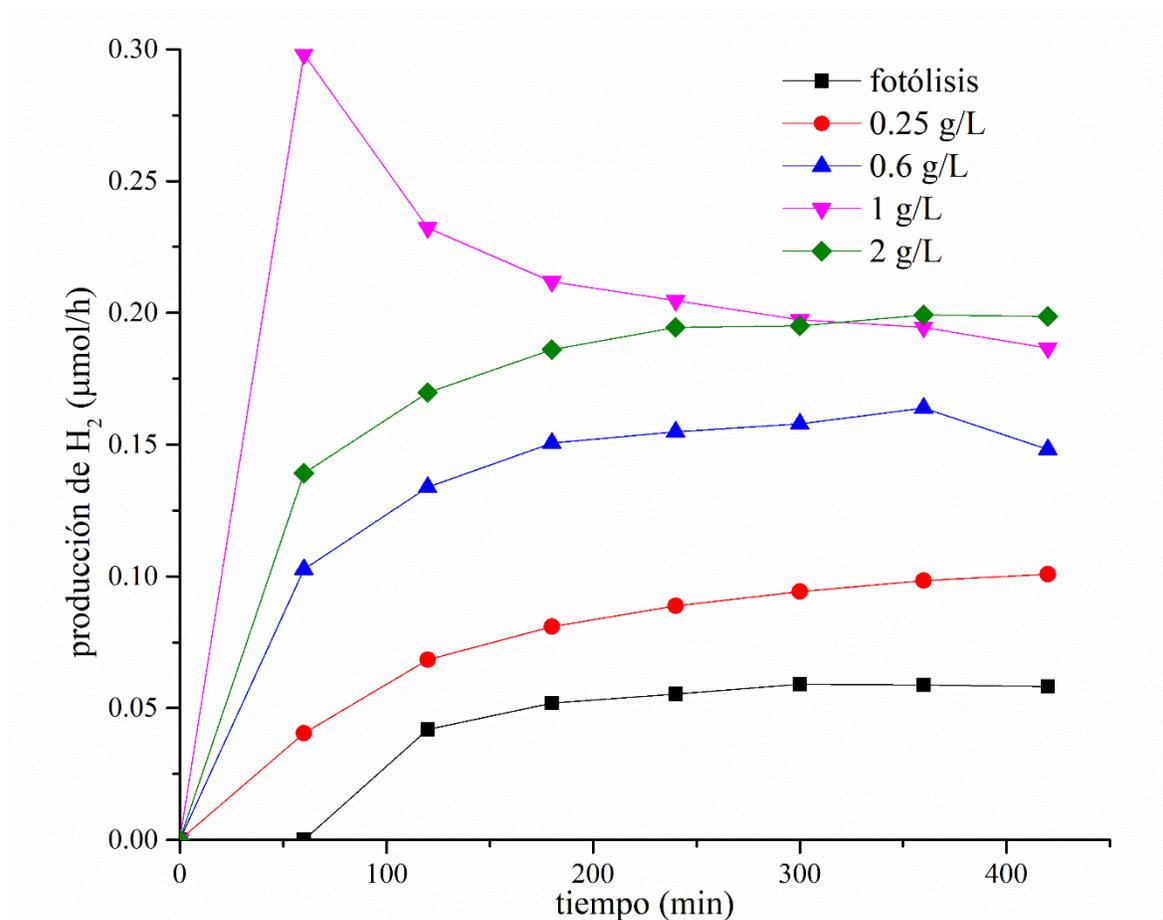


Figura 3.12 Producción de H_2 por degradación fotocatalítica de agente de sacrificio o glicerol 0.2% v/v, variando la dosis de escoria de cobre, sin controlar el pH del medio.

En la Figura 3.13 se presentan los resultados obtenidos para las pruebas con blancos del sistema de reacción, es decir, la reacción en ausencia de catalizador (fotólisis); en ausencia de luz; y en ausencia de agente de sacrificio. Se observa que la fotólisis es la reacción que tiene la menor contribución en la producción de hidrógeno para este sistema.

La Figura 3.13 también muestra que existe producción de hidrógeno al llevar a cabo la reacción en ausencia de luz alcanzando una producción de $0.1501 \mu\text{molH}_2/\text{h}$ ($0.0025 \mu\text{molH}_2/\text{min}$), esto puede deberse a la reacción mecano-catalítica (Kudo y Miseki, 2009), la cual se lleva a cabo cuando el sistema se encuentra en agitación y hay un óxido metálico que funcione como catalizador. La producción de hidrógeno obtenida en este trabajo es similar a la obtenida por Domen *et al.*, (2000), $0.008 \mu\text{molH}_2/\text{min}$ (FeO), $0.0003 \mu\text{molH}_2/\text{min}$ (Fe_2O_3) y $0.028 \mu\text{molH}_2/\text{min}$ (Fe_3O_4); los cuales se obtuvieron empleando una dosis de catalizador de 0.1 g/L en ausencia de agente de sacrificio (Domen *et al.*, 2000). Esto sugiere que la actividad catalítica de la escoria para la producción de hidrógeno, probablemente se deba al efecto sinérgico entre la producción de hidrógeno en ausencia de luz y la obtenida mediante la fotólisis.

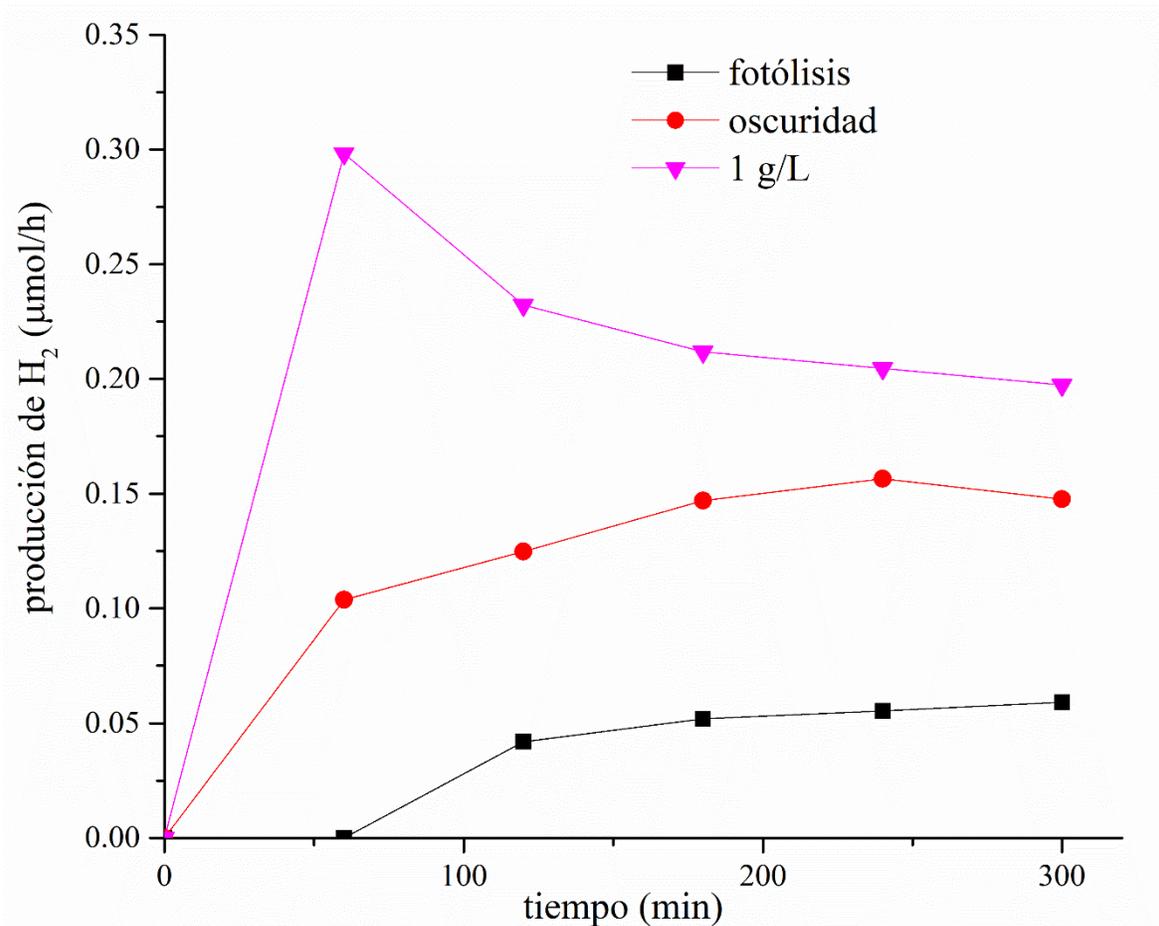


Figura 3.13 Producción de hidrógeno de los blancos de reacción fotocatalítica, empleando una concentración de glicerol o agente de sacrificio de 0.2 % v/v y sin controlar el pH del medio

En el presente trabajo se realizaron pruebas preliminares para determinar el intervalo de la concentración inicial de glicerol a evaluar, debido a que la literatura sugiere que un aumento de la concentración de glicerol favorece la producción de hidrógeno sin establecer un valor óptimo (Daskalaki y Kondarides, 2009).

La Figura 3.14 muestra el efecto de la concentración del agente de sacrificio en el sistema de reacción, sugiere que el incremento de la concentración de glicerol favorece la producción de hidrógeno, al aumentar la concentración de glicerol a 2 %v/v se alcanza una producción de 0.1612 $\mu\text{molH}_2/\text{h}$ (0.0026 $\mu\text{molH}_2/\text{min}$). Daskalaki y Kondarides (2009) evaluaron al glicerol como agente de sacrificio, la mejor producción de hidrógeno (1.2 $\mu\text{molH}_2/\text{min}$) la observaron al usar una concentración de glicerol de 1088 mM (7.1% v/v); también mostraron que la producción de hidrógeno depende de la presencia del glicerol en el sistema, ya que al mineralizar completamente al glicerol la producción de hidrógeno obtenida era igual a la obtenida por la ruptura del agua (0.02 $\mu\text{molH}_2/\text{min}$). Resultados similares fueron encontrados por Hernández (2014), quien reportó que la mejor producción de hidrógeno

($0.22 \mu\text{molH}_2/\text{cm}^3\text{h}$) se obtuvo al usar incrementar concentración de glicerol de 1.31% v/v (Hernández, 2014)

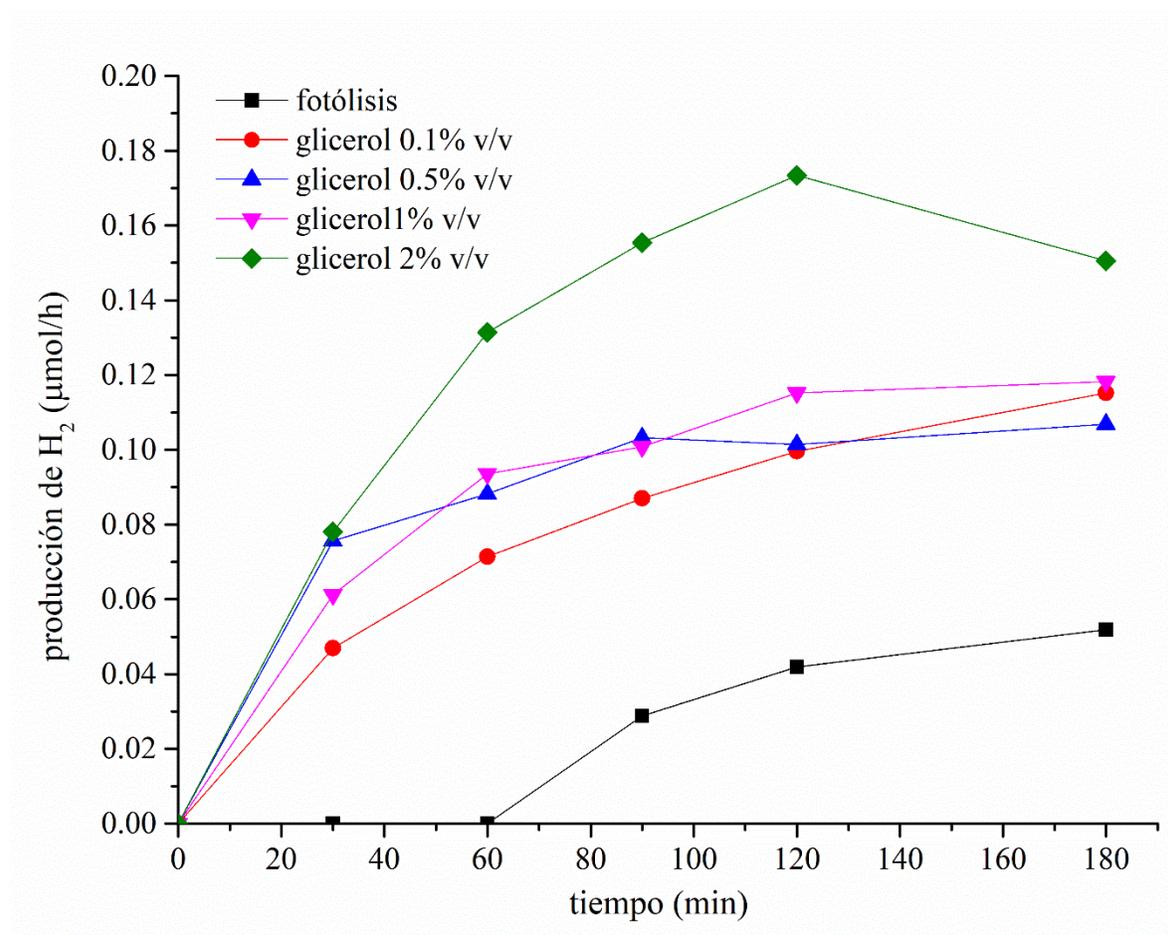


Figura 3.14 Producción de hidrógeno de pruebas fotocatalíticas variando la concentración del agente de sacrificio (glicerol), empleando una dosis de fotocatalizador de 1.25 g/L, y sin control del pH del medio

3.2.1.2 Resultados del diseño de experimentos

Los resultados de las pruebas fotocatalíticas de producción de hidrógeno y degradación de glicerol, obtenidos para un diseño central compuesto se muestran en la Tabla 3.6. Los resultados de producción de hidrógeno se presentan como $\mu\text{molH}_2/\text{h}$ con el objetivo de determinar la influencia de la dosis de catalizador en el sistema; y en $\mu\text{molH}_2/\text{hg}_{\text{cat}}$ con el objetivo de comparar la eficiencia en la producción de hidrógeno de la escoria de cobre respecto a otros materiales.

Los resultados de la Tabla 3.6 muestran la actividad de la escoria de cobre como un fotocatalizador para la reacción de producción de hidrógeno. Los resultados indican que hay una baja producción de hidrógeno, comparados con lo reportado en la literatura para fotocatalizadores sintetizados, como se observa en la Tabla A.4. Sin embargo, deben considerarse las diferentes condiciones de reacción en las que fueron llevadas a cabo las

pruebas reportadas; además de que la escoria es un residuo, cuya obtención no implica altos costos a diferencia de los fotocatalizadores sintetizados. Los resultados señalan que hay un porcentaje bajo de degradación del glicerol, estos resultados son esperados debido al corto periodo de reacción además de que en el sistema de reacción hay una ausencia de agentes oxidantes que permitirían acelerar esta reacción (Panagiotopoulou *et al.*, 2013).

Tabla 3.6 Resultados de producción de hidrógeno y degradación de glicerol usando escoria de cobre como fotocatalizador

Experimento	Concentración de glicerol (%v/v)	pH_{inicial}	Dosis de catalizador (g/L)	Producción de hidrógeno ($\mu\text{mol H}_2$ /h)	Producción de hidrógeno ($\mu\text{mol H}_2$ /h g_{cat})	Degradación (%)
1	0.9	1.96	1.25	0.000	0.000	0
2	0.9	7	1.25	0.108	0.216	0.49
3	0.4	4	0.75	0.090	0.300	0
4	1.4	4	0.75	0.120	0.400	4.1
5	1.74	7	1.25	0.114	0.228	0
6	0.9	7	1.25	0.102	0.204	0.4
7	0.9	7	1.25	0.162	0.324	1.9
8	1.4	10	1.75	0.042	0.060	1.9
9	0.06	7	1.25	0.120	0.240	0
10	0.9	7	0.41	0.078	0.476	0
11	0.9	12.04	1.25	0.000	0.000	2.4
12	0.9	7	2.09	0.150	0.179	2.3
13	0.4	10	1.75	0.054	0.077	0
14	0.9	7	1.25	0.126	0.252	1.1
15	0.4	10	0.75	0.042	0.140	2.6
16	0.9	7	1.25	0.108	0.216	1.9
17	1.4	4	1.75	0.090	0.129	2
18	0.4	4	1.75	0.138	0.197	0
19	1.4	10	0.75	0.024	0.080	0

Uno de los parámetros evaluados fue el hierro lixiviado, debido al posible problema que pudiera causar el uso de la escoria de cobre, debido a que el límite permisible de hierro en agua para consumo humano es de 30 mg/L ("Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-1994, Salud ambiental. Agua para uso y consumo humano. Límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización.," 1994). Para ello se usó el diseño de experimentos propuesto, teniendo como respuesta el hierro lixiviado. Los resultados fueron analizados empleando el software Statgraphics Centurion XVI. Estos fueron analizados ajustándolos a un modelo estadístico cuadrático, con un nivel de confianza de 95% ($\alpha=0.05$).

La Figura 3.15a muestra la gráfica de Pareto del Fe lixiviado después de 5h de reacción al usar escoria de cobre como fotocatalizador; estos resultados indican que el pH fue el único parámetro que tiene influencia estadísticamente significativa sobre el Fe lixiviado por la escoria. La Figura 3.15b corrobora que las condiciones ácidas incrementan la cantidad de hierro lixiviado. Sin embargo, para este sistema la máxima concentración de Fe lixiviado fue de 5 mg/L cuando el experimento se realizó ajustando a un valor de pH inicial de 2; por lo que aun en condiciones de pH muy ácidas, la cantidad de hierro lixiviado cumple con la norma mexicana.

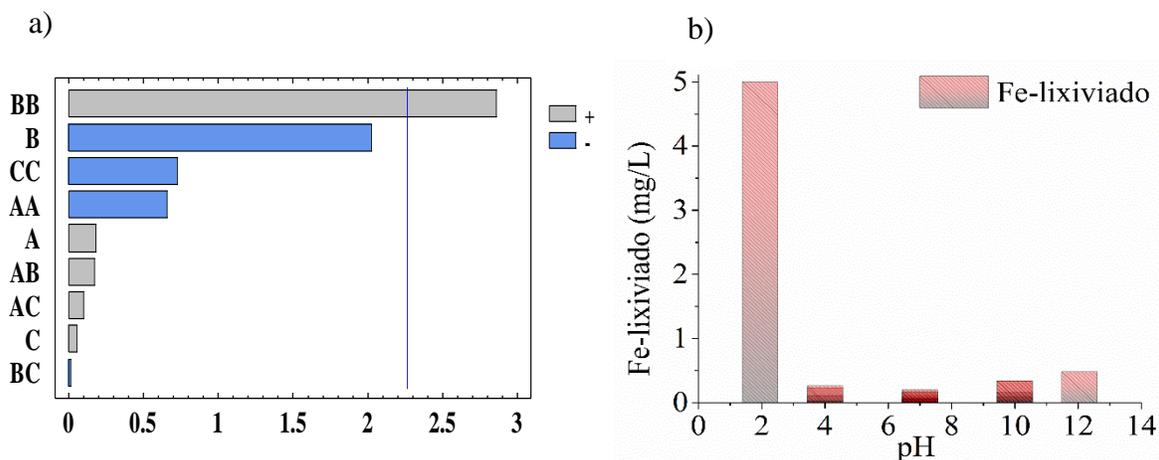


Figura 3.15 a) Gráfica de Pareto de Fe lixiviado usando escoria de cobre como fotocatalizador, donde A: concentración de glicerol % v/v, B: pH y C: dosis de catalizador en g/L b) Fe lixiviado de la escoria de cobre a diferentes valores de pH

La gráfica de Pareto para la producción de hidrógeno usando escoria de cobre como fotocatalizador, ilustrado en la Figura 3.16a, muestra que el $\text{pH}_{\text{inicial}}$ es el único factor que afecta la producción de hidrógeno, además indica que hay una respuesta favorable en la producción de H_2 para valores de pH ácidos. Debido a que en condiciones ácidas existen un mayor número de iones H^+ que pueden ser reducidos en la banda de conducción a H_2 (Nada *et al.*, 2005).

Por otro lado, en la gráfica de Pareto para la degradación del glicerol usando escoria de cobre como fotocatalizador (Figura 3.16b), se observa que ninguna de las variables evaluadas tiene una influencia estadísticamente significativa. Este resultado principalmente relacionado con las condiciones de reacción, ya que de acuerdo con lo reportado por (Daskalaki y Kondarides, 2009) para mineralizar por completo al glicerol en condiciones similares se requiere 2000 min (33.33 h) de reacción. Además, (Panagiotopoulou *et al.*, 2013) mostraron que la rapidez de degradación de glicerol en presencia de O_2 es cuatro veces mayor comparado con los valores obtenidos en una atmósfera reductora; por este motivo en la degradación del glicerol, la presencia de O_2 en el sistema de reacción resulta más importante que los otros parámetros evaluados.

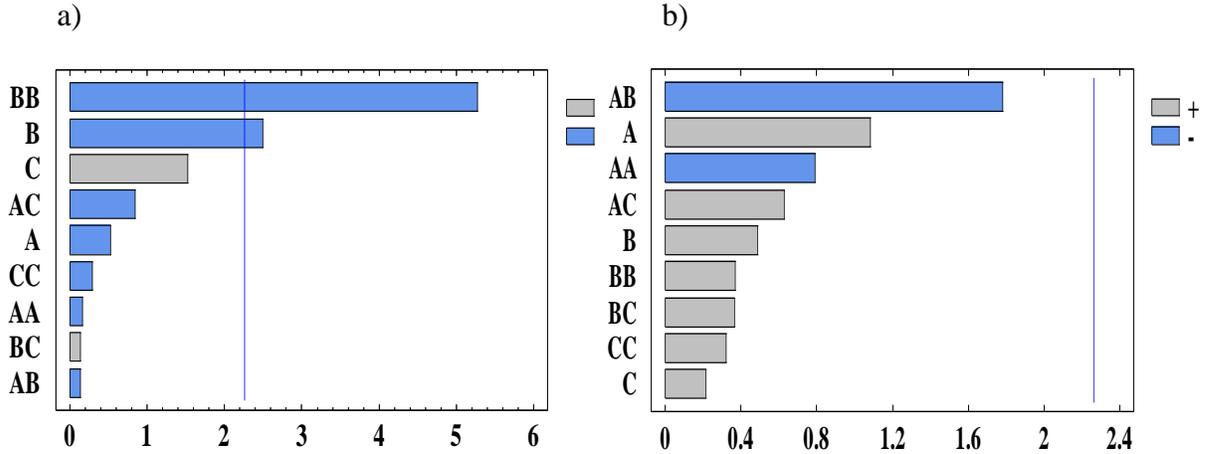


Figura 3.16 Gráficas de Pareto de los datos de pruebas fotocatalíticas usando escoria de cobre como fotocatalizador para: a) producción de H₂, b) degradación de glicerol. En ambos gráficos A: concentración de glicerol % v/v, B: pH y C: dosis de catalizador en g/L

La Figura 3.17 muestra el gráfico de superficie de respuesta para la producción de H₂ elaborada a partir de los resultados de la Tabla 3.6. El gráfico muestra que las concentraciones bajas de glicerol y dosis altas de escoria de cobre (parámetros sin influencia estadísticamente significativa) favorecen la producción de hidrógeno, esto puede deberse a que a bajas concentraciones los fotones interactúan más fácilmente con el catalizador (Kansal *et al.*, 2009). Además, se observa que una mayor dosis de escoria favorece la producción de hidrógeno, sin embargo existe una cantidad máxima que se puede adicionar debido a la aparición del fenómeno de apantallamiento, ya que una masa excesiva del catalizador impide el paso de la luz en el sistema de manera eficiente (Daskalaki y Kondarides, 2009; Hakamizadeh *et al.*, 2014; Onsuratoom *et al.*, 2011; Zhu *et al.*, 2015).

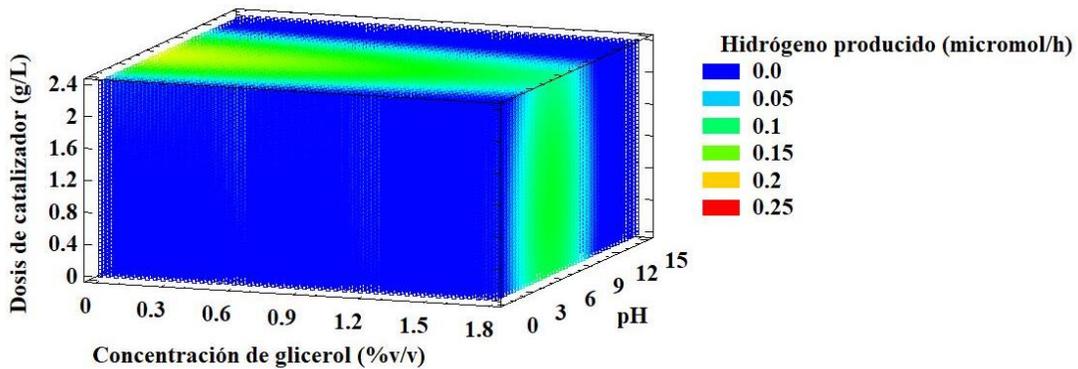


Figura 3.17 Gráfico de superficie de respuesta para la producción de hidrógeno usando escoria de cobre como fotocatalizador

Por otra parte, la Figura 3.17 también muestra que valores ligeramente ácidos del pH_{inicial} favorecen la producción de hidrógeno. Esto puede estar directamente relacionado con

el punto de carga cero de la escoria de cobre ($P_{\text{carga cero}} = 4.8$), ya que en ese pH la escoria tiene una carga superficial neta igual a cero, lo que permite una adsorción más eficiente del contaminante en la superficie de la escoria de cobre (Solís, 2014).

Los resultados del diseño de experimentos (Tabla 3.6) ajustados a un modelo cuadrático, indican que las condiciones óptimas para la máxima producción de hidrógeno ($0.16 \mu\text{molH}_2/\text{h}$) son: 0.06 %v/v de glicerol, pH inicial de 4.8 y una dosis de catalizador de 2.09 g/L.

La Figura 3.18 muestra el gráfico de superficie de respuesta para la degradación del glicerol elaborada a partir de los resultados de la Tabla 3.6. Estos resultados indican que el sistema mineraliza de manera más rápida el glicerol cuando se usa una dosis de escoria alta y valores ácidos de pH. Estos resultados indican que la degradación del glicerol, se presenta principalmente por reacciones diferentes a las de producción de hidrógeno; es probable que la degradación del glicerol se realice mediante procesos Fenton y foto-Fenton (Pignatello *et al.* 2006).

De acuerdo con el diagrama de Pourbaix del Fe, a valores ácidos ($\text{pH} < 3$) el hierro lixivia principalmente como Fe^{2+} (5 mg/L); en estas condiciones de pH es posible que exista una mayor contribución a la degradación del glicerol por un proceso foto-Fenton homogéneo. Mientras que a valores de $\text{pH} > 3$ el proceso se lleva a cabo principalmente por un proceso foto-Fenton heterogéneo, debido a que el sistema lixivia menos de 1 g/L de Fe^{2+} (Solís, 2014). Sin embargo, debe tomarse en cuenta que ninguna de estas variables tiene una influencia estadísticamente significativa, por lo que no se espera que exista una gran diferencia en la degradación del glicerol al cambiar estos parámetros.

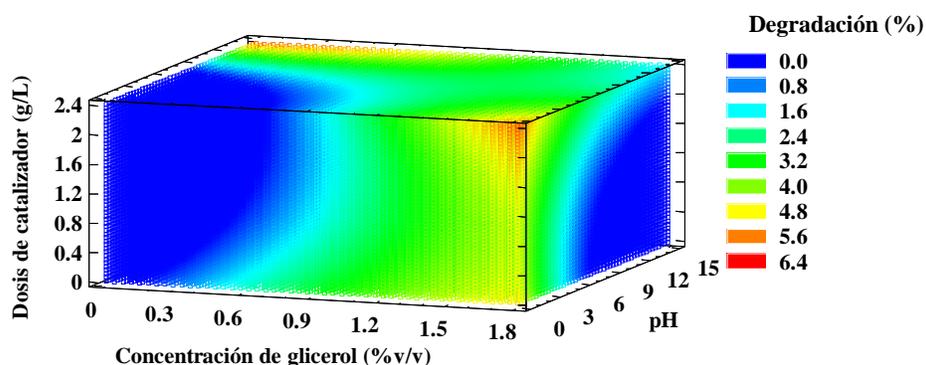


Figura 3.18 Gráfico de superficie de respuesta para la degradación de glicerol usando escoria de cobre como fotocatalizador

Los resultados del diseño de experimentos (Tabla 3.6) ajustados a un modelo cuadrático, indican que los valores óptimos del sistema para la máxima degradación (4.2%) son: 1.74 %v/v de glicerol, pH inicial de 1.9 y una dosis de catalizador de 2.09 g/L.

3.2.2 Pruebas fotocatalíticas usando Au/TiO₂ como fotocatalizador

3.2.2.1 Pruebas fotocatalíticas preliminares

Al igual que para la escoria de cobre, se realizaron pruebas preliminares para delimitar el intervalo a evaluar de las variables del sistema. En estas pruebas, con base en los resultados (Arzate Salgado *et al.*, 2016), se seleccionó que el intervalo de dosis de Au/TiO₂ a evaluar fuera de 0.1-0.3 g/L. Se consideró que utilizar dosis mayores encarecerían el proceso debido al costo de los precursores de Au.

La Figura 3.19 muestra el efecto fotocatalítico del TiO₂-P25 en la rapidez de producción de hidrógeno. La rapidez de producción de hidrógeno en la fotólisis de glicerol después de 180 min de radiación fue de 0.048 μmol H₂/h; mientras que la presencia de TiO₂-P25 incrementa esta rapidez de producción de hidrógeno hasta 9.642 μmol H₂/h.

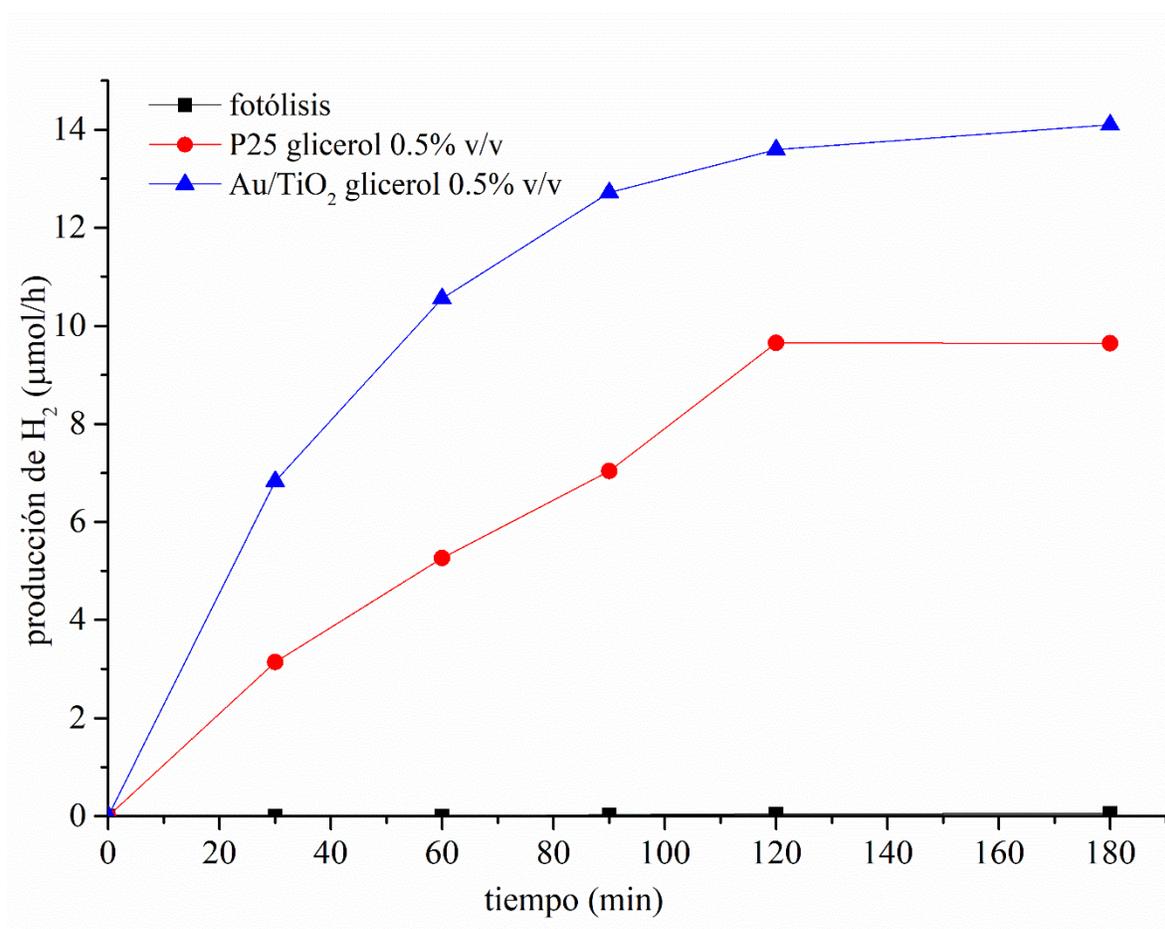


Figura 3.19 Producción de hidrógeno de los blancos de reacción fotocatalítica, empleando una dosis de 0.2 g/L de Au/TiO₂, concentración de agente de sacrificio o glicerol de 0.2 % v/v, y sin control del pH del medio

La Figura 3.19 muestra también la eficiente actividad fotocatalítica del material Au/TiO₂-P25 con luz solar simulada, incrementando la rapidez de producción de hidrógeno hasta 14.09 μmolH₂/h. Esto se debe principalmente a que las nanopartículas de Au presentes

en la superficie del TiO₂-P25 pueden presentar el efecto de resonancia de plasmón superficial (Oros-Ruiz *et al.*, 2014), por lo que si estas son del tamaño adecuado (<10 nm) permiten que el material absorba luz en longitudes de onda correspondientes a la región de la luz visible. Además, el depósito de nanopartículas de Au actúan como una trampa de electrones, es decir atraen al electrón foto-generado impidiendo la recombinación del par hueco-electrón (Dai, 2014; Durán-Álvarez *et al.*, 2014).

La Figura 3.20 muestra el efecto de la concentración del agente de sacrificio en el sistema de reacción. A diferencia de la escoria de cobre el sistema permite usar concentraciones de hasta 15% v/v de glicerol sin que se observe una disminución en la rapidez de producción de hidrógeno, por lo que a diferencia de la escoria, el Au/TiO₂-P25 permite tratar efluentes con una concentración mayor de ese compuesto orgánico. Es por esto, que en el presente trabajo se decidió evaluar la influencia de la concentración de glicerol sobre la actividad fotocatalítica, en un intervalo de concentración de 10-20 %v/v.

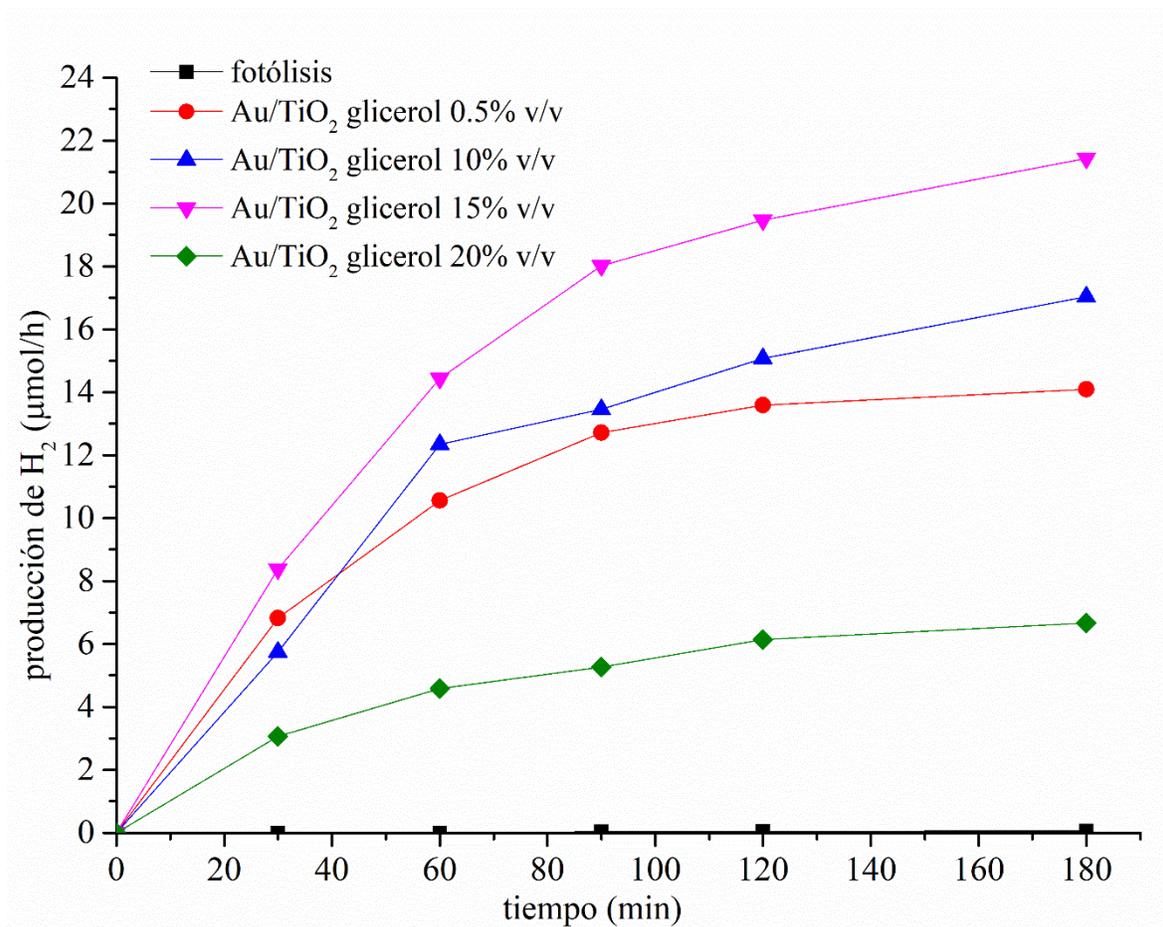


Figura 3.20 Producción de hidrógeno de las pruebas fotocatalíticas variando la concentración del agente de sacrificio, aplicando una dosis de Au/TiO₂ de 0.2 g/L, sin control del pH del medio

3.2.2.2 Resultados del diseño de experimentos

La Tabla 3.7 muestra los resultados del diseño de experimentos de las pruebas fotocatalíticas de producción de hidrógeno y degradación de glicerol. El depósito de nanopartículas de Au en la superficie del TiO₂-P25 es eficiente para la producción de hidrógeno. Estos valores son mejores (36-70%) en la producción fotocatalítica de hidrógeno, comparado con la producción alcanzada por algunos materiales reportados en la literatura: Pt/TiO₂ (321 μmolH₂/hg_{cat}), NiO/TiO₂ (321 μmolH₂), Cu/TiO₂ (150-280 μmolH₂), Ag₂O/TiO₂ (25-320 μmolH₂/hg_{cat}) (Estahbanati *et al.*, 2017; Fujita *et al.*, 2016; Jung *et al.*, 2016; Wang *et al.*, 2017).

Los resultados de degradación muestran que hay un porcentaje bajo de degradación, estos resultados coinciden con lo reportado en la literatura, ya que bajo condiciones poco oxidativas la degradación total de glicerol generalmente se alcanza después de 2000 min (33.33 h) de irradiación (Daskalaki y Kondarides, 2009).

Tabla 3.7 Resultados de producción de hidrógeno y degradación de glicerol usando Au/TiO₂ como fotocatalizador

Experimento	Concentración de glicerol (%v/v)	pH _{inicial}	Dosis de catalizador (g/L)	Producción de hidrógeno (μmol H ₂ /h)	Producción de hidrógeno (μmol H ₂ /h g _{cat})	Degradación (%)
1	15	1.95	0.2	4.95	61.88	2.8
2	15	7	0.2	19.30	241.20	0
3	10	4	0.1	13.72	343.05	1.5
4	20	4	0.1	16.83	420.75	2.1
5	23.4	7	0.2	29.00	362.48	0
6	15	7	0.2	23.39	292.35	11.7
7	15	7	0.2	17.87	223.43	2.9
8	20	10	0.3	17.37	144.75	0.4
9	6.5	7	0.2	34.93	436.65	0
10	15	7	0.03	1.48	119.52	1.3
11	15	12.04	0.2	11.22	140.25	0
12	15	7	0.37	45.74	310.76	1.4
13	10	10	0.3	33.08	275.65	1.3
14	15	7	0.2	22.36	279.53	6.6
15	10	10	0.1	16.68	417.00	0
16	15	7	0.2	29.61	370.13	4.2
17	20	4	0.3	23.32	194.35	1.8
18	10	4	0.3	47.51	395.95	0
19	20	10	0.1	9.26	231.45	0

Por otro lado, la Figura 3.21a o gráfica de Pareto para la producción de hidrógeno usando Au/TiO₂-P25 0.5% como fotocatalizador muestra que, en el intervalo seleccionado, todos los parámetros del sistema tienen una influencia estadísticamente significativa sobre la producción de hidrógeno ($\alpha=0.05$), siendo la dosis de catalizador el parámetro con mayor influencia; este gráfico sugiere que la producción de hidrógeno se ve favorecida a medida que la dosis de catalizador aumenta, por lo que probablemente será necesario en otro estudio expandir el diseño usando dosis de catalizador más altas. Por otra parte, la Figura 3.21b o gráfico de Pareto indica que ninguno de los parámetros evaluados tiene influencia significativa sobre la degradación del glicerol. Esto confirma los resultados obtenidos con la escoria de cobre, en el que las condiciones poco oxidantes en el sistema, favorecieron la producción de hidrógeno.

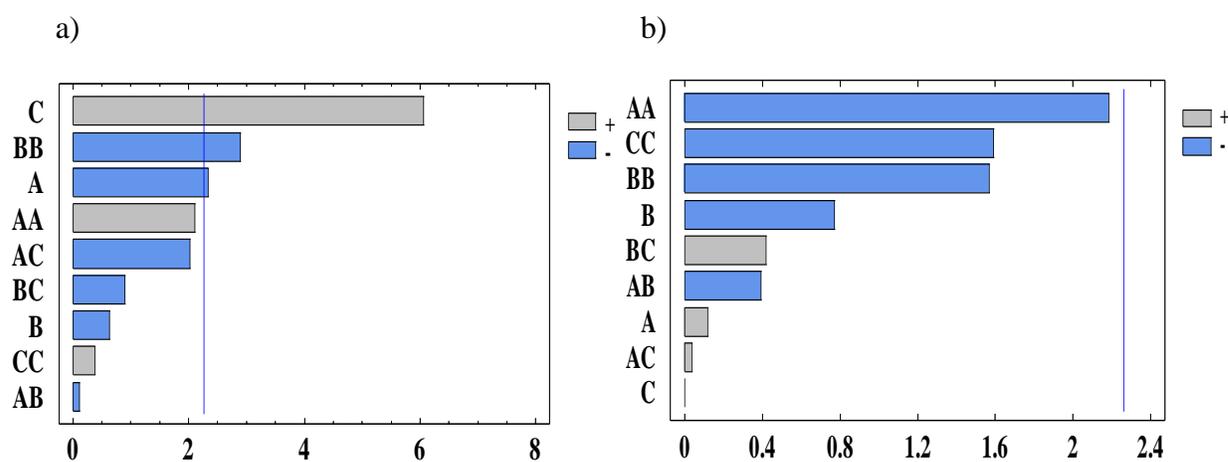


Figura 3.21 Gráficos de Pareto de los datos de pruebas de degradación fotocatalítica de glicerol usando Au/TiO₂ como fotocatalizador para: a) producción de H₂, b) degradación de glicerol. En ambos gráficos A: concentración de glicerol % v/v, B: pH y C: dosis de catalizador en g/L

La Figura 3.22 muestra el gráfico de superficie de respuesta para la producción de H₂ elaborada a partir de los resultados de la Tabla 3.7. El gráfico, muestra que existe una relación directamente proporcional entre la dosis del catalizador y la producción de hidrógeno. Esto sugiere que el intervalo seleccionado no fue el adecuado para este sistema de reacción; debido a que el gráfico indica para obtener la máxima rapidez de producción de hidrogeno, se debe usar la dosis más alta utilizada en el diseño experimental. Oros-Ruiz en el 2013 reportó que la dosis óptima del Au/TiO₂ como fotocatalizador es de 0.5 g/L, además de que el aumento de la dosis del fotocatalizador a 0.75 g/L inhibe la producción de H₂ en 40% (Oros-Ruiz *et al.*, 2013a). Por lo que al expandir el diseño probablemente se encuentre que la dosis de Au/TiO₂-P25 óptima sea en un valor mayor a la estimada en el presente trabajo.

Por otra parte, la Figura 3.22 indica que el pH_{inicial} de 4.8 favorece la producción de hidrógeno. A este valor de pH la superficie del TiO₂ se encuentra cargada positivamente, debido a que el punto de carga cero para este material es de 6.8 (Holmberg *et al.*, 2013;

Kosmulski, 2011). Esto favorece la adsorción de los subproductos de degradación de glicerol con una densidad de carga negativa (Panagiotopoulou *et al.*, 2013). Además, existe una mayor disponibilidad de H^+ en la solución los cuales pueden ser reducidos para la formación de H_2 (Daskalaki y Kondarides, 2009).

Los resultados del diseño de experimentos (Tabla 3.7) ajustados a un modelo cuadrático, indican que las condiciones óptimas para la máxima producción de hidrógeno ($71.18 \mu\text{molH}_2/\text{h}$) son: 6.5 %v/v de glicerol, un valor de pH inicial de 4.8 y una dosis de catalizador de 0.368 g/L. El gráfico indica que el sistema se encuentra limitado con respecto a la concentración de glicerol que puede tratar, si se desea obtener una mayor producción de hidrógeno.

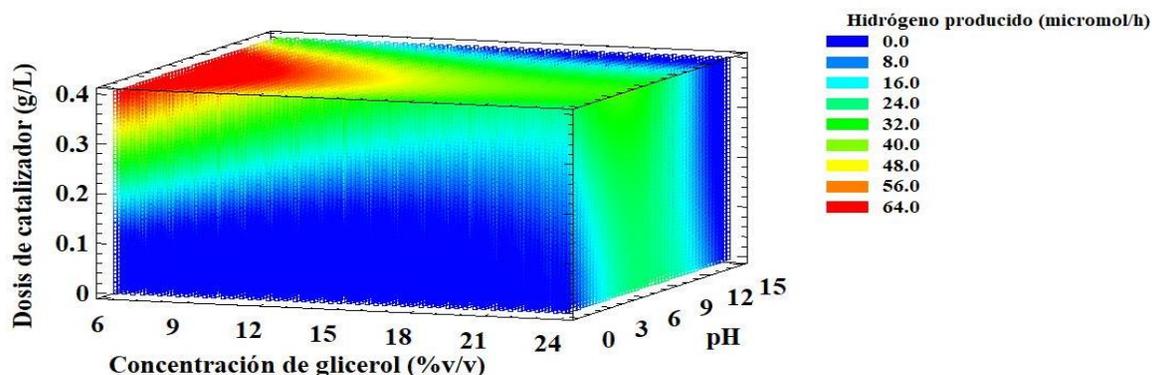


Figura 3.22 Gráfico de superficie de respuesta para la producción de hidrógeno usando Au/TiO_2 como fotocatalizador

La Figura 3.23 muestra el gráfico de superficie de respuesta para la degradación del glicerol, generado a partir de los resultados presentados en la Tabla 3.7. La diferencia entre la concentración óptima de glicerol para la producción de hidrógeno y para la degradación; además las diferentes dosis de catalizador requeridas para estos procesos; sugieren que la degradación se debe principalmente a los radicales generados presentes en la disolución y no debido a la degradación por los huecos fotoformados. Por lo que para la degradación la adsorción no sería el factor controlante. No obstante se debe tener en cuenta que ninguna de las variables evaluadas en la degradación del glicerol presenta una influencia estadísticamente significativa. Además, como se mencionó anteriormente la atmósfera poco oxidativa en la que se llevaron a cabo las reacciones no favorece la degradación del glicerol.

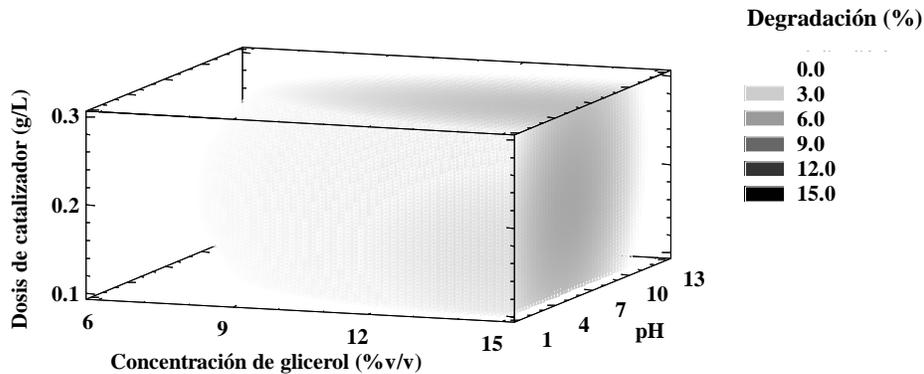


Figura 3.23 Gráfico de superficie de respuesta para la degradación de glicerol usando Au/TiO₂ como fotocatalizador

Los resultados del diseño de experimentos (Tabla 3.7) ajustados a un modelo cuadrático, indican que los valores óptimos para obtener la máxima degradación de glicerol (5.1%) usando este sistema de reacción son: 15.29 %v/v de glicerol, un valor de pH inicial de 6.21 y una dosis de catalizador de 0.19 g/L.

3.2.3 Comparación del desempeño fotocatalítico de la escoria de cobre y el Au/TiO₂

La Figura 3.24a compara las cinéticas de producción de H₂ empleando escoria de cobre sometida a un proceso de molienda mecánica (MC), escoria de cobre sometida a molienda de bolas y el Au/TiO₂ 0.5%. Las tres pruebas fueron realizadas bajo las condiciones óptimas de producción de hidrógeno para cada material.

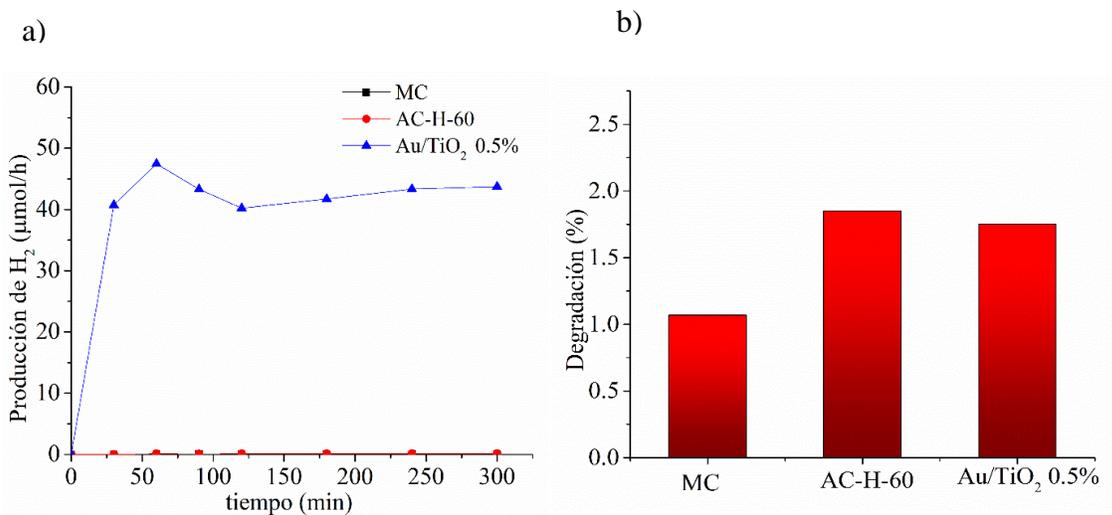


Figura 3.24 Comparación de la actividad fotocatalítica de los materiales evaluados, bajo condiciones óptimas de reacción para: a) producción de H₂ y b) porcentaje de degradación de glicerol

Los resultados indican que la escoria sometida a un proceso de molienda de bolas no mejora su actividad catalítica con respecto a la sometida a molienda mecánica, esto se contrapone a la hipótesis que sugiere que el incremento del área aumentaría significativamente la producción de hidrógeno. Adicionalmente, la Figura 3.24a muestra que el depósito de nanopartículas de oro es muy eficiente para la producción de hidrógeno, obteniendo una máxima producción de hidrógeno incluso mejor que algunos de los valores encontrados en literatura (Estahbanati *et al.*, 2017; Fujita *et al.*, 2016; Jung *et al.*, 2016; Wang *et al.*, 2017).

Sin embargo, la Figura 3.24b sugiere que no existe una diferencia en la tasa de degradación de glicerol al usar los diversos materiales. Este resultado concuerda con los resultados obtenidos en el análisis de experimentos realizados con ambos materiales. En el que se mostró que para mineralizar el glicerol, es más importante llevar a cabo la reacción en presencia de una atmósfera oxidante, que el tipo de catalizador o los parámetros del reactor evaluados en el presente estudio.

4. Conclusiones

- En el presente trabajo se llevó a cabo la evaluación del proceso de degradación fotocatalítica de glicerol con producción simultánea de hidrógeno. Se determinó que solamente el Au/TiO₂ presenta actividad fotocatalítica en la producción de hidrógeno a partir de la degradación del glicerol.
- El proceso de molienda con bolas de acero incrementó significativamente el área específica de la escoria de cobre y modificó las propiedades fisicoquímicas de este material. Sin embargo, no incrementó su actividad catalítica para la degradación del glicerol y la producción de hidrógeno.
- El pH inicial fue el único factor que presentó una influencia estadísticamente significativa en la producción de hidrógeno, al usar las escorias de cobre como fotocatalizador. Las condiciones óptimas de este sistema de reacción para la máxima producción de hidrógeno (0.16 μmolH₂/h) fueron: 0.06 %v/v de glicerol, un valor de pH inicial de 4.8 y una dosis de catalizador de 2.09 g/L.
- Al utilizar Au/TiO₂ en este sistema, los tres factores evaluados (concentración de glicerol, pH y dosis de catalizador) mostraron una influencia estadísticamente significativa en la producción de hidrógeno. Las condiciones óptimas de este sistema de reacción para la máxima producción de hidrógeno (71.18 μmolH₂/h) fueron: 6.5 %v/v de glicerol, un valor de pH inicial de 4.8 y una dosis de catalizador de 0.368 g/L.
- Se determinó que al usar escoria de cobre o Au/TiO₂ como fotocatalizadores, ninguno de los factores evaluados tuvo una influencia significativa sobre la degradación del glicerol.
- Los valores óptimos de las variables para la máxima degradación del contaminante (4.2%) usando escoria de cobre fueron: 1.74 %v/v de glicerol, pH inicial de 1.9 y una dosis de catalizador de 2.09 g/L. La máxima degradación de glicerol (5.1%) usando Au/TiO₂ fueron: 15.29 %v/v de glicerol, un valor de pH inicial de 6.21 y una dosis de catalizador de 0.19 g/L.
- El Au/TiO₂ es un material más eficiente que la escoria de cobre para la producción fotocatalítica de hidrógeno.

Recomendaciones

Para futuros trabajos se recomienda:

- Evaluar la escoria de cobre como fotocatalizador para degradación de contaminantes en una atmósfera oxidante.
- Cuantificar en línea al sistema la producción de CO y CO₂ en el fotocatalítico de glicerol.

- Evaluar los ciclos de uso del Au/TiO₂ como fotocatalizador en el reformado fotocatalítico de glicerol.
Evaluar periodos de irradiación mayores a las 40 h usando Au/TiO₂ en el reformado fotocatalítico de glicerol.

Referencias

- Acar, C., y Dincer, I. (2014). Comparative assessment of hydrogen production methods from renewable and non-renewable sources. *International Journal of Hydrogen Energy*, 39(1), 1-12. doi: 10.1016/j.ijhydene.2013.10.060
- Agencia Internacional de la Energía. (2015). Consumo de energía procedente de combustibles fósiles (% del total). Retrieved Noviembre 2015, from <http://datos.bancomundial.org/indicador/EG.USE.COMM.FO.ZS/countries?display=map>
- Al-Jabri, K. S., Al-Saidy, A. H., y Taha, R. (2011). Effect of copper slag as a fine aggregate on the properties of cement mortars and concrete. *Construction and Building Materials*, 25(2), 933-938. doi: 10.1016/j.conbuildmat.2010.06.090
- Allothman, Z. (2012). A Review: Fundamental Aspects of Silicate Mesoporous Materials. *Materials*, 5(12), 2874-2902. doi: 10.3390/ma5122874
- Ambily, P. S., Umarani, C., Ravisankar, K., Prem, P. R., Bharatkumar, B. H., y Iyer, N. R. (2015). Studies on ultra high performance concrete incorporating copper slag as fine aggregate. *Construction and Building Materials*, 77, 233-240. doi: 10.1016/j.conbuildmat.2014.12.092
- Anitha, M., Kamarudin, S. K., y Kofli, N. T. (2016). The potential of glycerol as a value-added commodity. *Chemical Engineering Journal*, 295, 119-130. doi: 10.1016/j.cej.2016.03.012
- Arzate Salgado, S. Y., Ramírez Zamora, R. M., Zanella, R., Peral, J., Malato, S., y Maldonado, M. I. (2016). Photocatalytic hydrogen production in a solar pilot plant using a Au/TiO₂ photo catalyst. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41(28), 11933-11940. doi: 10.1016/j.ijhydene.2016.05.039
- Ayati, A., Ahmadpour, A., Bamoharram, F. F., Tanhaei, B., Manttari, M., y Sillanpaa, M. (2014). A review on catalytic applications of Au/TiO₂ nanoparticles in the removal of water pollutant. *Chemosphere*, 107, 163-174. doi: 10.1016/j.chemosphere.2014.01.040
- Ayoub, M., y Abdullah, A. Z. (2012). Critical review on the current scenario and significance of crude glycerol resulting from biodiesel industry towards more sustainable renewable energy industry. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16(5), 2671-2686. doi: 10.1016/j.rser.2012.01.054
- Bamwenda, G., Tsubota, S., Nakamura, T., y Haruta, M. (1995). Photoassisted hydrogen production from a water-ethanol solution: a comparison of Au-TiO₂ and Pt-TiO₂. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 89, 177-198.
- Bart, J. C. J., Palmeri, N., y Cavallaro, S. (2010). Industrial process technology for biodiesel production. 462-513. doi: 10.1533/9781845697761.462
- Bashiri, R., Mohamed, N. M., Kait, C. F., y Sufian, S. (2015). Hydrogen production from water photosplitting using Cu/TiO₂ nanoparticles: Effect of hydrolysis rate and

- reaction medium. *International Journal of Hydrogen Energy*, 40(18), 6021-6037. doi: 10.1016/j.ijhydene.2015.03.019
- Beltram, A., Romero-Ocaña, I., José Delgado Jaen, J., Montini, T., y Fornasiero, P. (2016). Photocatalytic valorization of ethanol and glycerol over TiO₂ polymorphs for sustainable hydrogen production. *Applied Catalysis A: General*, 518, 167-175. doi: 10.1016/j.apcata.2015.09.022
- Beyer, H., y Walter, W. (1987). *Manual de Química Orgánica* (Vol. 9). España: Editorial Reverte.
- Bohon, M. D., Metzger, B. A., Linak, W. P., King, C. J., y Roberts, W. L. (2011). Glycerol combustion and emissions. *Proceedings of the Combustion Institute*, 33(2), 2717-2724. doi: 10.1016/j.proci.2010.06.154
- Carvalho, H. W. P., Hammer, P., Pulcinelli, S. H., Santilli, C. V., y Molina, E. F. (2014). Improvement of the photocatalytic activity of magnetite by Mn-incorporation. *Materials Science and Engineering: B*, 181, 64-69. doi: 10.1016/j.mseb.2013.11.008
- Castells, X. E., y Oliver, L. C. (2012). *Tratamiento y Acondicionamiento de Gases: Tratamiento y Valorización Energética de Residuos*. España: Ediciones Díaz de Santos.
- Ciriminna, R., Della, C., Rossi, M., y Pagliario, M. (2014). Understanding the glycerol market. *Eur. J. Lipid Sci. Technol*, 116.
- Coronado, C. R., Carvalho, J. A., Quispe, C. A., y Sotomonte, C. R. (2014). Ecological efficiency in glycerol combustion. *Applied Thermal Engineering*, 63(1), 97-104. doi: 10.1016/j.applthermaleng.2013.11.004
- Chen, D., Ni, S., y Chen, Z. (2007). Synthesis of Fe₃O₄ nanoparticles by wet milling iron powder in a planetary ball mill. *China Particuology*, 5(5), 357-358. doi: 10.1016/j.cpart.2007.05.005
- Chen, X., Shen, S., Guo, L., y Mao, S. (2010). Semiconductor-based Photocatalytic Hydrogen Generation (Vol. 110, pp. 6503-6570): Chem. Rev.
- Chew, S., y Bharati, K. (2009). Use of Recycled Copper Slag in Cement-Treated Singapore Marine Clay *Advances in Environmental Geotechnics: Proceedings of the International Symposium on Geoenvironmental Engineering in Hangzhou*, (pp. 705-710). China: Springer.
- Choi, H., y Kang, M. (2007). Hydrogen production from methanol/water decomposition in a liquid photosystem using the anatase structure of Cu loaded TiO₂. *International Journal of Hydrogen Energy*, 32(16), 3841-3848. doi: 10.1016/j.ijhydene.2007.05.011
- Choi, W., Termin, A., y Hoffmann, M. R. (1994). The Role of Metal Ion Dopants in Quantum-Sized TiO₂: Correlation between Photoreactivity and Charge Carrier Recombination Dynamics. *J. Phys. Chem.*, 98, 13669-13679.
- Dai, Z. M. S. (2014). *Heterogeneous Gold Catalysts and Catalysis*: The Royal Society of Chemistry

- Dantas, R. F., Rossiter, O., Teixeira, A. K. R., Simões, A. S. M., y da Silva, V. L. (2010). Direct UV photolysis of propranolol and metronidazole in aqueous solution. *Chemical Engineering Journal*, 158(2), 143-147. doi: 10.1016/j.cej.2009.12.017
- Daskalaki, V. M., y Kondarides, D. I. (2009). Efficient production of hydrogen by photo-induced reforming of glycerol at ambient conditions. *Catalysis Today*, 144(1-2), 75-80. doi: 10.1016/j.cattod.2008.11.009
- Davenport, W. G., King, M., Schlesinger, M., y Biswas, A. K. (2002). *Extractive Metallurgy of Copper*. Oxford: Pergamon.
- de Oliveira Melo, M., y Silva, L. A. (2011). Visible light-induced hydrogen production from glycerol aqueous solution on hybrid Pt–CdS–TiO₂ photocatalysts. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 226(1), 36-41. doi: 10.1016/j.jphotochem.2011.10.012
- Doerner, M. (2001). *Los Materiales de Pintura y su Empleo en el Arte*. España: Reverte.
- Domen, K., Kondo, J., Hara, M., y Takata, T. (2000). Photo- and Mechano-Catalytic Overall Water Splitting Reactions to Form Hydrogen and Oxygen on Heterogeneous Catalysts. *Chem. Soc. Jpn.*, 73, 1307-1331.
- Du, L., Furube, A., Yamamoto, K., Hara, K., Katoh, R., y Tachiya, M. (2009). Plasmon-Induced Charge Separation and Recombination Dynamics in Gold-TiO₂ Nanoparticle Systems: Dependence on TiO₂ Particle Size. *J. Phys. Chem. C*, 113, 6454–6462. doi: 10.1021/jp810576s
- Durán-Álvarez, J. C., Zanella, R., y Oros-Ruíz, S. (2014). Superficial Modification of Semiconductors with Gold Nanoparticles for Photocatalytic Applications. In C. Hardacre, Z. Ismagilov & O. Umit (Eds.), *Heterogeneous Gold Catalysts and Catalysis* (pp. 634). Cambridge: The Royal Society of Chemistry.
- Escobedo, A., Sánchez, E., y U., P. (2007). Use of diffuse reflectance spectroscopy for optical characterization of un-supported nanostructures. *Revista Mexicana De Física S*, 53(5), 18-22.
- Estahbanati, M. R. K., Feilizadeh, M., y Iliuta, M. C. (2017). Photocatalytic valorization of glycerol to hydrogen: Optimization of operating parameters by artificial neural network. *Applied Catalysis B: Environmental*, 209, 483-492. doi: 10.1016/j.apcatb.2017.03.016
- European Copper Institute. (2015). Classification & Labelling Proposals for Slag, copper smelting (high quality slag products). Retrieved Octubre 2015, from <http://copperalliance.eu/industry/regulatory-framework/reach/classification-and-labelling/copper-final-slags>
- Fangrui, M., y Milford, A. H. (1999). Biodiesel production: a review. *Bioresource Technology*, 70, 1-15.
- Fernández, Y., Bermúdez, J. M., Díez, M. A., Arenillas, A., y Menéndez, J. A. (2009). *Thermal Valorization of Glycerol*. Paper presented at the 1st Spanish National Conference on Advances in Materials and Eco-Energý, Madrid.

- Freitas, A. C. D., y Guirardello, R. (2014). Comparison of several glycerol reforming methods for hydrogen and syngas production using Gibbs energy minimization. *International Journal of Hydrogen Energy*, 39(31), 17969-17984. doi: 10.1016/j.ijhydene.2014.03.130
- Fujita, S.-i., Kawamori, H., Honda, D., Yoshida, H., y Arai, M. (2016). Photocatalytic hydrogen production from aqueous glycerol solution using NiO/TiO₂ catalysts: Effects of preparation and reaction conditions. *Applied Catalysis B: Environmental*, 181, 818-824. doi: 10.1016/j.apcatb.2015.08.048
- Gao, Y., Fan, X.-b., Zhang, W.-f., Zhao, Q.-s., Zhang, G.-l., Zhang, F.-b., y Li, Y. (2014). Enhanced photocatalytic degradation of methyl orange by Au/TiO₂ nanotubes. *Materials Letters*, 130, 1-4. doi: 10.1016/j.matlet.2014.05.076
- García Perez, R. (2015). *Valorización de Escoria Metalúrgica de la Industria del Cobre como Fotocatalizador para el Tratamiento de Aguas Contaminadas con Ácido Acético con una Producción Simultánea de Hidrógeno*. (Maestro en Ingeniería), Universidad Autónoma de México, México.
- Gobara, H. M., Nassar, I. M., El Naggar, A. M. A., y Eshaq, G. (2017). Nanocrystalline spinel ferrite for an enriched production of hydrogen through a solar energy stimulated water splitting process. *Energy*, 118, 1234-1242. doi: 10.1016/j.energy.2016.11.001
- Gopal, P. A. (2005). *Glycerol*. Paper presented at the Advances in Biochemical Engineering/Biotechnology.
- Gorai, B., Jana, R. K., y Premchand. (2003). Characteristics and utilisation of copper slag—a review. *Resources, Conservation and Recycling*, 39(4), 299-313. doi: 10.1016/s0921-3449(02)00171-4
- Hakamizadeh, M., Afshar, S., Tadjarodi, A., Khajavian, R., Fadaie, M. R., y Bozorgi, B. (2014). Improving hydrogen production via water splitting over Pt/TiO₂/activated carbon nanocomposite. *International Journal of Hydrogen Energy*, 39(14), 7262-7269. doi: 10.1016/j.ijhydene.2014.03.048
- Haruta, M. (2002). Catalysis of gold nanoparticles deposited on metal oxides. *feature*, 6(3), 102-115.
- Hernández, M. (2014). *Producción de hidrógeno por degradación de compuestos orgánicos en agua mediante el proceso de fotocatalisis heterogénea*. (Maestro en Ingeniería), Universidad Nacional Autónoma de México, México.
- Herrmann, J. M. (1995). Heterogeneous photocatalysis: an emerging discipline involvin multiphase systems. *Catalysis Today*, 157-164.
- Hinojosa-Reyes, M., Camposeco-Solis, R., Zanella, R., y Rodriguez Gonzalez, V. (2017). Hydrogen production by tailoring the brookite and Cu₂O ratio of sol-gel Cu-TiO₂ photocatalysts. *Chemosphere*, 184, 992-1002. doi: 10.1016/j.chemosphere.2017.06.066
- Holmberg, J. P., Ahlberg, E., Bergenholtz, J., Hasselov, M., y Abbas, Z. (2013). Surface charge and interfacial potential of titanium dioxide nanoparticles: experimental and

- theoretical investigations. *J Colloid Interface Sci*, 407, 168-176. doi: 10.1016/j.jcis.2013.06.015
- Honda, K., y Fujishima, A. (1972). Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. *Nature*, 238, 37-38.
- Huang, X., y El-Sayed, M. A. (2010). Gold nanoparticles: Optical properties and implementations in cancer diagnosis and photothermal therapy. *Journal of Advanced Research*, 1(1), 13-28. doi: 10.1016/j.jare.2010.02.002
- Huang, Y., Li, J., Wei, Y., Li, Y., Lin, J., y Wu, J. (2009). Fabrication and photocatalytic property of Pt-intercalated layered perovskite niobates $H_{(1-x)}LaNb_{(2-x)}Mo_{(x)}O_{(7)}$ ($x=0-0.15$). *J Hazard Mater*, 166(1), 103-108. doi: 10.1016/j.jhazmat.2008.11.040
- Huanosta Gutiérrez, T. (2009). *Aprovechamiento de Escorias como Adsorbentes y Catalizadores para Remover Fenol*. (Maestra en Ingeniería Ambiental), Universidad Nacional Autónoma de México, México.
- Index Mundi. (2012). Biodiesel Production. 2015, from <http://www.indexmundi.com/energy.aspx?product=biodiesel&graph=production>
- Jiang, P., Xiang, W., Kuang, J., Liu, W., y Cao, W. (2015). Effect of cobalt doping on the electronic, optical and photocatalytic properties of TiO_2 . *Solid State Sciences*, 46, 27-32. doi: 10.1016/j.solidstatesciences.2015.05.007
- Jung, M., Hart, J. N., Boensch, D., Scott, J., Ng, Y. H., y Amal, R. (2016). Hydrogen evolution via glycerol photoreforming over Cu–Pt nanoalloys on TiO_2 . *Applied Catalysis A: General*, 518, 221-230. doi: 10.1016/j.apcata.2015.10.040
- Kansal, S., Kaur, N., y Singh, S. (2009). Photocatalytic degradation of two commercial reactive dyes in aqueous phase using nanophotocatalysts. *Nanoscale Res Lett*, 4(7), 709-716. doi: 10.1007/s11671-009-9300-3
- Karunakaran, C., y Senthilvelan, S. (2006). Fe_2O_3 -photocatalysis with sunlight and UV light: Oxidation of aniline. *Electrochemistry Communications*, 8(1), 95-101. doi: 10.1016/j.elecom.2005.10.034
- Khaki, M. R. D., Shafeeyan, M. S., Raman, A. A. A., y Daud, W. (2017). Application of doped photocatalysts for organic pollutant degradation - A review. *J Environ Manage*, 198(Pt 2), 78-94. doi: 10.1016/j.jenvman.2017.04.099
- Khanzadi, M., y Behnood, A. (2009). Mechanical properties of high-strength concrete incorporating copper slag as coarse aggregate. *Construction and Building Materials*, 23(6), 2183-2188. doi: 10.1016/j.conbuildmat.2008.12.005
- Kosmulski, M. (2011). The pH-dependent surface charging and points of zero charge: V. Update. *J Colloid Interface Sci*, 353(1), 1-15. doi: 10.1016/j.jcis.2010.08.023
- Kudo, A. (2003). Photocatalyst materials for water splitting. *Catalysis Surveys from Asia*, 7(1), 8. doi: 1384-6574/03/0400-0031/0
- Kudo, A., y Miseki, Y. (2009). Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting. *Chemical Soc Rev*, 38(Renewable Energy), 253-278. doi: 10.1039/B800489G
- Kumar, D. P., Kumari, V. D., Karthik, M., Sathish, M., y Shankar, M. V. (2017). Shape dependence structural, optical and photocatalytic properties of TiO_2 nanocrystals for

- enhanced hydrogen production via glycerol reforming. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 163, 113-119. doi: 10.1016/j.solmat.2017.01.007
- Kumar, D. P., Reddy, N. L., Karthik, M., Neppolian, B., Madhavan, J., y Shankar, M. V. (2016). Solar light sensitized p-Ag₂O/n-TiO₂ nanotubes heterojunction photocatalysts for enhanced hydrogen production in aqueous-glycerol solution. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 154, 78-87. doi: 10.1016/j.solmat.2016.04.033
- Lanese, V., Spasiano, D., Marotta, R., Di Somma, I., Lisi, L., Cimino, S., y Andreozzi, R. (2013). Hydrogen production by photoreforming of formic acid in aqueous copper/TiO₂ suspensions under UV-simulated solar radiation at room temperature. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38(23), 9644-9654. doi: 10.1016/j.ijhydene.2013.05.101
- Larson, R. (1994). *Reaction Mechanisms in Enviromental Organic Chemistry* (1a. ed.). Estados Unidos de America: CRS Press.
- Lee, H., Park, Y., y Kang, M. (2013). Synthesis of characterization of Zn_xTi_yS and its photocatalytic activity for hydrogen production from methanol/water photo-splitting. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 19(4), 1162-1168. doi: 10.1016/j.jiec.2012.12.013
- Lian Ye, Z., Qing Cao, C., Cong Hea, J., Xi Zhang, R., y Qi Hou, H. (2009). Photolysis of organic pollutants in wastewater with 206 nm UV irradiation. *Chinese Chemical Letters*, 20, 706-710. doi: 10.1016/j.ccllet.2008.12.033
- Lin, H.-y., y Shih, C.-y. (2016). 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, 128-137. doi: 10.1016/j.molcata.2015.10.026
- Lin, Y.-C. (2013). Catalytic valorization of glycerol to hydrogen and syngas. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38(6), 2678-2700. doi: 10.1016/j.ijhydene.2012.12.079
- Liu, R., Yoshida, H., Fujita, S.-i., y Arai, M. (2014). Photocatalytic hydrogen production from glycerol and water with NiO_x/TiO₂ catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 144, 41-45. doi: 10.1016/j.apcatb.2013.06.024
- López-Tenllado, F. J., Hidalgo-Carrillo, J., Montes, V., Marinas, A., Urbano, F. J., Marinas, J. M., Ilieva, L., Tabakova, T., y Reid, F. (2017). A comparative study of hydrogen photocatalytic production from glycerol and propan-2-ol on M/TiO₂ systems (M=Au, Pt, Pd). *Catalysis Today*, 280, 58-64. doi: 10.1016/j.cattod.2016.05.009
- López, R., y Gómez, R. (2011). Band-gap energy estimation from diffuse reflectance measurements on sol-gel and commercial TiO₂: a comparative study. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 61(1), 1-7. doi: 10.1007/s10971-011-2582-9
- Louis, C., y Pluchery, O. (2017). *Gold nanoparticles for Physics, Chemistry and Biology* (2a. ed.). Singapur: World Scientific Publishing Europe Ltd.
- Lu, C., Chen, Y., Li, Y., Ma, C., Guo, Y., Li, Y., y Wang, J. (2015). The effect of different co-catalysts (CuO, MoS₂ and Pt) on hydrogen production of Er³⁺:YAlO₃/NaTaO₃ by

- visible-light-induced methanol splitting. *Energy*, 93, 749-757. doi: 10.1016/j.energy.2015.09.074
- Ma, F., y Hanna, M. A. (1999). Biodiesel Production: A Review. *Bioresource Technology*, 70, 1-15.
- Maurya, A., y Chauhan, P. (2011). Structural and optical characterization of CdS/TiO₂ nanocomposite. *Materials Characterization*, 62(4), 382-390. doi: 10.1016/j.matchar.2011.01.014
- Mazatán, M. H. (2014). *Producción de Hidrógeno por Degradación de Compuestos Orgánicos en Agua Mediante el Proceso de Fotocatálisis Heterogénea*. (Maestro en Ingeniería), Universidad Nacional Autónoma de México, México.
- Méndez-Cruz, M., Ramírez-Solís, J., y Zanella, R. (2011). CO oxidation on gold nanoparticles supported over titanium oxide nanotubes. *Catalysis Today*, 166 (1), 172-179. doi: 10.1016/j.cattod.2010.06.014
- Mills, A., y Wells, N. (2015). Reductive photocatalysis and smart inks. *Chem. Soc. Rev.*, 44, 2849-2864. doi: 10.1039/C4CS00279B
- Mithun, B. M., y Narasimhan, M. C. (2015). Performance of alkali activated slag concrete mixes incorporating copper slag as fine aggregate. *Journal of Cleaner Production*. doi: 10.1016/j.jclepro.2015.06.026
- Momirlan, M., y Veziroglu, T. N. (2002). Current status of hydrogen energy. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 6, 141-179.
- Murdoch, M., Waterhouse, G. I. N., Nadeem, M. A., Metson, J. B., Keane, M. A., Howe, R. F., Llorca, J., y Idriss, H. (2011). The effect of gold loading and particle size on photocatalytic hydrogen production from ethanol over Au/TiO₂ nanoparticles. *Nature Chemistry*, 3, 489-492. doi: 10.1038/nchem.1048
- Nada, A., Barakat, M., Hamed, H., Mohamed, N., y Veziroglu, T. (2005). Studies on the photocatalytic hydrogen production using suspended modified photocatalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*, 30(7), 687-691. doi: 10.1016/j.ijhydene.2004.06.007
- Najimi, M., Sobhani, J., y Pourkhorshidi, A. R. (2011). Durability of copper slag contained concrete exposed to sulfate attack. *Construction and Building Materials*, 25, 1895-1905. doi: 10.1016/j.conbuildmat.2010.11.067
- Norma Mexicana NMX-AA-15-1985 Protección al Ambiente - Contaminación del suelo - Residuos Sólidos Municipales - Muestreo - Método de Cuarteo (1992).
- Norma Oficial Mexicana NOM-052-SEMARNAT-2005 que Establece las Características, el Procedimiento de Identificación, Clasificación y los Listados de los Residuos Peligrosos (2006).
- Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-1994, Salud ambiental. Agua para uso y consumo humano. Límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización. (1994).

- Obregón, S., Lee, S. W., y Rodríguez-González, V. (2016). Loading effects of silver nanoparticles on hydrogen photoproduction using a Cu-TiO₂ photocatalyst. *Materials Letters*, 173, 174-177. doi: 10.1016/j.matlet.2016.03.015
- Onsuratoom, S., Chavadej, S., y Sreethawong, T. (2011). Hydrogen production from water splitting under UV light irradiation over Ag-loaded mesoporous-assembled TiO₂-ZrO₂ mixed oxide nanocrystal photocatalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36(9), 5246-5261. doi: 10.1016/j.ijhydene.2011.01.176
- Oros-Ruiz, S., Pedraza-Avella, J. A., Guzmán, C., Quintana, M., Moctezuma, E., del Angel, G., Gómez, R., y Pérez, E. (2011). Effect of Gold Particle Size and Deposition Method on the Photodegradation of 4-Chlorophenol by Au/TiO₂. *Top Catal*, 54, 519-526. doi: 10.1007/s11244-011-9616-y
- Oros-Ruiz, S., Zanella, R., Collins, S. E., Hernández-Gordillo, A., y Gómez, R. (2014). Photocatalytic hydrogen production by Au-MxOy (MAg, Cu, Ni) catalysts supported on TiO₂. *Catalysis Communications*, 47, 1-6. doi: 10.1016/j.catcom.2013.12.033
- Oros-Ruiz, S., Zanella, R., Lopez, R., Hernandez-Gordillo, A., y Gomez, R. (2013a). Photocatalytic hydrogen production by water/methanol decomposition using Au/TiO₂ prepared by deposition-precipitation with urea. *J Hazard Mater*, 263 Pt 1, 2-10. doi: 10.1016/j.jhazmat.2013.03.057
- Oros-Ruiz, S., Zanella, R., y Prado, B. (2013b). Photocatalytic degradation of trimethoprim by metallic nanoparticles supported on TiO₂-P25. *J Hazard Mater*, 263 Pt 1, 28-35. doi: 10.1016/j.jhazmat.2013.04.010
- Ozel, E. (2006). Production of brown and black pigments by using flotation waste from copper slag. *Waste Management & Research*, 24, 125-133. doi: 10.1177/0734242X06062690
- Pagliaro, M., y Rossi, M. (2010). Glycerol: Properties and Production. In RSCPublishing (Ed.), *The Future of Glycerol: Edition 2*. Cambridge.
- Panagiotopoulou, P., Karamerou, E. E., y Kondarides, D. I. (2013). Kinetics and mechanism of glycerol photo-oxidation and photo-reforming reactions in aqueous TiO₂ and Pt/TiO₂ suspensions. *Catalysis Today*, 209, 91-98. doi: 10.1016/j.cattod.2012.09.029
- Peiris, S., McMurtriea, J., y Zhua, H.-Y. (2016). Metal nanoparticle photocatalysts: emerging processes for green organic synthesis. *Catalysis Science & Technology*, 1-3. doi: 10.1039/C5CY02048D
- Portela, R. (2008). *Eliminación fotocatalítica de H₂S en aire mediante TiO₂ soportado sobre sustratos transparentes en el UV-A*. (Doctor), Universidad de Santiago de Compostela, España.
- Price, G. (2010). *Mineral Physics* (1a ed.). España: Elsevier.
- Primo, A., Corma, A., y Garcia, H. (2011a). Titania supported gold nanoparticles as photocatalyst. *Phys Chem Chem Phys*, 13 (3), 886-910. doi: 10.1039/c0cp00917b
- Primo, A., Marino, T., Corma, A., Molinari, R., y Garcia, H. (2011b). Efficient visible-light photocatalytic water splitting by minute amounts of gold supported on

- nanoparticulate CeO₂ obtained by a biopolymer templating method. *J Am Chem Soc*, 133(18), 6930-6933. doi: 10.1021/ja2011498
- Quispe, C. A. G., Coronado, C. J. R., y Carvalho Jr, J. A. (2013). Glycerol: Production, consumption, prices, characterization and new trends in combustion. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 27, 475-493. doi: 10.1016/j.rser.2013.06.017
- Reza, K. M., Kurny, A., y Gulshan, F. (2016). Photocatalytic Degradation of Methylene Blue by Magnetite+H₂O₂+UV Process. *International Journal of Environmental Science and Development*, 7(5), 325-329. doi: 10.7763/ijesd.2016.v7.793
- Robertson, S. (2002). SIDS Initial Assessment Report: Glycerol. 2015, from <http://www.inchem.org/documents/sids/sids/56815.pdf>
- Rovetto, L., y Antonini, S. (2011). *Utilización de Glicerol Para la Generación de Hidrógeno*. Paper presented at the Hidrógeno y Fuentes Sustentables de Energía, Argentina.
- Royal Belgian Academy Council of Applied Science. (2006). *Hydrogen as an energy carrier* (pp. 40).
- Rozendaal, A., y Horn, R. (2013). Textural, mineralogical and chemical characteristics of copper reverb furnace smelter slag of the Okiep Copper District, South Africa. *Minerals Engineering*, 52, 184-190. doi: 10.1016/j.mineng.2013.06.020
- Sadanandam, G., Valluri, D. K., y Scurrall, M. S. (2017). Highly stabilized Ag₂O-loaded nano TiO₂ for hydrogen production from glycerol: Water mixtures under solar light irradiation. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(2), 807-820. doi: 10.1016/j.ijhydene.2016.10.131
- Schwarz, J., Contescu, C., y Putyera, K. (2004). *Dekker Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology* (Vol. 5). Estados Unidos: CRC Press.
- SDA. (1990). Glycerine: an Overview: Terms Technical Data, Properties, Performance. In G. O. Division (Ed.). New York: The Soap and Detergent Association.
- Sengodan, S., Lan, R., Humphreys, J., Du, D., Xu, W., Wang, H., y Tao, S. (2018). Advances in reforming and partial oxidation of hydrocarbons for hydrogen production and fuel cell applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 82, 761-780. doi: 10.1016/j.rser.2017.09.071
- Sheinbaum-Pardo, C., Calderón-Irazoque, A., y Ramírez-Suárez, M. (2013). Potential of biodiesel from waste cooking oil in Mexico. *Biomass and Bioenergy*, 56, 230-238. doi: 10.1016/j.biombioe.2013.05.008
- Shiba, K. (1996). Catalytic Oxidation of NO to NO₂ Over Cr/TiO₂ and Cu/TiO₂ Under Oxidizing Atmosphere. *React. Kinet. Catal. Lett.*, 58 133-137.
- Shin, S.-M., Jung, J.-Y., Park, M.-J., Song, J.-W., y Lee, J.-H. (2015). Catalyst-free hydrogen evolution of Si photocathode by thermovoltage-driven solar water splitting. *Journal of Power Sources*, 279, 151-156. doi: 10.1016/j.jpowsour.2015.01.020
- Silva, J. M., Soria, M. A., y Madeira, L. M. (2015). Challenges and strategies for optimization of glycerol steam reforming process. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 42, 1187-1213.

- Sinatra, L., LaGrow, A. P., Peng, W., Kirmani, A. R., Amassian, A., Idriss, H., y Bakr, O. M. (2015). A Au/Cu₂O–TiO₂ system for photo-catalytic hydrogen production. A p-n junction effect or a simple case of in situ reduction? *Journal of Catalysis*, 322, 109-117. doi: 10.1016/j.jcat.2014.11.012
- Singh, M., Goyal, M., y Devlal, K. (2017). Size and shape effects on the band gap of semiconductor compound nanomaterials. *Journal of Taibah University for Science*. doi: 10.1016/j.jtusci.2017.06.007
- Solís-López, M., Durán-Moreno, A., Rigas, F., Morales, A. A., Navarrete, M., y Ramírez-Zamora, R. M. (2014). Assessment of Copper Slag as a Sustainable Fenton-Type Photocatalyst for Water Disinfection. 199-227. doi: 10.1016/b978-0-12-411645-0.00009-2
- Solís, M. (2014). *Proceso de oxidación avanzada tipo Fenton con escorias de Cu para la desinfección de agua contaminada con huevos de parásitos (Ascaris suum)*. (Doctor en Ingeniería), Universidad Nacional Autónoma de México, México.
- Suk Jang, J., Gyu Kim, H., A. Joshi, U., Wook Jang, J., y Sung Lee, J. Fabrication of CdS nanowires decorated with TiO₂ nanoparticles for photocatalytic hydrogen production under visible light irradiation. *International Journal of Hydrogen Energy*, 33, 5975-5980. doi: 10.1016/j.ijhydene.2008.07.105
- Suwarnkar, M. B., Dhabbe, R. S., Kadam, A. N., y Garadkar, K. M. (2014). Enhanced photocatalytic activity of Ag doped TiO₂ nanoparticles synthesized by a microwave assisted method. *Ceramics International*, 40(4), 5489-5496. doi: 10.1016/j.ceramint.2013.10.137
- Tan, H. W., Abdul Aziz, A. R., y Aroua, M. K. (2013). Glycerol production and its applications as a raw material: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 27, 118-127. doi: 10.1016/j.rser.2013.06.035
- The Soap and Detergent Association (1990). Glycerine an overview (pp. 27). Nueva York.
- Thompson, D. T. (2007). Using gold nanoparticles for catalysis. *nanotoday*, 2(4), 40-43. doi: 10.1016/S1748-0132(07)70116-0
- Thompson, J. C., y He, B. B. (2006). Characterization of Crude Glycerol From Biodiesel Production From Multiple Feedstocks. *Applied Engineering in Agriculture*, 22(2), 261-265.
- Tixier, R., Devaguptapu, R., y Mobasher, B. (1997). The effect of copper slag on the hydration and mechanical properties of cementitious mixtures. *Cement and Concrete Research*, 27(10), 1569-1580.
- Tong, A. Y. C., Braund, R., Warren, D. S., y Peake, B. M. (2012). TiO₂-assisted photodegradation of pharmaceuticals — a review. *Central European Journal of Chemistry*, 10(4), 989-1027. doi: 10.2478/s11532-012-0049-7
- Torrent, J., y Vidal, B. (2008). Diffuse Reflectance Spectroscopy *Methods of Soil Analysis Part 5—Mineralogical Methods*: Soil Science Society of America.
- Torres, H. C. (2011). *Aplicación de un sistema tipo Fenton (escorias de un complejo metalúrgico de cobre/peróxido de hidrógeno) asistido con luz Uv para la remoción*

- de fenol en agua*. (Ingeniero Químico), Universidad Nacional Autónoma de México, México.
- U.S. Department of the Interior. (2017). *Mineral Commodity Summaries*. Virginia: U.S. Geological Survey, Retrieved from <https://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/copper/mcs-2017-coppe.pdf>.
- Wang, C., Cai, X., Chen, Y., Cheng, Z., Luo, X., Mo, S., Jia, L., Shu, R., Lin, P., Yang, Z., Sun, S., Pu, E., y Shen, Y. (2017). Efficient hydrogen production from glycerol photoreforming over Ag₂O TiO₂ synthesized by a sol–gel method. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(27), 17063-17074. doi: 10.1016/j.ijhydene.2017.05.183
- Wei, Y., Li, J., Huang, Y., Huang, M., Lin, J., y Wu, J. (2009). Photocatalytic water splitting with In-doped H₂LaNb₂O₇ composite oxide semiconductors. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 93(8), 1176-1181. doi: 10.1016/j.solmat.2009.02.001
- Wu, G. (2008). H₂ production with ultra-low CO selectivity via photocatalytic reforming of methanol on Au/TiO₂ catalyst. *International Journal of Hydrogen Energy*, 33(4), 1243-1251. doi: 10.1016/j.ijhydene.2007.12.020
- Yan, F., Luo, S. Y., Hu, Z. Q., Xiao, B., y Cheng, G. (2010). Hydrogen-rich gas production by steam gasification of char from biomass fast pyrolysis in a fixed-bed reactor: influence of temperature and steam on hydrogen yield and syngas composition. *Bioresour Technol*, 101(14), 5633-5637. doi: 10.1016/j.biortech.2010.02.025
- Yao, K., Basnet, P., Sessions, H., Larsen, G. K., Murph, S. E. H., y Zhao, Y. (2015). Fe₂O₃–TiO₂ core–shell nanorod arrays for visible light photocatalytic applications. *Catalysis Today*. doi: 10.1016/j.cattod.2015.10.026
- Yu, L., Wang, D., y Ye, D. (2015). CdS nanoparticles decorated anatase TiO₂ nanotubes with enhanced visible light photocatalytic activity. *Separation and Purification Technology*, 156, 708-714. doi: 10.1016/j.seppur.2015.10.069
- Zalas, M., y Laniecki, M. (2005). Photocatalytic hydrogen generation over lanthanides-doped titania. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 89(2-3), 287-296. doi: 10.1016/j.solmat.2005.02.014
- Zanella, R., Giorgio, S., Henry, C. R., y Louis, C. (2002). Alternative Methods for the Preparation of Gold Nanoparticles on TiO₂. *J. Phys. Chem. B*, 106 7634-7642.
- Zepp, R. G., y Cline, D. M. (1977). Rates of Direct Photolysis in Aquatic Environment. *Environ. Sci. Technol.*, 11, 359-366. doi: 10.1021/es60127a013
- Zhu, Z., Chen, J.-Y., Su, K.-Y., y Wu, R.-J. (2015). Efficient hydrogen production by water-splitting over Pt-deposited C–HS–TiO₂ hollow spheres under visible light. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. doi: 10.1016/j.jtice.2015.10.001
- Zielinska, B., Borowiakpalen, E., y Kalenczuk, R. (2008). Photocatalytic hydrogen generation over alkaline-earth titanates in the presence of electron donors. *International Journal of Hydrogen Energy*, 33(7), 1797-1802. doi: 10.1016/j.ijhydene.2008.02.001

Anexos

Anexo A Principales usos y opciones de revalorización del glicerol

El glicerol es una molécula ampliamente usada en diversos procesos debido a sus propiedades fisicoquímicas. En Estados Unidos se utilizan alrededor de 136 mil toneladas de glicerol anualmente. Otros grandes consumidores de glicerol son la Unión Europea que consume anualmente 160 mil toneladas y Japón que consume 45 mil toneladas. El consumo mundial se estima en 500-550 mil toneladas anuales y se espera que este consumo aumente a medida que aumente la industrialización en los países menos desarrollados (SDA, 1990).

El glicerol es usado en diversos procesos industriales debido a sus propiedades físicas como químicas, siendo el principal consumidor la industria alimentaria, como lo ilustra la Figura A.1. A continuación se describen algunas de las principales aplicaciones del glicerol en la industria (Lin, 2013; SDA, 1990; Tan *et al.*, 2013).

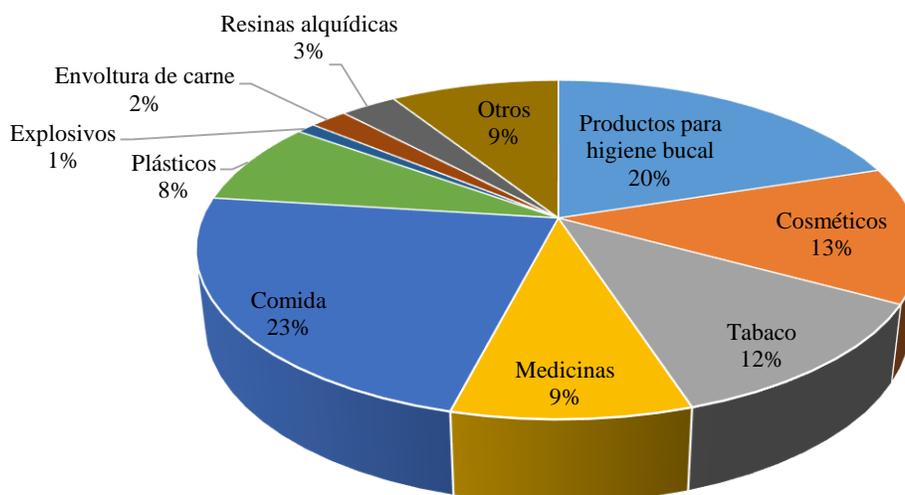


Figura A.1 Principales usos del glicerol en la industria (Tan *et al.*, 2013)

Comida y bebidas. En comida y bebidas el glicerol funciona como humectante, solvente, dulcificante y conservador. Actúa como solvente de saborizantes y colorantes de comestibles en refrescos.

Fármacos. Se emplea como agente solvente, humectante y espesante en tintes, enjuagues, ungüentos y jarabes. Las capsulas son plastificadas usando glicerol.

Cosmética y artículos de tocador. El glicerol se usa como agente humectante, solvente y ablandador. Es uno de los ingredientes principales de la pasta dental previniendo su secado y endurecimiento dentro del tubo. Otros usos incluyen cremas corporales y lociones en las cuales se usa como agente emulsificante y como remplazo de ceras en lápices labiales.

Tabaco. Se usa glicerol en un 3% en el tabaco para mantener la humedad y suavidad del tabaco, para prevenir que este se rompa y se desmorone asegurando de esta forma tener cigarros frescos,

Papel e imprenta. El glicerol es usado en la manufactura de papel como agente plastificante, humectante y lubricante. Reduce el encogimiento debido a que permite retener la humedad. El glicerol también se utiliza en la manufactura de tinta, especialmente en las resinas alquídicas las cuales son un elemento principal en muchas tintas.

Lubricante. El glicerol es ampliamente usado como lubricante en muchas aplicaciones debido a su estabilidad en un rango amplio de temperaturas y presiones. De manera adicional su baja toxicidad lo hace ideal para comida o maquinaria en donde la pureza del producto sea un parámetro muy importante.

Anexo B Preparación de fotocatalizadores con nanopartículas monometálicas en superficie

Impregnación. Es uno de los métodos más simples para el depósito de nanopartículas metálicas en la superficie de un semiconductor. Consiste en poner en contacto al soporte con una solución de la sal precursora del metal. Cuando el volumen añadido corresponde al volumen necesario para llenar los poros, se le conoce como impregnación incipiente; mientras que cuando se añade un exceso de solución se le conoce como impregnación húmeda (Louis y Pluchery, 2017).

Adsorción iónica. Se emplea mediante la modificación del estado de oxidación de los grupos superficiales, mediante el ajuste del pH de la solución precursora en donde el soporte es sumergido. El depósito de los cationes metálicos lleva a cabo cuando estos interactúan con los grupos superficiales del catalizador cargados negativamente (O^-), mientras que la adsorción de aniones se presenta cuando la superficie del catalizador se encuentra cargada positivamente (OH_2^+), es decir cuando el pH de la solución es menor al punto isoeléctrico del soporte.

Depósito precipitación. Este método es el más usado en la síntesis de catalizadores de oro, debido a que permite obtener nanopartículas de 2 a 3 nm (Louis y Pluchery, 2017). El método se basa en el mismo principio que la adsorción iónica; sin embargo, en el depósito-precipitación, el pH es ajustado en la suspensión formada por el soporte y el precursor metálico. El ajuste del pH se puede realizar mediante un NaOH o KOH a un valor establecido o bien mediante el aumento gradual del pH por la descomposición de la urea. (Zanella *et al.*, 2002). La descomposición gradual de la urea se obtiene al aumentar la temperatura a 80°C, formando iones OH^- que incrementan paulatinamente el pH del sistema, lo que permite obtener tamaños de partícula pequeños, además depósitos de prácticamente cien por ciento de la carga nominal (Oros-Ruiz *et al.*, 2013b; Zanella *et al.*, 2002).

Anexo C Cálculos para depósito de Au/TiO₂

En el depósito de nanopartículas mono-metálicas de Au se emplearon los reactivos que se encuentran en la Tabla A.1, en donde se enuncian sus principales características.

Tabla A.1 Datos de las sustancias empleadas en el depósito de nanopartículas de Au sobre TiO₂

Masa molar	g/mol
H ₂ AuCl ₄ • 3H ₂ O	393.72
Au	196.96
Urea	60.06
Relación molar oro urea	1 a 100

Para las diferentes cargas de metal se empleó una concentración del precursor metálico de 4.2×10^{-3} M. La relación molar oro/urea empleada fue de 1:100 respectivamente; de acuerdo a lo reportado previamente (Oros-Ruiz *et al.*, 2013b; Zanella *et al.*, 2002). La masa de catalizador usada fue 1g.

A continuación se presenta el ejemplo de cálculo de la cantidad de reactivos necesarios en la síntesis Au/TiO₂ 0.5%

$$\text{masa de metal necesaria} = \frac{\text{Masa TiO}_2 * \text{carga}}{100} = \frac{1 \text{ g} * 0.5}{100} = 0.005 \text{ g}$$

$$\begin{aligned} \text{masa de H}_2\text{AuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O requerida} \\ &= \frac{\text{masa de metal necesaria} * \text{Masa molar de H}_2\text{AuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}}{\text{Masa molar de Au}} \\ &= \frac{0.005 \text{ g} * 393.72 \text{ g/mol}}{196.96 \text{ g/mol}} = 0.009 \text{ g de H}_2\text{AuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{masa de urea requerida} \\ &= \frac{\text{masa de H}_2\text{AuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O requerida} * 100 * \text{Masa molar de urea}}{\text{Masa molar de H}_2\text{AuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}} \\ &= \frac{0.009 \text{ g} * 100 * 60.06 \text{ g/mol}}{393.72 \text{ g/mol}} = 0.152 \text{ g de urea} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{volumen de H}_2\text{O requerido} \\ &= \frac{\text{masa de H}_2\text{AuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O requerida} * 1000 \text{ mL/L}}{\text{Masa molar de H}_2\text{AuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O} * \text{Concentración optima}} \\ &= \frac{0.009 \text{ g} * 1000 \text{ mL/L}}{393.72 \text{ g/mol} \left(4.2 * 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{L}}\right)} = 5.44 \text{ mL de H}_2\text{O} \end{aligned}$$

Anexo D Diseño Experimental

Tabla A.2 Condiciones experimentales en la evaluación fotocatalítica de la escoria de cobre como fotocatalizador

Valores codificados			Valores naturales		
Concentración glicerol	pH	Dosis de catalizador	Concentración glicerol (% v/v)	pH	Dosis de catalizador (g/L)
0	-1.68	0	0.9	1.96	1.25
0	0	0	0.9	7	1.25
-1	-1	-1	0.4	4	0.75
1	-1	-1	1.4	4	0.75
1.68	0	0	1.74	7	1.25
0	0	0	0.9	7	1.25
0	0	0	0.9	7	1.25
1	1	1	1.4	10	1.75
-1.68	0	0	0.059	7	1.25
0	0	-1.68	0.9	7	0.4
0	1.68	0	0.9	12.04	1.25
0	0	1.68	0.9	7	2.09
-1	1	1	0.4	10	1.75
0	0	0	0.9	7	1.25
-1	1	-1	1.4	10	0.75
0	0	0	0.9	7	1.25
1	-1	1	1.4	0.4	1.75
-1	-1	1	0.4	0.4	1.75
1	1	-1	1.4	7	0.75

Tabla A.3 Condiciones experimentales en la evaluación fotocatalítica del Au/TiO₂ como fotocatalizador

Valores codificados			Valores naturales		
Concentración glicerol	pH	Dosis de catalizador	Concentración glicerol (% v/v)	pH	Dosis de catalizador (g/L)
0	-1.68	0	15	1.95	0.2
0	0	0	15	7	0.2
-1	-1	-1	10	4	0.1
1	-1	-1	20	4	0.1
1.68	0	0	23.4	7	0.2
0	0	0	15	7	0.2

0	0	0	15	7	0.2
1	1	1	20	10	0.3
-1.68	0	0	6.5	7	0.2
0	0	-1.68	15	7	0.03
0	1.68	0	15	12.04	0.2
0	0	1.68	15	7	0.37
-1	1	1	10	10	0.3
0	0	0	15	7	0.2
-1	1	-1	10	10	0.1
0	0	0	15	7	0.2
1	-1	1	20	4	0.3
-1	-1	1	10	4	0.3
1	1	-1	20	10	0.1

Anexo D Diseño Experimental

Producción de hidrógeno por fotocátalisis heterogénea usando glicerol como agente de sacrificio

En la Tabla A.4 se presentan los resultados de sistemas fotocatalíticos similares al analizado en el presente estudio. Todos estos sistemas tienen en común la producción de hidrógeno por fotocátalisis heterogénea utilizando el glicerol como agente de sacrificio, sin embargo las condiciones de reacción y materiales evaluados son diferentes a los utilizados en el presente trabajo.

Tabla A.4 Producción de hidrógeno por fotocatalisis heterogénea con glicerol como agente de sacrificio

Material	Irradiación	Condiciones de reacción	Producción de hidrógeno ($\mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$)	Ref.
NiO/TiO ₂ TiO ₂ : fue obtenido de Catalysis Society of Japan	Lámpara alta presión de Hg de 500 W (Ushio USH-500SC). 8 h de irradiación.	Solución 2.8 M de glicerol, 20 mg de catalizador.	1230	(Fujita <i>et al.</i> , 2016)
NiO/TiO ₂ Sigma–Aldrich, TiO ₂			258	
NiO/TiO ₂ Método solvo-termal			459	
Pt/TiO ₂ (rutilo) hidrotermal	Simulador solar Lot-Oriel. Equipado con una lámpara de 150 W de Xe y un filtro atmosférico Atmospheric Edge Filter con un límite en 300 nm. 5 h de irradiación.	Solución 1 M de glicerol, 50 mg de los materiales calcinados se colocaron en 80 mL de una solución de glicerol, la cual contenía 100 μL de una solución acuosa de Pt(NO ₃) ₂ (1 mg Pt mL ⁻¹).	500	(Beltram <i>et al.</i> , 2016)
Pt/TiO ₂ (anatasa) hidrotermal			1200	
Pt/TiO ₂ (brukita) hidrotermal			1000	
(X)Ag ₂ O-TiO ₂ (C) X: coeficiente de mezclado C: temperatura de calcinación	Lámpara de Xe de 300W (320-780 nm). La intensidad de radiación de 350 W/m ² , y la superficie del reactor expuesta a la luz fue de 0.28cm ² . 6 h de irradiación.	Se suspendieron 0.2 g de catalizador en 100 mL en una solución acuosa de glicerol (7 % v/v).	-	(Wang <i>et al.</i> , 2017)
2.82 Ag(300)			25	
2.82 Ag(400)			125	

2.82 Ag(500)			320	
2.82 Ag(600)			120	
2.82Ag (700)			25	
Nanotubos (Anatasa;Rutilo)	Luz natural (1.15×10^5 lx). 4 h de irradiación.	Las pruebas fotocatalíticas se realizaron en un reactor de cuarzo. Se dispersaron 5 mg del catalizador en 50 mL de una solución de glicerol al 5% v/v.	4265	(Kumar <i>et al.</i> , 2017)
Nanobarras (Rutilo)			2816	
Nanocubos (Anatasa;Rutilo)			2099	
(%m/m) de Ag sobre TiO ₂ 0.5AT	Lámpara de Hg de 400 W. La intensidad de la fue de 1358.8 W/m ² . 10 h de irradiación.	La reacción se llevó a cabo en un reactor de cuarzo de 150 mL, en donde se vertieron 50 mL de una solución de glicerol al 5% v/v y 10 mg de catalizador.	1200	(Sadanandam <i>et al.</i> , 2017)
1 AT			2500	
2 AT			4500	
3 AT			7030	
4 AT			5200	
5 AT			3000	
3 AT-GR (grafeno reducido)			12100	
NiO _x /TiO ₂ -250	Lámpara Ushio USH-500SC de 500W. 4 h de irradiación.	Se usó disolvieron 20 mg de catalizador en 10 mL de una solución de glicerol al 20% v/v.	700	(Liu <i>et al.</i> , 2014)
NiO _x /TiO ₂ -450			900	

	<i>Nomenclatura:</i> NiO _x /TiO ₂ - temperatura de calcinación			
	Lámpara de Hg de 125 W Photochemical Reactors Ltd. La intensidad de la luz de aproximadamente 1.2 × 10 ⁻⁵ Einsteins ⁻¹ 1000 min de irradiación.	Se usaron 85 mL de una solución 10% v/v de glicerol a la cual se le añadió 85 mg de catalizador. Todo el proceso se realizó en un flujo de Ar de 20 mL/min.	mmol g⁻¹ h⁻¹	(López- Tenllado <i>et al.</i> , 2017)
Au 0.5 DP			16	
Au 1.5 DP			19	
Au 3 DP			23	
Pt 0.5 DP			13	
Pt 1.5 DP			15	
Pt 3.0 DP	<i>Nomenclatura:</i> M/TiO ₂		17	
Pt 0.5 PDEP	M: Au, Pt, Pd		9	
Pt 0.5 IMP	DP: depósito-precipitación		11	
Pd 0.5 DP	PDEP: fotodeposición IMP: impregnación		6	
P25	Se usó luz natural. 4 h de irradiación.	Se usó 50 mL de una solución de glicerol al 5% v/v, en la cual se suspendieron 5 mg del catalizador.	2.1	(Kumar <i>et al.</i> , 2016)
Nanotubos de TiO ₂ (NTO) calcinados a 350°C por 5h			4.3	
Ag1.5NTO en luz solar (790 W/cm ²)			28.4	
Ag1.5NTO en luz solar (1358.8 W/cm ²)			55.8	
Pt/TiO ₂ 3.1 % (carga óptima)	La intensidad de la luz fue de 1600 W/cm ² 4 h de irradiación.	Se usó un <i>diseño experimental</i> . El volumen de la solución fue de 5 mL. Se usó una solución de glicerol del	321 μmol	(Estahbanati <i>et al.</i> , 2017)

		50% v/v, 3.9 g/L de catalizador y 4.5 pH		
	Lámpara de 300 W de Xe. La intensidad de la luz incidente fue de 522 mWcm ⁻² . 3h de irradiación.	Se usó un reactor Pyrex de 450 mL Pyrex. Con una solución 10% v/v de glicerol ajustada a un pH 7; en donde se disolvieron 50 mg del fo150tcatalizador.	μmol	(Jung <i>et al.</i> , 2016)
0.04 CT			150	
0.04 PT			720	
0.08 CT	<i>Nomenclatura:</i> mCT, mPT y mCPT m: carga de Cu o Pt (mol%).		280	
0.08PT	C: Cu T: TiO ₂		900	
0.08 CPT	P: Pt		1300	
Pt/TiO ₂	Se usó luz solar simulada, Osram XBO 450 W. 200 h de irradiación.	En un reactor de cuarzo se vertió 60 mL de una solución de glicerol 20 mM, en la cual se disolvieron 80 mg de catalizador. La reacción se realizó en un flujo de Ar de 20 mL/min.	2.6 μmol/min (máximo obtenido en las primeras 5h)	(Panagiotopoulou <i>et al.</i> , 2013)
0.5%Pt/TiO ₂	Intensidad de luz de 3.79 x 10 ⁻⁷ Einstein s ⁻¹ . 2000 min de irradiación.	Se usó una solución de glicerol 0.738 mM con una dosis de catalizador de 1.33 g/L.	0.58 μmol/ min (máximo obtenido 30 min)	(Daskalaki y Kondarides, 2009)