



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

“PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO A PARTIR DE ÁCIDO FÓRMICO PRESENTE
EN AGUA MEDIANTE FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA CON MINERALES
NATURALES DE ÓXIDOS DE HIERRO Y TITANIO”

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

PRESENTA:
ING. Q. CYNTHIA GRISELL TABLA VÁZQUEZ

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

COMITÉ TUTOR
DR. IGNACIO MONJE RAMÍREZ – PROGRAMA DE MAESTRIA Y DOCTORADO
EN INGENIERIA
DR. PEDRO SALAS CASTILLO - PROGRAMA DE MAESTRIA Y DOCTORADO
EN INGENIERIA

MÉXICO, D. F. ENERO 2016



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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



AGRADECIMIENTOS:

A la Universidad Nacional Autónoma de México por ser parte de mi desarrollo profesional y personal.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el financiamiento para realizar los estudios de posgrado.

A la Dra. Rosa María Ramírez Zamora no solo por brindarme los recursos y la oportunidad de colaborar en un ejemplar equipo de trabajo sino también por su sincera dedicación, tiempo y preocupación por mi desarrollo profesional y personal. Además, quiero agradecerle el haberme permitido conocerla como una gran líder y excelente persona.

A mi comité tutorial integrado por la Dra. Rosa María Ramírez Zamora, Dr. Ignacio Monje Ramírez y el Dr. Pedro Salas Castillo por compartir su tiempo, conocimiento y motivarme en cada etapa del proceso para culminar este proyecto.

A la Dra. Ariadna Alicia Morales Pérez por conceder parte de su experiencia, su instrucción en la ejecución y planeación del avance experimental.

A la Dra. Myriam Solís López por su ayuda en el desarrollo de los análisis de COT así como sus objetivas intervenciones en el proyecto.

A la M. en C. Leticia García Montes de Oca por su apoyo técnico, académico y personal para una buena práctica de investigación en el Laboratorio de Ingeniería Ambiental del Instituto de Ingeniería.

Al Dr. Faustino Juárez S. (Facultad de Química, UNAM) por su amable apoyo para la obtención de la arena negra evaluada como material fotocatalítico.

A la Dra. Aida Gutiérrez Alejandré (Facultad de Química, UNAM) por su apoyo en las pruebas de espectroscopia de UV-Vis.

Al Dr. Omar Novelo Peralta (Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM) por su apoyo en el análisis de Microscopia Electrónica de Barrido.

Al Dr. Xiaobo Chen y el equipo de trabajo de la Universidad de Missouri-Kansas City por todo el apoyo para la evaluación experimental bajo irradiación solar simulada.



Dedicatorias

Este trabajo está dedicado a mi madre por ser mi fuerza, porque sin importar las condiciones por las que nos lleve la vida siempre tiene el amor y la paciencia para impulsarme hacia adelante.

Dedico el esfuerzo, empeño y trabajo a toda mi familia porque al final del camino el amor para ellos nunca perecerá.

A mis amigos, por cada vez que se han apagado las luces de aquellas reuniones a las que no he podido asistir y sin embargo los reproches no se hacen presentes. Es aquí donde todos me hacen creer que la amistad sincera y desinteresada en realidad existe.

Finalmente, quiero mencionar una dedicatoria muy especial a Luis Alberto J. Favela por más de una década caminando a mi lado, soportando un sin número de adversidades, compartiendo su amor y su alegría.

Nadie nos dice que la vida a lado de una pareja es fácil, pero junto a ti he aprendido a vivir, a no rendirme jamás.... Simplemente buscar todos los días ser la mejor versión de mí.



JURADO ASIGNADO:

Presidente: Dr. Monje Ramírez Ignacio
Secretario: Dra. Gelover Santiago Silvia Lucila
Vocal: Dr. Pedro Salas Castillo
1^{er}. Suplente: Dr. Erick Roberto Bandala González
2^{do}. Suplente: Dra. Rosa María Ramírez Zamora

Lugar o lugares donde se realizó la tesis:
Instituto de Ingeniería de la Universidad Nacional Autónoma de México
Departamento de Química de la Universidad de Missouri Kansas- City.

TUTOR DE TESIS:

Dra. Rosa María Ramírez Zamora



FIRMA



Índice

Lista de Figuras	7
Lista de Tablas	10
Resumen	12
1. Introducción	15
1.1 Hipótesis.....	18
1.2 Objetivos	18
1.2.1 General	18
1.2.2 Particulares.....	18
2. Marco teórico.....	19
2.1 Hidrógeno como vector energético	19
2.1.1 Generalidades del hidrógeno	19
2.1.2 Procesos de producción de hidrógeno.....	20
2.2 Fotocatálisis heterogénea	28
2.2.1 Descripción general de la fotocatalisis heterogénea	28
2.2.2 Mecanismo de obtención de hidrógeno mediante fotocatalisis heterogénea.....	28
2.3 Principales parámetros de influencia del proceso fotocatalítico.....	30
2.3.1 Efecto de la naturaleza de la disolución, pH y concentración de hidrógeno	30
2.3.2 pH de la solución	40
2.3.3 Sistema de irradiación de luz.....	41
2.3.4 Efecto del fotocatalizador	45
3. Metodología.....	53
3.1 Materiales y reactivos	56
3.2 Técnicas experimentales.....	57
3.2.1 Acondicionamiento de los minerales de óxidos de hierro y titanio.....	57
3.2.2 Método de síntesis del fotocatalizador de referencia Pt/TiO ₂	58
3.2.3 Método experimental para la evaluación fotocatalítica	59
3.3 Técnicas analíticas.....	63
3.3.1 Análisis granulométrico.....	63
3.3.2 Técnica de reducción a temperatura programada de Pt/TiO ₂ (TPR).....	63
3.3.3 Técnica de determinación de tamaño de partícula de Pt/TiO ₂ (MET)	64
3.3.4 Técnica para la determinación del área superficial.....	64
3.3.5 Técnica para la observación de la morfología (MEB)	65
3.3.6 Técnica para la determinación del contenido de óxidos (FRX)	66
3.3.7 Técnica para la determinación de fases cristalinas o mineralógicas (DRX).....	66
3.3.8 Técnica para la determinación de la energía de Brecha (UV-Vis)	66
3.3.9 Técnica cromatográfica para la determinación de hidrógeno	67
3.3.10 Técnica para la determinación de carbono orgánico total (COT)	67
3.3.11 Técnica espectrofotométrica colorimétrica para la determinación de Fe lixiviado.....	68
3.4 Diseño de experimentos	68
4. Resultados y discusión	71
4.1 Caracterización de fotocatalizadores.....	71



4.1.1	Distribución de tamaño de grano del fotocatalizador de óxidos de hierro y titanio	71
4.1.2	Tamaño de la partícula de platino en el fotocatalizador de referencia Pt/TiO ₂	72
4.1.3	Determinación de las propiedades texturales	73
4.1.4	Morfología	76
4.1.5	Determinación de la composición química elemental	79
4.1.6	Determinación de las fases mineralógicas	80
4.1.7	Cálculo de la Energía de brecha	85
4.2	Evaluación fotocatalítica	90
4.2.1	Producción de hidrógeno y porcentaje de remoción de COT en condiciones de irradiación UV	90
4.2.2	Evaluación de la actividad fotocatalítica con luz solar simulada.....	104
5.	Conclusiones	109
6.	Referencias.....	111
7.	Anexos	126



Listado de Figuras

Figura 1.1. Temperatura global promedio en 1884, (NASA, 2015).	16
Figura 1.2. Temperatura global promedio en 2014, (NASA, 2015).	16
Figura 1.3. Emisiones de dióxido de carbono por tipo de fuente de energía en el periodo de 1990 a 2040 (EIA, 2014).	17
Figura 2.1. Ciclo de producción de hidrógeno mediante fotocatalisis heterogénea para aprovechamiento como energía eléctrica.	21
Figura 2.2. Esquema general del proceso de la formación del par electrón hueco mediante fotocatalisis heterogénea para producir hidrógeno con TiO ₂	29
Figura 2.3. Procesos que ocurren en la partícula de semiconductor después de irradiación (Fujishima, Zhang, & Tryk, 2008).	31
Figura 2.4. Contaminantes orgánicos utilizados para la producción de hidrógeno mediante fotocatalisis heterogénea.	33
Figura 2.5. Estructura química del ácido fórmico (Manahan, 2003).	34
Figura 2.6. Emisiones de ácido fórmico al agua por sector industrial (EPA, 2013).	36
Figura 2.7. Distribución espectral de una lámpara de arco de xenón comparada con la luz de día (ASM, 2003).	43
Figura 2.8. Mecanismo de producción de hidrógeno por disociación del agua con Fe/TiO ₂ utilizando irradiación de luz visible (Sun et al., 2013).	47
Figura 2.9. Principales países productores de ilmenita (s. Van Gosen, 2014).	49
Figura 2.10. Franjas mineralizadas de hierro y titanio en México (SE, 2012).	50
Figura 3.1. Metodología para la síntesis, caracterización y evaluación fotocatalítica de producción de hidrógeno a partir de ácido fórmico en agua.	55
Figura 3.2. Arena negra de mar de un yacimiento de mineral de hierro.	57
Figura 3.3. Fracciones magnética (negro) y no magnética (café) de la arena negra.	57
Figura 3.4. Equipo SSFM-3 Desk-Top High Speed Vibrating Ball Miller.	58
Figura 3.5. Carcasa de acero inoxidable y tapa roscada para molienda.	58
Figura 3.6. Esferas metálicas utilizadas en el molino de bolas para disminución de tamaño de partícula.	58
Figura 3.7. Esferas metálicas y recipiente de teflón después de molienda.	58
Figura 3.8. Sistema de reacción fotocatalítico para evaluación de producción de hidrógeno.	60
Figura 3.9. Producción de hidrógeno para FNM y FM, 1% v/v de ácido fórmico, 0.2 g de fotocatalizador durante 3 horas de irradiación.	61
Figura 3.10. Sistema Newport para producción de hidrógeno utilizando luz visible.	62
Figura 3.11. Fuente de poder de la lámpara de Xenón acoplada al simulador solar.	62
Figura 4.1. Distribución de tamaño de grano de la muestra de arena negra.	71
Figura 4.2. Perfil de reducción del catalizador Pt/TiO ₂	73
Figura 4.3. Micrografías obtenidas por MET con electrones retrodispersados del catalizador Pt/TiO ₂ , a) 200 kV, X250K; b) 200kV, X300K.	73
Figura 4.4. Isotermas de adsorción de N ₂ de la FNM (Isoterma de BET).	74
Figura 4.5. Isotermas de adsorción de N ₂ de la FNM (Isoterma de Langmuir).	74
Figura 4.6. Isotermas de adsorción de N ₂ de la FM (Isoterma de BET).	74
Figura 4.7. Isotermas de adsorción de N ₂ de la FM (Isoterma de Langmuir).	74
Figura 4.8. Isotermas de adsorción de N ₂ de la FM-CM (Isoterma de BET).	74
Figura 4.9. Isotermas de adsorción de N ₂ de la FM-CM (Isoterma de Langmuir).	74
Figura 4.10. Isotermas de adsorción de N ₂ del soporte (TiO ₂) y del fotocatalizador Pt/TiO ₂	74
Figura 4.11. Micrografía de muestra FNM.	77
Figura 4.12. Micrografía de muestra de arena FM.	77
Figura 4.13. Micrografía de muestra FM-CM.	77
Figura 4.14. Micrografía de TiO ₂ Degussa P25.	77



Figura 4.15. Micrografía de fotocatalizador Pt/TiO ₂	77
Figura 4.16. Elementos identificados por análisis EDS en un punto señalado en las micrografías correspondientes a la fracción no magnética (A, B) y magnética de la arena (C, D).	78
Figura 4.17. Difractograma de Rayos X para la muestra FM (inferior): &-ilmenita, #-hematita, \$-magnesioferrita, %-maghemita. Y FNM (superior): **-Oxido de silicio, +-Albita.	81
Figura 4.18. Difractograma de Rayos X para la muestra FM (inferior): &-ilmenita, #-hematita, \$-magnesioferrita, %-maghemita. Y FNM (superior): **-Oxido de silicio, +-Albita.	82
Figura 4.19. Patrones de difracción de Rayos X para FM (inferior) y FM-MC (superior). #-hematita, \$-maghemita, &-ilmenita, y %-magnesioferrita.	84
Figura 4.20. Espectro de absorción UV-Vis para las fracciones de arena negra, soporte y fotocatalizador de referencia.....	86
Figura 4.21. Energía de brecha mediante análisis Tauc para FNM (transición indirecta).	88
Figura 4.22. Energía de brecha mediante análisis Tauc para FNM (transición directa).	88
Figura 4.23. Energía de brecha mediante análisis Tauc para FM (transición indirecta).	88
Figura 4.24. Energía de brecha mediante análisis Tauc para FM (transición directa).	88
Figura 4.25. Energía de brecha mediante análisis Tauc para FM-CM (transición indirecta).	88
Figura 4.26. Energía de brecha mediante análisis Tauc para FM-CM (transición directa)	88
Figura 4.27. Energía de brecha mediante análisis Tauc para Pt/TiO ₂ (transición indirecta).	88
Figura 4.28. Energía de brecha mediante análisis Tauc para Pt/TiO ₂ (transición directa)	88
Figura 4.29. Pareto de evaluación estadística de hidrógeno.....	91
Figura 4.30. Gráfica de efectos principales para la producción de hidrógeno.	92
Figura 4.31. Superficie de respuesta para la producción de hidrógeno.	92
Figura 4.32. Gráfica de Pareto para respuesta COT.	94
Figura 4.33. Gráfica de efectos principales para la respuesta COT.	95
Figura 4.34. Superficie de respuesta para COT.	95
Figura 4.35. Diferencia de pH antes y después de la evaluación fotocatalítica basada en el diseño de experimentos factorial.....	96
Figura 4.36. Variaciones de ion carbonato con diferentes valores de pH (Yang et al, 2011).	97
Figura 4.37. Cantidad de hierro lixiviado de la FM de la arena negra en función del pH inicial de la disolución.	99
Figura 4.38. Comparativo de la producción de hidrógeno mediante el uso de FM y Pt/TiO ₂ (8 horas de irradiación UV, 1 g/L de fotocatalizador, 20% V/V Ácido Fórmico.	101
Figura 4.39. Distribución típica de lámparas con líneas de emisión de mercurio (línea punteada) y contribución debido a material fluorescente con una emisión alrededor de los 600 nm (barras) (Flesch, 2006).	103
Figura 4.40. Efecto de la producción de hidrógeno debido a la reducción de tamaño de partícula de la FM (10 min molienda).	104
Figura 4.41. Efecto de irradiación en la parte visible del espectro electromagnético en la producción fotocatalítica de hidrógeno (tiempo de molienda FM = 10 minutos).	106
Figura 4.42. Comparación de la producción de hidrógeno entre el ácido fórmico y ácido acético como agentes de sacrificio utilizando FM con luz visible simulada.	107
Figura 4.43 Comparativo de la producción fotocatalítica de hidrógeno evaluada en las condiciones de FM-SM-AS-SF, FM-SM-AF-SF y FM-CM-AF-SF	108
Figura 7.1 Diagrama de proceso de calcinación y reducción para el Pt/TiO ₂	127
Figura 6.2 Representación esquemática de la reflexión de Rayos X y transmisión.	135
Figura 6.3 Reflexión de los Rayos X por planos sucesivos de átomos, ángulos de incidencia y reflexión iguales.	135
Figura 6.4 Conjunto de planos (3 1 0) en un sistema cristalino cúbico.	137
Figura 6.5 Diagrama de un cromatógrafo de gases (Barquero, 2006).	139



Figura 7.6 Tiempo de retención para hidrógeno puro identificado mediante cromatógrafo Agilent 4900 Micro GC.	140
Figura 7.7 Calibración respuesta hidrógeno del cromatógrafo Agilent 4900 micro GC.	140



Listado de Tablas

Tabla 2.1. Energía almacenada por combustibles comúnmente utilizados (Linares & Moratilla, 2007). -----	19
Tabla 2.2. Principales procesos de obtención de hidrógeno. -----	27
Tabla 2.3. Propiedades fisicoquímicas del ácido fórmico (J. Zeitsch, 2000). -----	34
Tabla 2.4. Emisiones de ácido fórmico al ambiente en los Estados Unidos durante el año 2013 (EPA, 2013). -----	35
Tabla 2.5. Características de agua residual industrial de la producción de resinas amino plásticas (Eiroa et al., 2006). -----	36
Tabla 2.6. Distribución del espectro solar (Twidell, 2015: NASA, 2013). -----	42
Tabla 2.7. Estándares publicados para el espectro solar. -----	43
Tabla 2.8. Características de principales minerales óxidos de hierro (Cornell et al., 2000). -----	45
Tabla 2.9. Potenciales de las bandas de conducción y valencia de semiconductores, energía de banda, pH_{pzc} (Xu, 2000) y potenciales de óxido reducción del agua (Ismail et al., 2014). -----	46
Tabla 2.10. Componentes principales y bandas de energía de la arena negra. -----	50
Tabla 3.1. Propiedades fisicoquímicas de TiO_2 P25 AEROXIDE. -----	56
Tabla 3.2. Categorización de variables para evaluación de hidrógeno con disolución de ácido fórmico. -----	69
Tabla 3.3. Matriz de variables codificadas diseño factorial 2^3 -----	69
Tabla 3.4. Matriz de variables naturales diseño factorial 2^3 -----	69
Tabla 3.5. Nomenclatura para referenciar condiciones de reacción evaluadas en el simulador solar. -----	70
Tabla 4.1. Datos de análisis granulométrico por tamizado para arena negra antes de separación magnética. -----	71
Tabla 4.2. Propiedades superficiales de FMN, FM y del fotocatalizador Pt/ TiO_2 . -----	75
Tabla 4.3. Elementos mayoritarios para FNM y FM obtenida por Fluorescencia de Rayos X. -----	79
Tabla 4.4. Elementos traza para FNM y FM obtenida por Fluorescencia de Rayos X. -----	79
Tabla 4.5. Clases granulométricas en las que se detectaron concentraciones de óxidos de hierro y titanio provenientes de muestras de arena negra. -----	80
Tabla 4.6. Tamaño de cristal y parámetros de red de FM, ilmenita, hematita, magnesioferrita, maghemita identificados mediante el análisis de Rayos X. -----	81
Tabla 4.7. Tamaño de cristal y parámetros de red de FNM, cuarzo (SiO_2), gismondina ($Al_2Si_2O_8$) y albita Na ($AlSi_3O_8$) identificados mediante el análisis de Rayos X. -----	82
Tabla 4.8. Tamaño de cristal y parámetros de red de la FM-CM, ilmenita, hematita, magnesioferrita, maghemita identificados mediante el análisis de Rayos X. -----	85
Tabla 4.9. Valores calculados de la energía de banda para los materiales evaluados. -----	89
Tabla 4.10. Valores de la energía de banda calculados ($\lambda= 368-800$ nm) de las fracciones de la arena negra. -----	89
Tabla 4.11. Resultados de hidrógeno y COT de acuerdo al diseño de experimentos factorial. -----	90
Tabla 4.12. Análisis de la varianza para la respuesta hidrógeno. -----	91
Tabla 4.13. Análisis de la varianza para la respuesta COT. -----	94
Tabla 4.14. Límites máximos permisibles de concentración de hierro disuelto en agua para descarga o reúso. -----	100
Tabla 4.15. Valores de irradiancia e iluminancia típica para diferentes fuentes de luz (Balleville, 2012). -----	103
Tabla 7.1. Valores de susceptibilidad magnética según el tipo de material magnético. [A. (Drzymala, 2007) y B. (Hunt, 1995)] -----	130
Tabla 7.2. Resultados del cálculo de parámetros de red para ($\gamma-Fe_2O_3$). -----	137
Tabla 7.3. Condiciones constantes dosis de catalizador y tiempo de reacción. -----	142
Tabla 7.4. Condiciones constantes volumen de ácido fórmico y tiempo de reacción. -----	142
Tabla 7.5. Condiciones constantes volumen de ácido fórmico y dosis de fotocatalizador. -----	143
Tabla 7.6. Condiciones de reacción para la producción de H_2 utilizando ácido fórmico (AF) como agente de sacrificio. -----	144
Tabla 7.7. Condiciones de reacción para la producción de H_2 mediante fotocatalizadores de Pt/ TiO_2 sintetizados por el método de impregnación. -----	144



Tabla 7.8. Condiciones de reacción para la producción de H ₂ mediante fotocatalizadores de Fe/TiO ₂ sintetizados por el método de impregnación. -----	145
Tabla 7.9. Características generales del equipo de molienda. -----	146
Tabla 7.10. Características generales del simulador solar -----	146
Tabla 7.11. Características generales del equipo de cromatografía -----	146



Resumen

En las últimas décadas un aumento en el número de habitantes del planeta ha provocado una mayor explotación de recursos energéticos no renovables como son el gas natural, petróleo o carbón. Estos combustibles al ser aprovechados como fuente de energía generan gases de efecto invernadero que al ser liberados a la atmósfera atrapan gran parte de la energía que recibe la Tierra incrementando así su temperatura. Este cambio en el clima provoca alteraciones en el balance de energía de los ecosistemas, genera problemas de salud, pérdidas económicas y conflictos sociales dentro de la población. Para dar respuesta a lo anterior los gobiernos se encuentran en la búsqueda de recursos energéticos más limpios capaces de satisfacer las actividades diarias de la sociedad sin comprometer los recursos actuales destinados para las generaciones futuras.

El hidrógeno es una opción de solución prometedora sin embargo las tecnologías disponibles tienen una baja eficiencia, dependen de factores climatológicos, presentan dificultades operacionales en el transporte o almacenamiento, etc., y en consecuencia resultan ser procesos costosos. La fotocátalisis puede ser una alternativa para producir hidrógeno como fuente de energía renovable ya que no requiere de consumo eléctrico debido a que puede utilizar materiales fotoactivos a la luz solar, las reacciones del proceso ocurren a temperatura ambiente sin sobrepresión, la oxidación de sustancias a CO_2 es casi completa y bajo ciertas condiciones es posible generar hidrógeno a partir de efluentes de otras industrias consideradas como contaminantes.

El mecanismo de obtención de hidrógeno mediante la fotocátalisis heterogénea consiste en la irradiación de un material semiconductor con fotones con energía igual o superior a la energía de banda del fotocatalizador, así se genera un hueco en la banda de valencia que puede oxidar la materia orgánica y se promueve un electrón a la banda de conducción que puede participar en las reacciones de fotooxidación. En este proceso el material fotocatalítico puede estar limitado en un corto rango del espectro electromagnético además de que pueden ocurrir reacciones desfavorables con un breve tiempo de recombinación de cargas o reacciones entre iones hidroxilo e hidronio para formar nuevamente agua. Para evitar lo anterior, las investigaciones se han enfocado a optimizar el proceso utilizando compuestos orgánicos que funcionan como agentes de sacrificio para el consumo del hueco lo suficientemente rápido manteniendo de esta manera la separación de cargas (ácido fórmico), o por medio del dopaje con iones metálicos que generan bandas de conducción con potenciales de reducción más negativos que los de la reducción de hidrógeno. De igual manera, con la incorporación de especies metálicas a la estructura también se puede favorecer la capacidad del material fotocatalítico para la absorción de fotones con longitudes de onda correspondientes al espectro solar.



Dentro de los fotocatalizadores disponibles destacan los óxidos de hierro y titanio (Ilmenita) ya que al igual que el óxido de titanio tienen potenciales capaces de producir hidrógeno a partir de la separación del agua. Además es posible encontrar a estos óxidos en depósitos minerales, son menos costosos que los fotocatalizadores convencionales y debido a la composición reportada en la literatura tienen óxidos que podrían ser capaces de producir hidrogeno mediante fotocátalisis heterogénea.

En este proyecto se propone la producción de hidrógeno a partir de un contaminante orgánico como es el ácido fórmico presente en agua mediante el proceso de fotocátalisis heterogénea. Para ello se utilizó una metodología que consistió en el acondicionamiento del fotocatalizador compuesto de una muestra de un depósito mineral de óxidos de hierro y titanio en las playas de Nayarit, México (arena negra), caracterización del material, evaluación fotocatalítica en condiciones de irradiación UV y en un simulador solar. Para comparar los resultados se evaluó la actividad fotocatalítica respecto a un material de referencia Pt/TiO₂. Las condiciones de reacción variaron de acuerdo a un diseño de experimentos fraccional 2^k y los límites fueron fijados según el análisis de los estudios reportados en la literatura para la producción de hidrógeno.

El reactor para irradiación de luz visible fue un reactor de vidrio Pyrex conectado a un sistema mecánico de agitación, manómetro de 0-200 psi, termopar e iluminación por lámparas fluorescentes localizadas en la parte externa del reactor. Respecto a las reacciones efectuadas en el simulador solar se utilizó un reactor de vidrio Pyrex que fue irradiado externamente por una lámpara de arco de xenón. Para la determinación de hidrógeno generado se utilizó cromatografía de gases y para el hierro lixiviado espectrofotometría de absorción. En las mejores condiciones encontradas se evaluó la influencia de la disminución del tamaño de grano de la fracción magnetica de la arena negra, la actividad fotocatalítica con de luz visible simulada y comparación del uso de ácido fórmico respecto a otros agentes de sacrificio como el ácido acético y ácido sulfúrico. Además se determinaron el área superficial y volumen de poro mediante adsorción de nitrógeno a 77K, tamaño de partícula por tamizado, morfología por Microscopía Electrónica de Barrido, composición química de óxidos por Fluorescencia de Rayos X, fases mineralógicas por Difracción de Rayos X y la energía de banda por espectroscopia de absorción UV-Vis.

El análisis de resultados de la prueba de tamizado mostró que la mayor parte del material fue retenida en la malla No. 80 (34.4% individual retenido) mientras que sólo el 7.4% individual retenido se consiguió con la malla No. 400, el valor más bajo de retención. Se encontró que la FM y FM-CM presenta un comportamiento de isoterma tipo I en donde la superficie externa superficial es pequeña y la adsorción se encuentra limitada por el volumen de microporos (<2 nm) más que por el área superficial interna. Asimismo la



reducción de tamaño produjo un aumento del área de la FM para dar un valor de $3.172 \pm 0.004 \text{ m}^2/\text{g}$. De igual manera a los valores de área el volumen de la monocapa es superior en el caso de la FM-CM. La morfología de la fracción magnética y no magnética de la arena es rugosa e irregular, probablemente como consecuencia de la abrasión natural; además, existe una marcada diferencia de tonalidades en las imágenes lo cual indica una composición heterogénea de óxidos metálicos.

Los elementos identificados para ambas fracciones de arena son los mismos que los presentados en los resultados de EDS, sin embargo, para el análisis de Fluorescencia de Rayos X se proporcionan los porcentajes en forma de óxidos. El óxido de hierro identificado en la fracción magnética fue el elemento mayoritario con un 77.5% m/m y después se encontró el dióxido de titanio con 10.15% m/m. Por otro lado, los porcentajes de óxido de hierro y titanio se concentraron principalmente en la fracción magnética mientras que el dióxido de silicio se centró principalmente en la fracción no magnética al igual que los óxidos de aluminio y calcio.

Mediante la Fluorescencia de Rayos X se identificaron en la fracción magnética de la arena ilmenita, hematita, maghemita y magnetita. En la fracción no magnética las especies identificadas fueron cuarzo, gismondina y albita. Y de acuerdo a los valores reportados en el análisis de absorción de la fracción magnética existe una mayor cantidad de especies que absorben principalmente en la región visible cuando se reduce el tamaño de partícula del fotocatalizador.

Por otro lado los resultados de producción de hidrógeno demostraron que la fracción magnética de una muestra mineral de arena negra puede producir $150.97 \mu\text{mol/L}$ de hidrógeno cuando se irradia en una disolución de 20% V/V de ácido fórmico durante 8 horas con lámparas UV ($\lambda=254 \text{ nm}$). En las reacciones evaluadas en el simulador solar con una disolución de ácido fórmico al 20%V/V, 1 g/L de FM sometida a molienda durante 10 min, con un tiempo de irradiación de 19 h, la cantidad de hidrógeno producido fue de $387 \mu\text{mol/L}$.

De esta manera fue posible concluir que la fracción magnética presentó mejores características ópticas con posible uso fotocatalítico, es técnicamente factible la producción de hidrógeno a partir de ácido fórmico en agua utilizando un mineral natural de óxidos de hierro y titanio como fotocatalizador. La reducción de tamaño de partícula de la Fracción magnética no favorece la producción de hidrógeno por metro cuadrado de área superficial, en este caso la producción de hidrógeno se ve disminuida. Y los valores de lixiviación de hierro avalúan la estabilidad del material como fotocatalizador bajo las condiciones de reacción reportadas.



1. Introducción

Desde la década de 1950 se ha presentado un crecimiento en el número de habitantes del planeta. A pesar de que los gobiernos han desplegado fuertes iniciativas para controlar el crecimiento poblacional se estima que para el año 2050 el número de habitantes en el planeta será de 9 mil millones, 7 mil millones más de los que se tiene reportado para el año de 1950 (FAO, 2009).

Al existir un mayor número de personas se tienen impactos en la agricultura, como una consecuencia de la necesidad de abastecer alimentos y cambios en el transporte debido a vehículos para traslado de bienes y personas, así como camiones, aviones o barcos, etc. También se transforman sectores como el residencial, que involucra viviendas o el sector comercial que se compone de oficinas, centros comerciales, hospitales o lugares de culto, ya que aumentan en número y por lo tanto integran grandes ciudades en cortos periodos de tiempo. De igual manera, el sector industrial amplía sus instalaciones y equipos utilizados para la fabricación, minería y construcción. Y en consecuencia de estos incrementos se necesita de más energía para que cada sector se desarrolle en las mejores condiciones.

El sector industrial es el que más energía requiere para efectuar sus operaciones con un 32%, en segundo lugar, se encuentra el sector transporte con 28%, residencial con 22% y comercial con 19% (EIA, 2015). Y se tiene proyectado que para el año 2035 el aumento de la demanda de energía presente un incremento del 41% respecto al 2012, a una tasa de crecimiento del 1.5 % anual. Demanda energética que es derivada del crecimiento de economías de países fuera de la OECD, tal es el caso de China e India (B.P, 2014).

Hoy en día, el 80% de la demanda de energía mundial se satisface mediante el uso de combustibles de origen fósil principalmente petróleo, carbón y gas natural ya que tienen alta disponibilidad y bajo costo frente a otras fuentes de energía (IEA, 2014).

A pesar que durante muchos años han contribuido a mejorar la calidad de vida de la población y mantener el crecimiento económico de los países, los combustibles fósiles tienen la desventaja de que cuando son aprovechados como vectores energéticos producen gases (CO_2 , N_2O , CH_4 , etc.) considerados de efecto invernadero (GEI). Cuando estos gases son liberados a la atmósfera pueden permanecer en ella largos periodos de tiempo y atrapar la energía proveniente de la radiación solar cerca de la superficie de la tierra así el incremento de la radiación absorbida produce un aumento en la temperatura del planeta (EPA, 2009).

En las Figuras 1.1 y 1.2 se muestra el cambio de la temperatura de la superficie del planeta desde el año 1884 al 2014, indicando el color azul las áreas más frías y el color rojo oscuro las más cálidas (NASA, 2015).

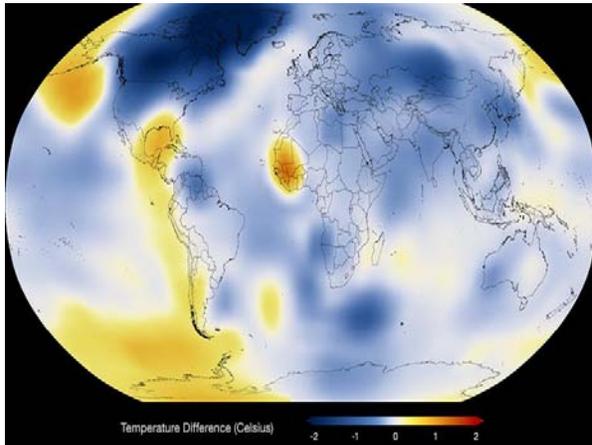


Figura 1.1. Temperatura global promedio en 1884, (NASA, 2015).

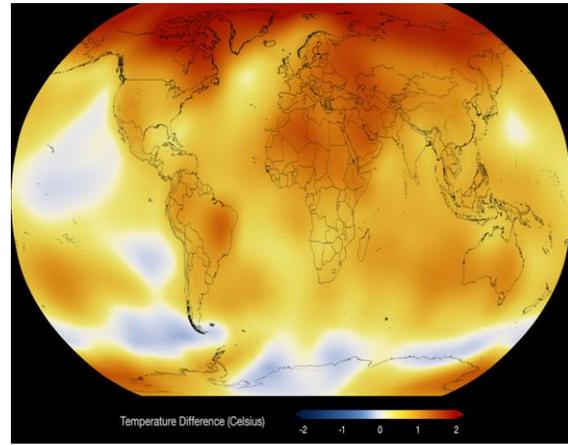


Figura 1.2. Temperatura global promedio en 2014, (NASA, 2015).

Hoy en día los valores de GEI muestran niveles más altos que los estimados en los últimos de años, lo cual ha provocado cambios en el balance de energía de la tierra, las ondas de calor, alteraciones en las precipitaciones y sequías, aumento en la temperatura, nivel y acidez del mar, disminución del hielo en el mar ártico, derretimiento de los glaciares, así como descenso en la cantidad, espesor y área de cobertura de nieve en zonas de clima frío (EPA, 2010).

Todos estos efectos debido a las emisiones de gases alteran la salud de la población limitan la calidad de agua para consumo humano u otros servicios, además de que generan fuertes gastos económicos por pérdidas de propiedades y suministro de servicios de salud a la población.

En el panorama actual se prevé que las emisiones de gases de efecto invernadero provenientes de combustibles fósiles y su impacto en el ambiente continúen durante el presente siglo; incluso se han realizado proyecciones futuras del mercado en donde las expectativas reportadas establecen que alrededor del 80% de consumo por hidrocarburos a nivel mundial se mantendrá con la emisión de 31 mil millones de toneladas métricas de CO₂ en 2010, 36 mil millones en 2020 y 45 mil millones de toneladas en 2040, dando un incremento del 46% (EIA, 2014).

En la Figura 1.3 se muestra la proyección presentada por *Energy Information Administration* de los Estados Unidos (EIA) para emisiones de CO₂ generadas por



abastecimiento de energía proveniente de fuentes de origen fósil para el periodo del 1990 a 2040 a nivel mundial.

En México, la principal fuente de emisiones de gases de efecto invernadero es la generación y consumo de energía por el sector transporte, manufactura e industria de la construcción. Por ejemplo, en el año 2012 el Inventario Nacional de Emisiones de Gases de Efecto Invernadero reportó una contribución del sector energético de 67.3% del total de GEI, equivalentes a 490.42 millones de toneladas de CO₂ (SENER, 2013).

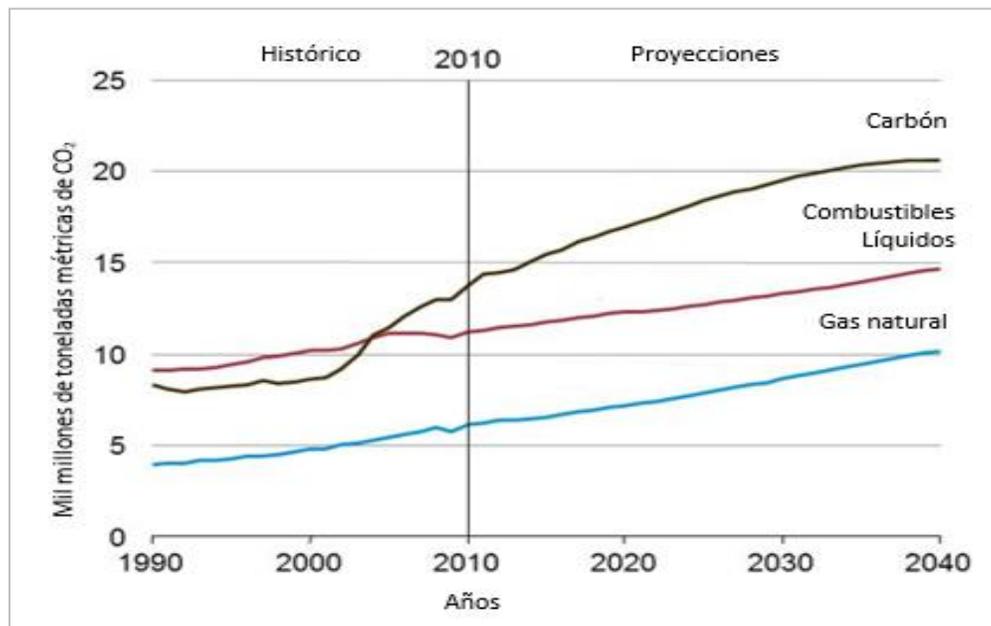


Figura 1.3. Emisiones de dióxido de carbono por tipo de fuente de energía en el periodo de 1990 a 2040 (EIA, 2014).

Para disminuir la cantidad de gases liberados, identificar y reducir la vulnerabilidad del cambio climático, el gobierno mexicano ha establecido un mandato legal en cual se deberá disminuir el 30% de emisiones con relación a la línea base del 2010 para el 2020 (SENER, 2013).

Debido al constante aumento de la población y la importancia en el desarrollo de sus actividades en la sociedad, es poco probable disminuir el consumo de energía para mitigar las emisiones de GEI, sin embargo, sí es posible utilizar recursos energéticos limpios que sustituyan estas fuentes no renovables, tal es el caso del hidrógeno.



1.1 Hipótesis

La cantidad de hidrógeno producida por degradación fotocatalítica heterogénea del ácido fórmico evaluado como agente de sacrificio, será igual o mayor utilizando óxidos de hierro y titanio como fotocatalizador con respecto a la obtenida por un fotocatalizador de referencia (Pt/TiO₂) sintetizado en laboratorio, bajo condiciones óptimas de reacción.

1.2 Objetivos

1.2.1 General

- ❖ Realizar la producción de hidrógeno a partir de ácido fórmico presente en agua mediante el proceso de fotocatálisis heterogénea utilizando un mineral natural de óxidos de hierro y titanio.

1.2.2 Particulares

- ❖ Evaluar el potencial del mineral natural que se ocupará en este estudio para la producción de hidrógeno con base en sus características fisicoquímicas y ópticas.
- ❖ Determinar la influencia de tres factores de reacción: concentración de contaminante, tiempo de irradiación UV y dosis de fotocatalizador, sobre la producción de hidrógeno a partir de un contaminante orgánico modelo como es el ácido fórmico y utilizando un diseño de experimentos factorial.
- ❖ Determinar la factibilidad técnica de la producción de hidrógeno a partir de ácido fórmico en agua utilizando un mineral de óxidos de hierro y titanio natural, por medio de un estudio comparativo de su actividad fotocatalítica respecto a la obtenida utilizando el fotocatalizador de referencia Pt/TiO₂ bajo las mejores condiciones de reacción.
- ❖ Estimar la factibilidad de los óxidos de hierro y titanio para la producción de hidrógeno utilizando como fuente de irradiación luz solar.
- ❖ Evaluar la influencia del tipo de irradiación para la producción de hidrógeno utilizando ácido fórmico y el fotocatalizador propuesto.



2. Marco teórico

2.1 Hidrógeno como vector energético

2.1.1 Generalidades del hidrógeno

El hidrógeno es un gas no metal incoloro, inodoro, altamente reactivo, no tóxico, 14 veces menos denso que el aire (Petrii, 2009) es parcialmente soluble en agua, aproximadamente 1.82 mL de H₂ se disuelven en 100 mL de agua a 20°C de temperatura y presión atmosférica, es decir su solubilidad es de 1.82% (Liu, Sun, & Ohta, 2015).

Una molécula de H₂ tiene una energía de disociación de sus átomos de 436 kJ/mol, cada átomo de hidrógeno tiene un electrón en el orbital 1s el cual cuando es extraído del átomo requiere 1310.9 kJg/átom, cuando se encuentra mezclado en cantidades estequiométricas con oxígeno en presencia de un catalizador, llama o chispa eléctrica, explota y es inflamable si se encuentra en mezclas de hidrógeno y aire de 4 a 75% (Petrii, 2009).

Debido a estas propiedades es posible utilizar la combustión del hidrógeno en lugar de otros combustibles, ya que esta reacción proporciona casi tres veces (33.59 kWh/Kg) la energía almacenada por el gas natural, butano o gasolina (Linares & Moratilla, 2007). En la Tabla 2.1 se muestran las propiedades de algunos tipos de combustibles actualmente utilizados, en la cual se puede observar que de los combustibles fósiles el gas natural tiene mayor energía almacenada (13.93 kWh/K).

Tabla 2.1. Energía almacenada por combustibles comúnmente utilizados (Linares & Moratilla, 2007).

	Energía almacenada			
	Densidad (Kg/m ³)	Volumen (kWh/m ³)	Volumen (kWh/ Nm ³)	Masa (kWh/kg)
Hidrógeno (l) (1 bar, 8°C)	70.71	2.375	3	33.59
Hidrógeno (g) (300 bar, 25°C)	20.55	690		
Hidrógeno (g) (700 bar, 25°C)	47.96	1.611		
Gas natural (l) (1 bar, 25°C)	0.65	9.1	10	13.93
Butano (l)	550	7.000	33	12.73
Gasolina (l)	750	9.270	-	12.36

Además de la capacidad de almacenar más energía que otros combustibles, el hidrógeno puede tener un ciclo de producción y aprovechamiento de energía de manera sustentable. Es decir, inicialmente una molécula de agua puede ser separada en sus átomos constituyentes de hidrógeno y oxígeno, el hidrógeno puede ser comprimido para su



almacenamiento a presión en tanques de acero, aluminio con revestimientos de carbono o mediante líquidos orgánicos utilizando una reacción de hidrogenación / deshidrogenación para reservar y extraer el hidrógeno del líquido orgánico portador (Linares & Moratilla, 2007). El hidrógeno almacenado puede ser transportado y distribuido a la fuente donde será aprovechado, en el caso de la generación de electricidad podría ser suministrado como fuente de alimentación a pilas de combustible (Al-Hallaj & Kiszynski, 2011).

En una pila de combustible el gas de alimentación entra en la celda hacia el ánodo que es el electrodo negativo y el gas oxidante entra en el cátodo que es electrodo positivo, como el material del que se encuentran fabricados los electrodos tienen una estructura porosa los gases pueden difundirse hacia el interior del sistema donde se localiza una solución electrolítica (conductora de iones) (Atkins & De Paula, 2006).

Las reacciones de reducción del cátodo, oxidación en el ánodo y la global, son las siguientes:



El potencial de la celda indica que la reacción en el sistema es exotérmica y, en consecuencia, el calor liberado se puede aprovechar para calentamiento o para realizar algún trabajo, por ejemplo para la generación de electricidad.

Por lo tanto, utilizar el hidrógeno del agua, almacenarlo, distribuirlo aprovecharlo en sistemas que generen electricidad y agua como producto hacen un ciclo cerrado de aprovechamiento de energía tal como se muestra en la Figura 2.1.

El aprovechamiento de energía a partir de agua mediante el hidrógeno es una tecnología que lejos de ser promisoría recientemente se ha convertido en una realidad, incluso algunos fabricantes de automóviles como Toyota, Mercedes Benz o Honda ya han desarrollado vehículos con celdas de combustible y se planea que en los últimos años se incremente su presencia en el mercado (HONDA, 2014; M.B., 2014; Toyota Global, 2015).

2.1.2 Procesos de producción de hidrógeno

El hidrógeno es un elemento muy abundante en la naturaleza, sin embargo, no se encuentra de manera aislada, por lo tanto, se requiere aplicar procesos para su obtención a partir de otras fuentes.



Figura 2.1. Ciclo de producción de hidrógeno mediante fotocatalisis heterogénea para aprovechamiento como energía eléctrica.

Desde que se obtuvo por primera vez de manera industrial mediante la electrólisis del agua en 1920 (EIA, 2006), el hidrógeno ha sido utilizado para procesos de alimentación, síntesis, etc. Actualmente una gran cantidad de tecnologías se encuentran disponibles y pueden clasificarse de acuerdo a la fuente de procedencia como procesos no renovables y renovables. Los procesos de hidrógeno no renovables son aquellos que utilizan energías primarias como gas natural, coque, residuos pesados de refinación, productos líquidos del petróleo, carbón o materiales nucleares, cuyas reservas se encuentran limitadas (Gandía, Arzamendi, & Diéguez, 2013).

A continuación, se presentan los principales procesos para la obtención de hidrógeno a partir de fuentes no renovables así como una breve descripción de los mismos.

- **Reformado con vapor:** Reacción de hidrocarburos ligeros (metano principalmente) con vapor de agua para producir hidrógeno y monóxido de carbono (Fleshman J., 2004). Se requiere de un pretratamiento de purificación y calentamiento (500-900°C) de la corriente de alimentación antes de entrar al reactor tubular que se encuentra empacado con un catalizador basado en níquel. En esta etapa del proceso, el gas de síntesis es producido y posteriormente es enfriado para entrar a un reactor en donde se convierte la fracción de monóxido de carbono con vapor en dióxido de carbono e hidrógeno. Finalmente, la corriente de salida es llevada a una unidad de purificación (Blasi, Fiorenza, Freda, & Calabrò, 2014).
- **Oxidación Parcial:** Proceso térmico o catalítico en el que los hidrocarburos son calentados en presencia de oxígeno en un reformador para producir hidrógeno y dióxido de carbono (Bičáková & Straka, 2012). Cuando la oxidación parcial es



térmica se requieren temperaturas de proceso de 1150 a 1315°C y cuando es catalítica la reacción involucrada puede realizarse a temperaturas de 590°C con catalizadores como membranas de cerámica con nanopartículas de rutenio depositadas (Chaubey, Sahu, James, & Maity, 2013).

- **Reformado autotérmico:** El gas natural es convertido en gas de síntesis (monóxido de carbono e hidrógeno) en un horno catalítico y después el monóxido de carbono reacciona en presencia de agua para formar dióxido de carbono e hidrógeno por una reacción catalítica. No necesita de suministro externo de energía debido a que el calor producido en la oxidación parcial cumple la demanda del reformado (Linares & Moratilla, 2007). El catalizador utilizado principalmente es a base de níquel ya que tiene un bajo costo y excelente actividad para el rompimiento de los enlaces de carbono (ZnO, MgO, ZrO₂, TiO₂ y Al₂O₃ son utilizados como soportes para preparar catalizadores de níquel soportados por el método de impregnación) (Chaubey et al., 2013).
- **Pirólisis:** Descomposición de carbón o biomasa mediante su rápido calentamiento en ausencia de oxígeno. Los productos de la pirólisis pueden ser gases condensables como CO, CO₂, H₂ y CH₄, líquidos y sólidos. Inicialmente, la descomposición ocurre mediante reacciones homogéneas en fase gas y parcialmente a través de reacciones heterogéneas de sólido-gas en donde las especies del gas condensable son fragmentadas en moléculas más pequeñas como CO y CO₂ (Basu, 2010).
- **Gasificación de carbón:** La gasificación consiste en la combustión de materias primas como carbón con una cantidad de oxígeno estequiométrico limitada entre 10 a 50% a una temperatura de 700 a 1500°C. La gasificación del carbón se puede integrar en un ciclo combinado, es decir, parte del gas obtenido del proceso de gasificación (CO₂ e H₂) después de pasar en una unidad de limpieza se somete a una reacción de desplazamiento y una separación de CO₂ e H₂, entonces el hidrógeno de alta pureza tiene una combustión en el ciclo combinado generando electricidad (Linares & Moratilla, 2007).
- **Electrólisis del agua:** Involucra el rompimiento de moléculas de agua en hidrógeno y oxígeno debido al paso de electricidad por dos electrodos resultando en reacciones químicas para los electrodos y la separación del material. La electrólisis puede ser considerada una tecnología renovable o no renovable según la procedencia de la fuente de energía eléctrica utilizada (Graf, Monnerie, Roeb, Schmitz, & Sattler, 2008).
- **Nuclear:** La energía nuclear se utiliza principalmente para la generación de electricidad mediante la fisión de átomos pesados; sin embargo, reactores nucleares pueden acoplarse a plantas de producción de hidrógeno que utilizan alta temperatura como electrólisis o ciclos termoquímicos reduciendo emisiones de



CO₂. Los reactores existentes que pueden utilizarse para la producción de hidrógeno por energía nuclear son refrigerados por gas a temperatura elevada, avanzado de gas, avanzado de alta temperatura o el modular de helio (Sharaf & Orhan, 2014).

Mediante el proceso de reformado de vapor con metano se satisface el 48% de la producción de hidrógeno, el 30% a partir del reformado de fracciones de petróleo y oxidación parcial, el 18% por gasificación de carbón y 4% por electrólisis del agua (Gandía et al., 2013). La razón de que sean altamente utilizados son sus grandes eficiencias y bajos costos de producción tal como se muestra en la Tabla 2.2. Sin embargo, se necesitan suministros de energía externa para que ocurran las reacciones de producción de hidrógeno con altas temperaturas de operación, purificación de las corrientes de alimentación para evitar subproductos no deseados, tratamientos térmicos previos, generación de residuos de difícil disposición (por ejemplo los procesos nucleares), sistemas complementarios para convertir CO a CO₂, además de procedimientos adicionales para la captura de gases. De hecho, se considera que la producción de hidrógeno utilizando fuentes de energía no renovables convencionales tiene una emisión de 2.5 a 5 toneladas de CO₂ por tonelada de hidrógeno producido (Blasi et al., 2014) tomando en cuenta que el alrededor del 95% de la demanda mundial de hidrógeno, 50 millones de toneladas de H₂ por año (US Department of Energy, 2013), se satisface mediante estos procesos, es de gran importancia la evaluación técnica y económica de nuevas tecnologías capaces de cumplir con las funciones que han estado realizando los procesos de producción a partir de fuentes fósiles sin comprometer los recursos naturales de generaciones futuras.

Una alternativa para los procesos no renovables de producción de hidrógeno se basa en el uso de fuentes de energía que pueden regenerarse naturalmente; estos procesos son considerados renovables y dentro del total de tecnologías disponibles destacan los descritos a continuación:

- **Biológicos** (Fotobiológico, microorganismos fermentativos): En estos procesos el hidrógeno es producido por fuentes renovables como microorganismos fotobiológicos o fotosintéticos utilizando materiales no tóxicos y ricos en carbohidratos.
- **Microorganismos fermentativos**: Los procesos microbiológicos fermentativos pueden ser clasificados en fotofermentativos y de fermentación oscura. En el proceso microbiológico fotofermentativo el sustrato orgánico es oxidado en condiciones anaerobias en presencia de luz y dando como productos hidrógeno y dióxido de carbono. Por otra parte, en la producción de hidrógeno mediante fermentación oscura el proceso se lleva a cabo en condiciones anaerobias y



ausencia de luz, así mismo se relaciona con la etapa acidogénica del proceso de digestión anaerobia (Antonopoulou, Ntaikou, Stamatelatou, & Lyberatos, 2011).

- **Biofotólisis:** Proceso mediante el cual algas y cianobacterias pueden usar la reacción de separación de agua para producir hidrógeno molecular. La biofotólisis puede ser directa cuando los electrones generados del agua en la fotosíntesis son transferidos a la enzima productora de hidrógeno. En el caso de la biofotólisis indirecta del agua, el proceso se realiza en dos etapas: la primera es la fotosíntesis de carbohidratos y la segunda la fermentación oscura de carbohidratos endógenos (Antonopoulou et al., 2011).
- **Gasificación de Biomasa:** El principio de la gasificación de la biomasa es el mismo que el realizado mediante carbón en donde se convierte el material sólido en gases que pueden ser aprovechados. Los principales productos de reacción del proceso son: CO, H₂, CH₄, CO₂, N₂, también es posible obtener H₂S, COS, CS₂ así como otros compuestos orgánicos a nivel traza y partículas de materiales minerales, aerosoles, etc. (Neubauer, 2013).
- **Electrólisis:** Se basa en el movimiento de electrones soportados por un circuito externo. En este proceso se utilizan electrolizadores alcalinos, membranas poliméricas o sólidos óxidos. Para incrementar la densidad de corriente de las reacciones de electrólisis se hace uso de catalizadores de platino en la superficie de los electrodos. La electrólisis como se mencionó anteriormente puede ser considerada una tecnología limpia cuando la fuente de energía externa es renovable (Chaubey et al., 2013).
- **Fotoelectrólisis:** En este proceso el fotocatalizador heterogéneo se aplica a electrodos de manera que la energía fotónica y energía eléctrica se transforman en energía química. En este proceso se sumerge un material semiconductor en una solución electrolítica la cual es irradiada con energía solar, debido a la capacidad del semiconductor de absorber la energía solar se genera el par electrón-hueco; mientras, el flujo de electrones desde el ánodo al cátodo generan una corriente eléctrica promoviendo la descomposición del agua en hidrógeno y oxígeno (Bičáková & Straka, 2012; Dincer & Acar, 2015).
- **Fotocatálisis:** La energía fotónica es convertida en energía química mediante irradiación de luz a un material semiconductor y así obtener un par electrón-hueco que se utiliza en la disociación del agua (Dincer & Acar, 2015).
- **Otros** (Termoquímica, gasificación, pirolisis, proceso Kvaerner, a partir de alcoholes).

La principal ventaja de utilizar las tecnologías anteriores es que se minimiza la cantidad de CO₂ como producto de la obtención de hidrógeno. La disminución se debe a que las fuentes de energía fundamentales pueden ser agua o residuos orgánicos empleando suministros de energía fotónica, eólica, bioquímica, o como en el caso de la fermentación



oscura, la producción de hidrógeno que puede realizarse a lo largo de todo el día sin dependencia de energía y los gases producidos pueden ser utilizados para la generación de energía eléctrica limpia.

No obstante, a pesar de los beneficios que podrían aportar los procesos de producción de hidrógeno mediante energías renovables, en algunos casos éstas tecnologías también tienen desventajas ya que dependen de la disposición del clima en el lugar que serán implantadas provocando dificultades operacionales. También pueden presentar problemas en el transporte del vector energético, si la composición de la materia prima es variable, entonces es probable que la producción de hidrógeno lo haga también. Dichas tecnologías aún se encuentran en etapa de investigación o en pequeña escala. Por otra parte, el oxígeno también puede influir en la eficiencia de ciertos procesos como los fermentativos, biofotólisis o fotocátalisis. En el proceso de gasificación, la biomasa requiere de altas temperaturas (800-1400°C) para que la reacción entre el agente gasificante y la biomasa se lleve a cabo, etc. Todas estas limitaciones tienen incidencia directa en la eficiencia de los procesos y por lo tanto en los costos de producción. En la Tabla 2.2 se muestra la eficiencia y costos de los procesos tecnológicos de producción de hidrógeno arriba descritos.

El método más barato para la producción de hidrógeno es el reformado de metano con vapor seguido de la oxidación parcial de hidrocarburos, gasificación de carbón o biomasa. Sin embargo, debe tomarse en cuenta que todos aquellos procesos no renovables y renovables que generan gases de efecto invernadero tienen un impacto económico negativo que puede verse reflejado por impuestos de emisiones de GEI, un impacto social debido a las afectaciones a la salud de la población, al igual que un impacto ambiental que pudiese ser irreversible.

Bajo esta situación las tecnologías disponibles resultan ser limitadas y con costos de producción más elevados que los convencionales por lo que es necesario mitigar las deficiencias de estos sistemas para que sean capaces de competir económicamente con los procesos ya establecidos

Hasta este punto, se puede concluir que para que el hidrógeno sea considerado como fuente de energía limpia no es recomendable utilizar tecnologías a base de hidrocarburos para su producción, ya que generan emisiones de gases de efecto invernadero (Summers & Hocevar, 2008). Por lo tanto, las opciones se limitan a las fuentes renovables; no obstante también presentan grandes inconvenientes como la dependencia de condiciones climatológicas, altos costos o grandes tiempos de reacción (Lemus & Martínez Duart, 2010; Linares & Moratilla, 2007).

Para resolver esta situación se puede utilizar la fotocátalisis heterogénea como alternativa para producir hidrógeno como fuente de energía renovable ya que no requiere de



consumo eléctrico debido a que puede utilizar materiales fotoactivos en la luz solar (Lemus & Martínez Duart, 2010), las reacciones del proceso ocurren a temperatura ambiente sin sobrepresión, la oxidación de sustancias a CO₂ es casi completa por lo que la cantidad gases de efecto invernadero es mínima, y bajo ciertas condiciones es capaz de generar hidrógeno a partir de efluentes de otras industrias consideradas como contaminantes.



Tabla 2.2. Principales procesos de obtención de hidrógeno.

Procesos tecnológicos de producción de hidrógeno	Fuente de energía	Eficiencia (%)	Costos de producción (\$/kWh)	Referencias
Reformado con vapor	Combustibles fósiles	70-85	0.025 0.024 0.020-0.040 0.043 0.076	(Bičáková & Straka, 2012) (Lemus & Martínez Duart, 2010)) (Al-Hallaj & Kiszynski, 2011) (Summers & Hocevar, 2008) (Linares & Moratilla, 2007)
Oxidación Parcial	Combustibles fósiles	60-75 70	0.030-0.050 0.042	(Bičáková & Straka, 2012) (Linares & Moratilla, 2007) (Aguer & Miranda, 2012) (Parthasarathy & Narayanan, 2014)
Reformado autotérmico	Combustibles fósiles	60-75	0.057	(Bičáková & Straka, 2012) (Parthasarathy & Narayanan, 2014)
Pirólisis	Combustibles fósiles	50	0.032-0.055	(Bičáková & Straka, 2012)
Gasificación de carbón	Carbón	63	0.027 0.027 0.050 0.012	(Parthasarathy & Narayanan, 2014) (Dincer et. al, 2014) (Summers & Hocevar, 2008) (Linares & Moratilla, 2007)
Electrólisis del agua	Agua Eólica Fotónica Nuclear	50-70 80	0.081 0.167-0.203 0.194 0.110-0.161 0.047-0.090	(Graf et al., 2008) (Dincer et. al, 2014) (Gandía et al., 2013) (Lemus & Martínez Duart, 2010))
Fotofermentación Fermentación oscura	Bioquímica	-	0.110 0.560	(Antonopoulou et al., 2011)
Biofotólisis	Fotónica, bioquímica	-	0.110 0.035 y 0.071	(Antonopoulou et al., 2011) (Bičáková & Straka, 2012)
Gasificación de Biomasa	Biomasa	40-50	0.035-0.050 0.063 0.036-0.072	(Bičáková & Straka, 2012) (Lemus & Martínez Duart, 2010) (Parthasarathy & Narayanan, 2014)
Fotoelectrólisis	Fotónica y eléctrica	12.4	-	(Bičáková & Straka, 2012)
Fotocatálisis	Fotónica	-	0.08-0.11	(Lemus & Martínez Duart, 2010)



2.2 Fotocatálisis heterogénea

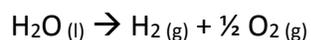
2.2.1 Descripción general de la fotocatalisis heterogénea

La fotocatalisis, de acuerdo con la definición IUPAC (Unión Internacional de Química Pura y Aplicada, por sus siglas en inglés), es el cambio en la velocidad de una reacción química o su iniciación bajo la acción de radiación ultravioleta, visible o infrarroja en presencia de una sustancia (el fotocatalizador) que absorbe la luz y participa en la transformación química de los reactivos (Braslavsky, 2007), es decir es un proceso en el cual un material semiconductor al ser irradiado con energía igual o mayor a la de su banda prohibida o “Energy gap” (E_g) genera un par electrón-hueco e^- / h^+ .

El mecanismo de la generación del par electrón-hueco inicia cuando los fotones irradiados proporcionan la energía necesaria para que los electrones (e^-) de la banda de valencia (BV) en el semiconductor presenten un salto entre niveles energéticos hacia la banda de conducción (BC) creando un hueco (h^+) donde originalmente se encontraba el electrón. Los huecos fotogenerados en la banda de valencia pueden difundirse hacia la superficie del semiconductor para reaccionar con moléculas adsorbidas de reactivo y así formar radicales capaces de oxidar moléculas orgánicas (fotooxidación), por otra parte los electrones en la banda de conducción pueden participar en reacciones de reducción (fotoreducción) (Nakata & Fujishima, 2012).

2.2.2 Mecanismo de obtención de hidrógeno mediante fotocatalisis heterogénea

El agua se puede descomponer en hidrógeno y oxígeno de acuerdo a la siguiente reacción: (4)



En donde el cambio de la energía libre de Gibbs se puede calcular mediante la Ec. 1. Aquí ΔH (T) es el cambio de entalpia que representa la cantidad de energía que la reacción intercambia con los alrededores y ΔS (T) el cambio de entropía o energía no disponible del sistema. ΔH (T) y ΔS (T) en condiciones estándar (25°C y 1 atm) tienen valores de 285.83 kJ/mol y 163.09 J/mol K respectivamente, los cuales al ser sustituidos en la Ec. 1 proporciona un ΔG (T) de 237.22 kJ/mol (Millet & Grigoriev, 2013).

Ec. (1)

$$\Delta G (T) = \Delta H (T) - T\Delta S (T)$$

$$\Delta G (T) = 285.83 \text{ kJ/mol} - (298 \text{ K}) (0.163 \text{ kJ/mol K}) = 237.22 \text{ kJ/mol}$$

Dado que el cambio de energía libre es positivo se considera que la reacción de la separación de la molécula del agua no es espontánea y requiere de un suministro de

energía mínimo para que proceda. Cuando dicho suministro se realiza con energía fotónica se necesitan 2.46 eV^1 por molécula, es decir, fotones con longitudes de onda de 1000 nm; sin embargo, el agua no puede absorber directamente la energía solar por lo que necesita del semiconductor para que se realice la reacción de separación del agua de manera indirecta con la generación del par electrón hueco e^- / h^+ , tal como se describe a continuación.

Inicialmente el semiconductor que se encuentra en contacto con moléculas de agua es irradiado con fotones de energía igual o superior a la energía de banda para generar el par electrón-hueco e^- / h^+ . Posteriormente, los huecos fotogenerados en la banda de valencia reaccionan con moléculas de agua para formar iones hidronio y oxígeno de acuerdo a la reacción 5:



mientras que los electrones en la banda de conducción interaccionan con los iones hidronio generando átomos de hidrógeno según la reacción 6 (Figura 2.2) (Navarro *et al.*, 2013).

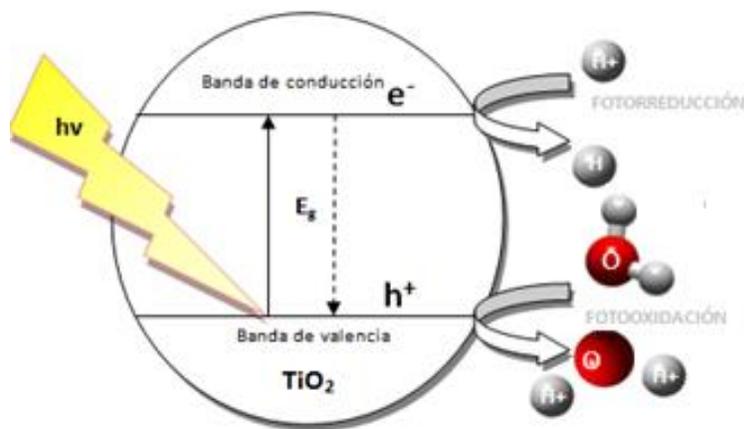
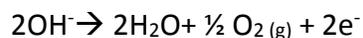


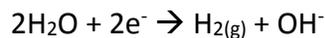
Figura 2.2. Esquema general del proceso de la formación del par electrón hueco mediante fotocatalisis heterogénea para producir hidrógeno con TiO_2 .

Las reacciones 7 y 8 están planteadas en un medio ácido, sin embargo, cuando en la disolución se presenta una mayor cantidad de grupos OH^- , las reacciones que toman lugar son las siguientes (Millet & Grigoriev, 2013):

¹Energía equivalente a $\Delta G(T) = 237.22 \text{ kJ/mol}$ [considerando que $1 \text{ eV} \sim 96 \text{ kJ/mol}$, (Sharpe, 1993)], puesto que la reacción global de disociación del agua implica 2 electrones, la energía promedio de la transferencia de un sólo electrón es 119 kJ/mol o 1.23 eV (Kaneko, 2003)



(7)



(8)

En ambos casos la energía necesaria para la disociación del agua en hidrógeno y oxígeno es de 1.23 eV sin importar las condiciones de pH del agua (Millet & Grigoriev, 2013).

2.3 Principales parámetros de influencia del proceso fotocatalítico

Los factores que afectan el proceso de fotocátalisis para la producción de hidrógeno pueden ser agrupados según su relación con la disolución acuosa, sistema de irradiación de luz o material semiconductor. A continuación se muestra un listado de cada uno de estos factores:

Disolución

- * Naturaleza de la disolución: agentes de sacrificio
- * pH
- * Concentración de oxígeno

Sistema de irradiación de luz

- * Naturaleza de la fuente de irradiación
- * Flujo de fotones

Fotocatalizador

- Tipo de fotocatalizador
- Dosis de fotocatalizador en la reacción fotocatalítica

Una descripción detallada de cada factor y sus efectos será abordada en los siguientes subtemas.

2.3.1 Efecto de la naturaleza de la disolución, pH y concentración de hidrógeno

Después de la generación del par electrón hueco, además de la fotooxidación y fotoreducción pueden ocurrir una serie de reacciones que afectan el proceso fotocatalítico de producción de hidrógeno a partir del agua. Fujishima *et al.* (2008) mencionan que los electrones y huecos pueden ser atrapados en el seno del material/superficie y recombinarse emitiendo calor en el proceso, o productos generados en la reacción fotocatalítica pueden reaccionar con especies adsorbidas en la superficie del semiconductor para formar nuevamente el compuesto original tal como se muestra en la Figura 2.3.

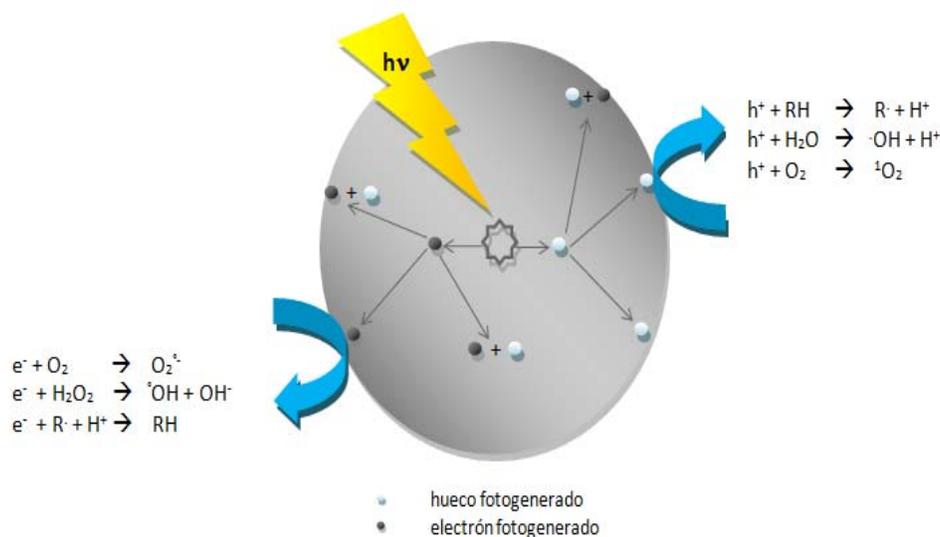


Figura 2.3. Procesos que ocurren en la partícula de semiconductor después de irradiación (Fujishima, Zhang, & Tryk, 2008).

La recombinación de cargas en un semiconductor se lleva a cabo en muy poco tiempo y, de igual manera que las reacciones de reversibilidad, no es favorable para el proceso de fotocatalisis (Fujishima et al., 2008). Sin embargo, ambas reacciones pueden minimizarse cuando se tienen especies adsorbidas en la superficie del semiconductor que puedan reaccionar con los electrones (e^-) en la banda de conducción y huecos (h^+) en la banda de valencia (Nakata & Fujishima, 2012).

Estas especies capaces de interactuar con los portadores de carga se denominan como agentes de sacrificio (Puangpetch *et al.*, 2011).

2.3.1.1 Uso de contaminantes orgánicos como agentes de sacrificio: ácido fórmico

Se ha reportado que contaminantes en agua pueden ser utilizados como agentes de sacrificio y así favorecer la producción de hidrógeno mediante fotocatalisis heterogénea. Algunos de estos contaminantes son:

- Cianuro CN^- (S. G. Lee, Lee, & Lee, 2001)
- Compuestos aromáticos (Kim, Monllor-Satoca, & Choi, 2012; H. Lee, Kim, Lee, & Lee, 2010)
- Colorantes (Simamora et al., 2012)
- Alcoholes (Li, Wang, Liu, Duan, & Hu, 2015)
- Ácidos orgánicos (Lanese et al., 2013)

Los compuestos aromáticos son contaminantes prioritarios en fuentes hídricas como el agua potable debido a sus efectos cancerígenos, por lo tanto necesitan de un tratamiento



(Montañez, Mangianiello, Mendoza, Vega, & Mora, 2009). En la búsqueda de mejores procesos de remediación de agua contaminada por compuestos aromáticos se ha encontrado que éstos pueden favorecer la producción de hidrógeno cuando se utilizan como donadores de electrones en la fotocatalisis heterogénea. Por ejemplo, el 4-nitrofenol en agua se disocia en aniones nitrofenóxido los cuales pueden reaccionar con los huecos fotogenerados para posteriormente ser atacados por iones hidróxido en la superficie de semiconductores como el TiO_2 y dar lugar a productos oxigenados (H. Lee et al., 2010).

Además de los compuestos aromáticos, el cianuro también puede encontrarse en fuentes de agua ocasionando problemas en el sistema nervioso o de tiroides cuando su exposición es prolongada (EPA, 2014). H. Lee *et al.* (2001) mencionan que la presencia en agua del ion cianuro favorece la producción de hidrógeno a partir de la fotocatalisis del agua ya que tiene la capacidad de atrapar los huecos (h^+) en la superficie del semiconductor para formar iones cianuro, los cuales a su vez podrían reaccionar con grupos hidroxilo para formar OCN^- y agua.

Otros tipos de contaminantes, como colorantes en efluentes de la industria textil han reportado simultánea producción de hidrógeno y degradación del compuesto orgánico. Sin embargo, no se encuentra bien establecido el mecanismo de este proceso, tal es el caso del azul de metileno en agua salada (Simamora et al., 2012).

Alcoholes y ácidos carboxílicos también pueden ser sustancias potencialmente contaminantes en efluentes industriales, ya que son principalmente utilizados para el aislamiento o purificación de productos finales así como disolventes acuosos, medios de reacción y extracción.

Los alcoholes como metanol, etanol, 2-propanol, glicerol o etilenglicol pueden ser oxidados por huecos (h^+) fotogenerados o radicales $\cdot\text{OH}$ mediante luz con un fotocatalizador de Pt/TiO_2 para producir formaldehído, acetaldehído o acetona mientras que los electrones fotoexcitados reducen el agua para formar H_2 (Li et al., 2015). En el caso de los ácidos carboxílicos en agua, con irradiación y un material fotocatalítico se puede producir hidrógeno, metano, dióxido de carbono y el correspondiente alqueno al ácido carboxílico (Jing, Tang, Xing, & Guo, 2011; Lanese et al., 2013; H. Lee et al., 2010).

Algunos autores mencionan que, para determinar cuál de los contaminantes analizados tiene una mejor capacidad de interaccionar con los huecos fotogenerados, es necesario tomar en cuenta la estructura molecular, propiedades químicas y concentración de los agentes de sacrificio (Alkaim, Kandiel, Hussein, Dillert, & Bahnemann, 2013; Puangpetch, Chavadej, & Sreethawong, 2011; Sreethawong & Yoshikawa, 2012).



Para determinar la influencia de la estructura molecular, Puangpetch et al. (2011) evaluaron varios agentes de sacrificio para la producción de hidrógeno y concluyeron que la relación de eficiencia para producción de hidrógeno por disociación fotocatalítica del agua fue la siguiente: ácido propanoico < agua pura < metanol < ácido acético < ácido fórmico. En una investigación similar a la anterior Jing et al. (2011) mencionan que la mejor fotoactividad obtenida para la producción de hidrógeno utilizando compuestos orgánicos como agentes de sacrificio es debida al ácido fórmico.

Con base en la información anterior, se realizó un análisis de los trabajos de investigación publicados en el periodo de 2009 a 2014 y que utilizaron fotocatalisis para la producción de hidrógeno (Figura 2.4). A partir de dicho análisis se identificó que el ácido fórmico es uno de los compuestos en solución acuosa que han presentado la mejor actividad fotocatalítica para la producción de hidrógeno, lo cual coincide con lo reportado por Puangpetch et al. (2011) y Jing et al. (2011).

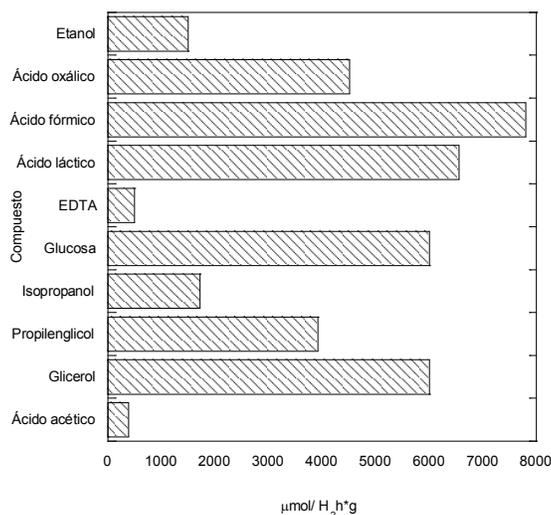


Figura 2.4 Contaminantes orgánicos utilizados para la producción de hidrógeno mediante fotocatalisis heterogénea.

Por lo anterior, se seleccionó al ácido fórmico como contaminante en agua para la producción de hidrógeno por fotocatalisis heterogénea en el presente trabajo. A continuación, se describen las propiedades químicas y físicas de este ácido orgánico.

Generalidades del ácido fórmico

El ácido fórmico es un ácido carboxílico cuyo nombre deriva del latín: *formica* que significa hormiga debido a que causa el ardor que podría provocar la mordedura de éste insecto, su estructura contiene un grupo carboxilo unido a un hidrógeno (Figura 2.5) y es una molécula polar miscible en agua que puede formar puentes de hidrógeno entre sí o con moléculas presentes en el medio. Las longitudes del carbono unido a los oxígenos



mediante un doble enlace y un enlace simple son 1.23 Å y 1.23 Å respectivamente (Morrison & Boyd, 2001).

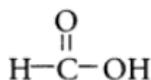


Figura 2.5. Estructura química del ácido fórmico (Manahan, 2003).

Dentro de las características del ácido fórmico se encuentran su ausencia de color y su olor penetrante (Paxon, 2014). En la Tabla 2.3 se muestran sus propiedades físicas y químicas más importantes.

Tabla 2.3. Propiedades fisicoquímicas del ácido fórmico (J. Zeitsch, 2000).

Propiedad	Unidad	Valor típico
Peso molecular	g/mol	46.026
Punto de ebullición	mmHg	100.7°C
Punto de congelación	°C	8.4
Gravedad específica	-	1.22647
Índice de reflexión	-	1.37317
Índice de polaridad	-	0.728
ΔH_f^0 (líquido)	KJ/mol	409.20
ΔH_f^0 (g)	KJ/mol	-362.63
Viscosidad	cP	1.804
Constante de disociación	%	22.6

La obtención de ácido fórmico se puede llevar a cabo por oxidación del metanol a formaldehído, por hidrólisis de cloroformo con potasa alcohólica, a través de hidróxido de sodio en polvo y monóxido de carbono a 6-8 atm y 120-130°C (390-400 K) o como producto secundario en la preparación del pentaeritritol.

Sus usos son principalmente en la curtiduría para la remoción de cal, conservación de frutas, síntesis de esteres, secado y terminado de textiles, papel, etc. (Montgomery, 2007; Paxon, 2014). Expectativas del mercado de ácido fórmico indican que hacia el 2018 se presentará un incremento del 3.7% en el consumo promedio anual de este ácido debido a un aumento en la demanda de países de Asia, América central, América del sur y África ocasionado por una mejora en los estándares de vida de la población (IHS, 2013).

Presencia en el ambiente

En el ambiente el ácido fórmico puede estar presente por emisiones de la vegetación, combustión de carbón, desechos o biomasa y debido a fuentes antropogénicas (Wang, Shiraishi, & Nakano, 2002). Los contenidos y contribución de carbono orgánico disuelto debido a fuentes naturales en la atmósfera se encuentran en el rango de 1-100 mmol/L



para exudación de plantas, degradación de materia orgánica en lagos y estanques 0.2-6.2 mmol/L, fotólisis de bacterias reductoras de azufre en agua de mar 58 mg/L y por transporte de ácido láctico largas distancias en ecosistemas glaciales <10 ng/g. Adicionalmente, se conoce que el ácido fórmico contribuye a la acidez de la lluvia debido a reacciones fotoquímicas de formaldehído con radicales libres (HO⁻, HO₂^{*}). Las concentraciones de ácido fórmico que han sido reportadas en precipitaciones pluviales oscilan entre 1.5 a 30 y 1.5 a 20 mol/L (Xiao & Wu, 2014).

Por otra parte, las fuentes antropogénicas de emisión de ácido fórmico son las actividades cotidianas de la población y algunos procesos industriales. Cuando el ácido fórmico se convierte en un producto no deseado pierde su valor comercial y puede ser liberado al ambiente. Por ejemplo, el programa de inventario de emisiones tóxicas (TRI) de la EPA reportó en el año 2013 que 573 917 libras (269.32 TON) de ácido fórmico fueron descargadas en aguas superficiales; las cuales incluyen arroyos, ríos, lagos, océanos y otros cuerpos de agua, además de tuberías de flujo de salida de procesos industriales o escorrentía de 100 principales empresas de los Estados Unidos. Estos valores superaron las 15.29 TON de emisiones fugitivas y 137.86 TON por fuente de emisión al aire. Disposiciones en sitio como la inyección subterránea clase I que involucra la agregación de fluidos en incorporaciones profundas por debajo de suministros de agua potable reportaron valores de 6 663.60 TON de ácido fórmico (EPA, 2013), algunos otros valores por tipo de emisión de ácido fórmico se muestran en la Tabla 2.4.

Tabla 2.4. Emisiones de ácido fórmico al ambiente en los Estados Unidos durante el año 2013 (EPA, 2013).

Tipo de emisión de ácido fórmico	Lb	TON
Inyección subterránea	14 808 008.74	6 663.60
Vertederos	45 567.86	20.51
Descargas aguas superficiales	583 154.51	262.42
Rellenos sanitarios en el sitio	1 285.20	0.58
Emisiones atmosféricas fugitivas	33 987.70	15.29
Emisiones al aire por fuente	306 358.60	137.86
Otras disposiciones fuera del sitio	53 893.78	24.25
TOTAL	15 832 256.40	7 124.52

La principal contribución industrial de las descargas de ácido fórmico a cuerpos de agua es debido al sector de productos químicos y productos derivados con un 57% seguida del sector de pulpa y papel con un 43% tal como se muestra en la Figura 2.6.

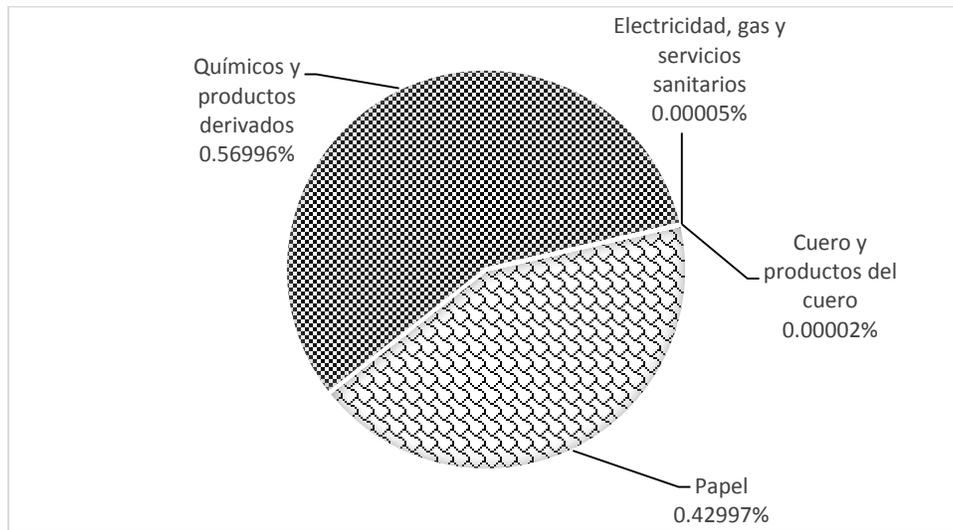


Figura 2.6 Emisiones de ácido fórmico al agua por sector industrial (EPA, 2013).

Un ejemplo de las características de los efluentes de la industria química se muestra en la Tabla 2.5. El efluente caracterizado proviene de una industria cuya producción son las resinas amino plásticas que son resinas que se emplean para producir chapas, laminados de vidrio, recubrimientos eléctricos o de pisos laminados (Eiroa, Vilar, Kennes, & Veiga, 2006).

Tabla 2.5. Características de agua residual industrial de la producción de resinas amino plásticas (Eiroa et al., 2006).

Parámetro	Rango (mg/L)	Promedio (mg/L)
Formaldehído	2087-2200	2144.4
Ácido fórmico	1384.6-1513.9	1436.2
Metanol	240.0-264.1	249.4
Fenol	0.9-2.0	1.6
COT	1423.0-1599.5	1552.6
TKN	467.8-492.3	477.8
N-NH ₄ ⁺	11.3-19.2	14.9
N-NO ₃ ⁻	0.4-1.1	0.6
pH	6.3-7.0	6.7

La industria del papel consume alrededor de 15-60 m³ de agua para producir una tonelada de papel, según sea el proceso de producción se generan aguas residuales con diferentes cantidades de carbono orgánico total y disuelto (2-3 g/L) (Thompson, Swain, Kay, & Forster, 2001). Las especies responsables de estas cantidades de COT y COD generalmente son carbohidratos, lignanos, lignina y compuestos de bajo peso molecular como ácidos acético, fórmico u oxálico (Ristolainen & Alen, 1998). Debido a las regulaciones establecidas las empresas dedicadas a la fabricación de papel tratan sus efluentes con un tren de tratamiento de sedimentación (remoción de 80-90% de SS), tratamiento biológico (50-92% COD) y debido a que a la salida del tratamiento secundario aún es posible que el efluente cuente con materia orgánica biorefractoria se necesita de un tratamiento



terciario (Thompson et al., 2001). Cuando se utilizan POA como la ozonación como tratamiento terciario se tiene el inconveniente de que compuestos como el ácido fórmico, acético u oxálico son resistentes a la mineralización (Fontanier, Farines, Albet, Baig, & Molinier, 2006).

Además de los efluentes de las industrias anteriormente mencionadas, el ácido fórmico también puede encontrarse en las aguas residuales de los procesos de producción de síntesis de ácidos grasos, manufactura de ácido fórmico, ácido acético, oxidación de p-xileno o ciclohexano, en un rango de composición del efluente de 0.5 a 10% (Ranade & Bhandari, 2014).

Toxicología e impacto ambiental

El ácido fórmico es un ácido fuerte puede afectar órganos como ojos, ocasionar quemaduras en la piel, generar ampollas o dermatitis (OSHA, 2006). La ingestión de éste ácido carboxílico en grandes dosis puede producir dificultades respiratorias, colapso circulatorio, náusea, vómitos, dificultad para tragar, pérdida del conocimiento, acidosis, hemólisis, alteraciones de coagulación, trastornos de la función del hígado, reducción de la presión arterial. También se pueden dar casos de insuficiencia renal aguda e inflamación de los pulmones e incluso la muerte (Lleslvuori, 2014). Después de la absorción en caso de no ser mortal, el ácido es metabolizado y excretado en la orina. El tiempo de vida media de la sustancia es de 2.5 horas para humanos (MAK, 2012).

El ácido fórmico es un metabolito del metanol, formaldehído y formiato de metilo (OSHA, 2006) por lo que datos de toxicidad han sido reportados para cultivos celulares, así como para animales después de la exposición de metanol, pero los resultados no han sido evaluados considerando las causas del metabolismo del metanol a ácido fórmico (Lleslvuori, 2014).

La toxicidad aguda y de corto plazo de este ácido carboxílico se ha evaluado en animales como conejos, ratas, ratones, etc. Por ejemplo, ratas consumiendo una dieta de 0.5-1.0% de ácido fórmico durante 6 semanas presentaron alteraciones en el tamaño de sus órganos y el peso total de su cuerpo en comparación a cuando iniciaron el experimento. Los siguientes valores de LD₅₀ o dosis letal media cuando se suministra ácido fórmico para animales han sido reportados (J. Zeitsch, 2000):

LD ₅₀ (oral) para una rata	-----1830 mg/kg
LD ₅₀ (oral) para un ratón	-----1076mg/kg
LC ₅₀ en aire (1 hora por inhalación) para una rata	----- 7.4 g/m ³



Otras alteraciones como la somnolencia, depresión y alteraciones en el comportamiento se han reportado en ratas cuando se suministraron 1500 mg/m³ de ácido fórmico (NIH, 2015)

Normatividad

Las normas de administración de seguridad y salud ocupacional de los Estados Unidos establecen un límite permisible de exposición para el ácido fórmico de 8 horas de tiempo promedio ponderado: 5 ppm (9 mg/m³) (OSHA, 2006).

En cuanto a la legislación ambiental de México, la NOM-052-SEMARNAT-2005 clasifica al ácido fórmico como residuo corrosivo y tóxico. Las normas relacionadas a la descarga de agua residual no presentan valores puntuales de descargas de este ácido.

La clasificación de riesgo es de clase 8, líquido corrosivo y cuenta con número de naciones unidas de UN 3412 con mínimo de 5% y un máximo de 10%, en masa, de ácido y para con más de 85%, en masa, de ácido UN 1779 (SCT, 2011).

Procesos de tratamiento utilizados

Algunos procesos que han sido evaluados para el tratamiento de ácido fórmico en agua y que implican la degradación o separación del compuesto orgánico son ósmosis inversa (Ragaini *et al.*, 2004), irradiación ultrasónica (Gogate *et al.*, 2003), ozonación, fotocátalisis y ozono fotocátalisis (Wang *et al.*, 2002; Parrino *et al.*, 2014), Fenton, Foto Fenton (Farias *et al.*, 2009) o sono Fenton (Grcic *et al.*, 2010).

Dentro de los procesos fisicoquímicos y de oxidación avanzada para el tratamiento de agua con contenidos de ácido fórmico, la fotocátalisis heterogénea tiene la ventaja de la producción de hidrógeno a partir de la transformación de energía fotónica en energía química (Loges *et al.*, 2010). La generación selectiva de hidrógeno a través de ácido fórmico puede ocurrir mediante reacciones deshidratación/descarboxilación y de deshidrogenación /descarboxilación, siendo ésta última preferible debido a que la producción de monóxido de carbono es indeseable por su capacidad de envenenar el fotocatalizador (Fellay, 2009; Yasaka, 2010).



A diferencia del metanol, glucosa y trietanolamina que involucran intermediarios, la producción de H₂ con ácido fórmico puede ocurrir en un sólo paso. Se ha reportado que la evolución fotocatalítica del ácido fórmico en solución procede según las reacciones siguientes, sin importar que tipo de fotocatalizador sea utilizado (Zhang *et al.*, 2013):



El ácido fórmico HCOOH se disocia como HCOO⁻ e H⁺ en la superficie del fotocatalizador, al formarse el par electrón-hueco (e⁻/h⁺), las especies de HCOO⁻ reaccionan con los huecos para formar CO₂.



Los huecos también pueden reaccionar con los grupos hidroxilo para formar radicales [•]OH que pueden oxidar especies de HCOO⁻ y producir [•]COO⁻. Así, las especies formadas se encuentran disponibles para generar moléculas de H₂.



Este mecanismo resulta ser una aproximación basada en los resultados y literatura previa, sin embargo podría ser mucho más complejo que el explicado (Zhang *et al.*, 2013).

2.3.1.2 Concentración del agente de sacrificio

La concentración del agente de sacrificio tiene influencia en la producción de hidrógeno debido a que las especies orgánicas adsorbidas en la superficie del fotocatalizador pueden interferir con la luz incidente, y así disminuir la producción de hidrógeno mediante la reacción de disociación del agua (Wang *et al.*, 2014).

Sreethawong *et al.* (2012) observaron que cuando la concentración de ácido fórmico es baja, la velocidad de reacción es restringida por la transferencia de masa de la solución a la superficie del fotocatalizador, sin embargo cuando la concentración excede un valor óptimo, el exceso de ácido fórmico adsorbido en la superficie del fotocatalizador puede alcanzar el estado de saturación de adsorción, permitiendo que los sitios activos puedan ser cubiertos por el ácido fórmico (Zhang *et al.*, 2013).

Con base en un análisis realizado a los trabajos publicados se determinó que el rango de concentraciones de ácido fórmico evaluado para la máxima producción de hidrógeno varía de 2.5 a 20% v/v (Anexo O).



2.3.2 pH de la solución

El efecto del pH de la solución en la eficiencia de producción de hidrógeno se relaciona con el estado de ionización de la superficie del fotocatalizador (FC) según las siguientes reacciones:



En donde pH_{PZC} se refiere al pH en el punto de carga cero que corresponde al potencial de hidrógeno al cual un sólido no tiene carga superficial neta. Por lo tanto, cuando el pH del fotocatalizador es menor a su pH_{PZC} la superficie se encuentra cargada positivamente por lo que se favorece la adsorción de agentes de sacrificio cargados negativamente. Por el contrario cuando el pH es mayor al pH_{PZC} la superficie del fotocatalizador estará cargada negativamente lo que propicia la adsorción de agentes de sacrificio cargados positivamente.

Deng-wei *et al.* (2011) en sus estudios sobre la fotoreducción de H^+ determinaron que la reacción de producción de hidrógeno es favorecida a pH ácidos utilizando un fotocatalizador de $\text{CdS}/\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{O}_4(\text{OH})_2$ y empleando como agentes de sacrificio: ácido fórmico, acético y ácido propanoico en solución acuosa. Situación que resulta razonable ya que cuando se tienen pH básicos existen grupos OH^- en el medio acuoso que podrían interactuar con los iones hidronio y formar moléculas de H_2O . En el caso de evaluación de disoluciones con ácido fórmico, los estudios reportados en la literatura muestran valores de pH que varían en un rango de 0.2-7 (Anexo O).

2.3.2.1 Cantidad de oxígeno presente en la disolución

En la fotocatálisis heterogénea para la producción de hidrógeno la presencia de oxígeno molecular en el medio acuoso es indeseable ya que podría reaccionar con los iones hidronio provenientes de la disociación natural del agua, afectando la fotoreducción por los electrones de la banda de conducción y por reacciones entre el oxígeno molecular y los e^- fotogenerados para formar el radical perhidroxilo (Fujishima *et al.*, 2008).



Además, la presencia de oxígeno puede inducir la formación de otras especies de oxígeno reactivas, estabilizar radicales intermediarios, mineralización y reacciones fotocatalíticas directas (Chong *et al.*, 2010). Para disminuir la concentración de oxígeno es posible burbujear un gas inerte para desplazar el aire presente antes de iniciar el proceso fotocatalítico. En mayor medida el gas utilizado para el desplazamiento de oxígeno es el nitrógeno y los tiempos de burbujeo varían de 15 a 60 min (Anexo O).



2.3.3 Sistema de irradiación de luz

2.3.3.1 Naturaleza de la fuente de irradiación

Las fuentes de radiación de fotones para la producción de hidrógeno mediante fotocátalisis heterogénea pueden ser: lámparas auxiliares de tungsteno, arco de carbono, zinc, xenón, luz solar o mercurio, etc. (De Lasa, 2007). Las lámparas de mercurio de baja, media o alta presión son las más utilizadas ya que son económicas y pueden adquirirse como lámparas germicidas (Bayarri *et al.*, 2007). En el caso de arcos de resonancia o de baja presión, las lámparas operan con un bajo poder en el intervalo de 4 a 25 W a una radiación fundamentalmente de 254 nm, para presiones medias la temperatura es más elevada que para presiones bajas por lo cual requieren de un sistema de enfriamiento y trabajan en un rango de 100 W a 500 W; en cuanto a las lámparas de mercurio de alta presión se suprime la línea principal a 254 nm emitiendo particularmente a 313 y 316 nm (Flesch, 2006). En la Figura 2.7 se muestra el porcentaje de uso de los diferentes tipos de lámparas utilizadas para la evaluación de hidrógeno producido mediante fotocátalisis heterogénea. Es posible observar que casi el 65% de las lámparas utilizadas es a base de mercurio.

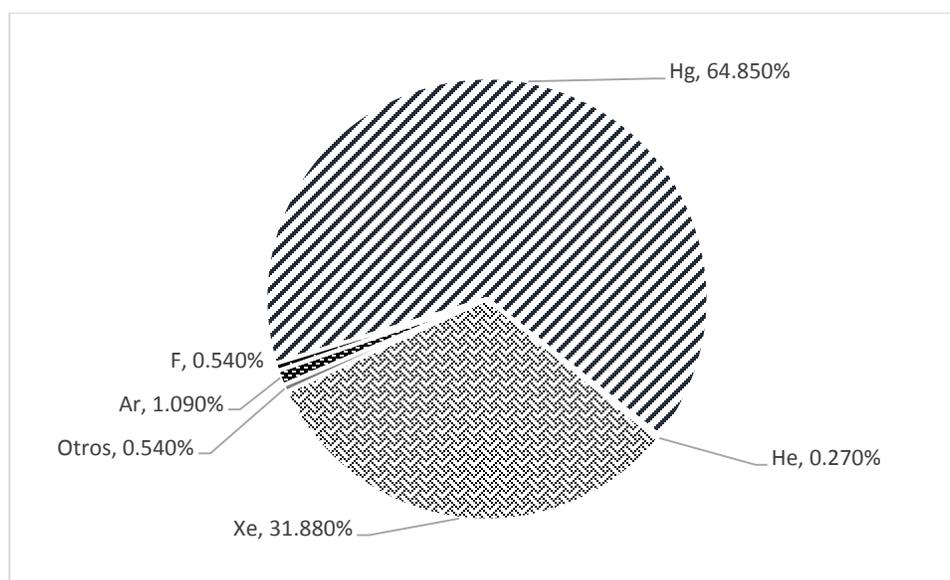


Figura 2.1 Tipos de lámparas utilizadas en la fotocátalisis heterogénea para la producción de hidrógeno

Utilizar fuentes auxiliares para la irradiación del sistema fotocatalítico implica el suministro de energía eléctrica permitiendo que la tecnología tenga un mayor costo e impacto ambiental, por lo tanto, es necesario considerar el uso de una fuente de energía con un escaso impacto ambiental, sin residuos perjudiciales al medio ambiente, de alta disposición sin costos de suministro y abundante, como es la energía solar (Muñiz, 2008).



La energía solar es aquella que llega desde el sol hasta la atmósfera de la tierra, no suele ser constante debido a las variaciones en distancia entre el astro y nuestro planeta, sin embargo, se estima que tiene un valor de alrededor de 1360 W/m^2 . En una hora se tiene más energía que la consumida en un año en todo el planeta (14 TW) (Navarro et. al, 2013).

La radiación solar es discreta pero las líneas de emisión de los gases que componen al sol son tantas y están tan cercanas unas de otras que puede considerarse una radiación continua; de esta manera, se piensa que se compone por regiones conocidas como ultravioleta, visible e infrarrojo con las longitudes de onda presentadas en la Tabla 2.6. Aquí se observa que su composición es en gran medida energía comprendida en el rango visible e infrarrojo, siendo solo el 5% radiación UV. Incluso esta última puede tener valores aun menores ya que es alterada al atravesar la atmósfera específicamente por factores de dispersión y absorción consecuencia de la elevación del terreno, condiciones atmosféricas, cobertura de nubes, contenido de aerosoles, condición capa de ozono, la hora del día, rotación y actividad solar (Heuveldop *et. al*, 1986).

Por ejemplo, se conoce que las nubes bloquean la radiación directa o que el oxígeno y nitrógeno molecular absorben radiación de longitud de onda corta ($\lambda < 190 \text{ nm}$) fotodisociando las moléculas de oxígeno y formando ozono (O_3) que se acumula en una capa con espesor de 3 mm que absorbe a $\lambda < 280 \text{ nm}$ (Newport, 2015).

Tabla 2.6. Distribución del espectro solar (Twidell, 2015: NASA, 2013).

Región	Longitud de onda (nm)	Frecuencia (Hz)	Energía (J)	Energía (eV)	Contribución al espectro solar (%)
Ultravioleta	10 - 400	7.5×10^{14} - 3×10^{16}	5×10^{-19} - 2×10^{-17}	3.12-124.83	5
Visible	400 - 700	4×10^{14} - 7.5×10^{14}	3×10^{-19} - 5×10^{-19}	1.87-3.12	43
Infrarrojo	700 - 1000	3×10^{11} - 4×10^{14}	2×10^{-22} - 3×10^{-19}	1.25-1.87	52

2.3.3.2 Simulador solar

Para desarrollar nuevas tecnologías con uso de energía solar de manera eficiente en el aspecto técnico y económico, las investigaciones ocupan simuladores solares.

Un simulador solar es un equipo que proporciona energía en forma de luz muy similar a la que se puede obtener de manera natural por el sol, la cual puede ser variada para las experimentaciones realizadas en el laboratorio. En general, la función principal es efectuada por fuentes artificiales de luz como lámparas de tungsteno, mercurio o de haluros metálicos, entre otras. De todas las fuentes de luz, las lámparas de arco de Xenón suelen ser ampliamente utilizadas ya que su distribución espectral es muy similar a la luz natural del sol tal como se muestra en la Figura 2.8.

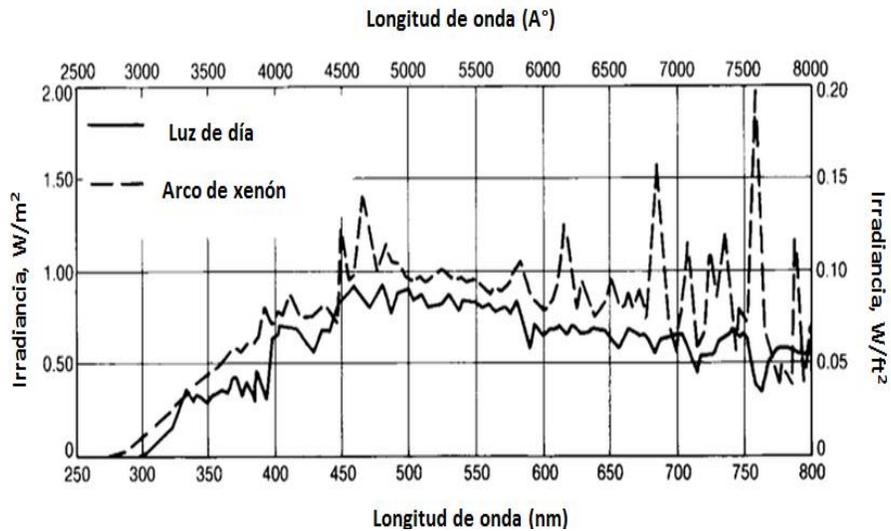


Figura 2.7. Distribución espectral de una lámpara de arco de xenón comparada con la luz de día (ASM, 2003).

También es necesario tomar en cuenta que, como se mencionó anteriormente, la radiación evaluada en superficie terrestre, llamada global (ya que considera la energía dispersa y reflejada), sufre cambios debido a las condiciones atmosféricas, rotación, etc. por lo tanto se han desarrollado espectros estándares como los publicados por el *Comité Internationale d'Eclairage* (CIE) o la ASTM (Newport, 2015). En la Tabla 2.7 se presentan algunas referencias de estándares publicados, la densidad de potencia y las condiciones solares correspondientes.

Tabla 2.7. Estándares publicados para el espectro solar.

Condiciones solares	Estándar	Densidad de Potencia (W/m ²)		
		Total	250 - 2500 nm	250 - 1100 nm
	OMM Spectrum	1367		
AM 0	ASTM E 490	1353	1302.6	1006.9
AM 1	Publicación CIE 85, Tabla 2		969.7	779.4
AM 1,5 D	ASTM E 891	768.3	756.5	584.7
AM 1,5 G	ASTM E 892	963.8	951.5	768.6
AM 1,5 G	CEI / IEC 904-3 *	1000	987.2	797.5

Las condiciones solares de la Tabla 2.7 se definen como:

AM0- Radiación global que no atraviesa el total de masa de aire de la atmósfera.

AM1- Radiación global medida en la superficie terrestre y que atraviesa el total de masa de aire de la atmósfera.

AM 1,5 D- Radiación directa (directamente del sol) medida en la superficie terrestre y que atraviesa el total de masa de aire de la atmósfera con un ángulo cenital de 48.2°.



AM 1,5 G- Radiación global medida en la superficie terrestre y que atraviesa el total de masa de aire de la atmósfera con un ángulo cenital de 48.2°.

Debido a que el espectro emitido por la lámpara de xenón en un simulador solar no cumple con los estándares arriba mencionados los equipos comerciales cuentan con aditamentos como filtros para modificar la salida espectral de la lámpara de arco y así coincidir con las condiciones solares naturales específicas.

Flujo de fotones

A pesar de ser sólo una parte la radiación que llega a la tierra, ésta posee fotones con energías suficientes para realizar la disociación del agua mediante fotocátalisis heterogénea y la eficiencia de la transformación de ésta a energía química se puede determinar por métodos de cálculo donde se relaciona la cantidad de producto (en este caso H₂) respecto a los fotones absorbidos (eficiencia cuántica) o la cantidad de producto por fotones incidentes en el sistema de reacción (eficiencia cuántica aparente) (Ohtani, 2013). La medición de los fotones absorbidos por moléculas dispersas de fotocatalizador en el sistema es muy compleja, por lo cual es conveniente obtener una eficiencia cuántica aparente (QE) (Pai *et al.*, 2012):

$$QE(\%) = \frac{\text{(número de electrones reaccionantes)}}{\text{(número de fotones incidentes)}} \times 100 \quad \text{Ec. (2)}$$

$$QE^2(\%) = \frac{\text{(número de moléculas de hidrógeno x 2)}}{\text{(número de fotones incidentes)}} \times 100 \quad \text{Ec. (3)}$$

Ahora bien, además de las propiedades de la disolución anteriormente mencionadas o las características del semiconductor la eficiencia cuántica puede verse afectada por el tiempo e intensidad de la fuente de irradiación.

El tiempo influye en el rendimiento cuántico cuando en un sistema que idealmente es capaz de absorber toda la luz incidente, el reactivo es agotado y la absorción puede o no llevarse a cabo por los productos de reacción. Por otro lado, los cambios en el rendimiento cuántico debidos a la intensidad señalan que existen reacciones competitivas que pueden involucrar radicales libres. Esto considerando la posibilidad de absorción de dos cuantos por una sola molécula (Borrel, 1980). Otro parámetro a considerar para obtener la máxima eficiencia cuántica radica en la forma en que la luz incide sobre el reactor y la longitud del camino óptico en el interior. Ya sea si en el sistema fotocatalítico se cuenta con una lámpara auxiliar dentro o fuera del reactor, además de las propiedades ópticas de los materiales del que se encuentra construido.

² El número dos en la ecuación indica que dos fotones proporcionan una molécula de hidrógeno (Pai *et al.*, 2012).



De esta manera estas consideraciones determinan el efecto de apantallamiento debida a la presencia del catalizador dentro del reactor (Gálvez, 2001) haciendo necesario para cada reactor y tipo de reacción pruebas experimentales específicas que determinen una óptima relación de la concentración de material catalítico y la intensidad de la fuente de iluminación.

2.3.4 Efecto del fotocatalizador

2.3.4.1 Análisis de los fotocatalizadores utilizados en el proceso

Existe más de una decena de óxidos de hierro, oxidróxidos e hidróxidos conocidos, los cuales se diferencian por la composición en la valencia del hierro y en la estructura cristalina. En la Tabla 2.8 se presentan los óxidos e hidróxidos más representativos.

Tabla 2.8. Características de principales minerales óxidos de hierro (Cornell et al., 2000).

Oxihidróxidos				Óxidos			
Formula	Mineral	Sistema cristalino	Tipo de magnetismo	Formula	Mineral	Sistema cristalino	Tipo de magnetismo
α -FeOOH	Goetita	Ortorrómico	Antiferromagnético	$\text{Fe}_3\text{HO}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Ferrihidrita	Trigonal	Esperomagnético
β -FeOOH	Akaganeíta	Tetragonal	Antiferromagnético	α - Fe_2O_3	Hematita	Trigonal	Antiferromagnético*
γ -FeOOH	Lepidocrocita	Ortorrómico	Antiferromagnético	β - Fe_2O_3	Maghemita	Cubico*	Ferrimagnético
δ -FeOOH	Feroxihita	Hexagonal	Ferrimagnético	Fe_3O_4	Magnetita	Cubico	Ferrimagnético

*Débilmente magnético.
**El sistema cristalino puede ser tanto cubico como tetragonal.

La estructura de estos óxidos es básicamente un octaedro en donde el hierro se encuentra enlazado a átomos de oxígeno o hidróxido. Cuando el Fe con carga 3+ se encuentra en una posición octaédrica puede ser remplazado por otros átomos de tamaño similar como Al^{3+} , Cr^{3+} , Cu^{3+} , Mn^{2+} , Mn^{3+} (Cornell *et al.*, 2000).

Las especies de óxidos de hierro son considerados como fotocatalizadores, específicamente la hematita ya es un material con una brecha de energía de 2.0 - 2.2 eV, alta estabilidad en ambiente acuoso y de bajo costo (Chen, 2014; Mital, 2012; Cardillo, 2014) Además, esta especie de hierro puede coleccionar arriba del 45 % de energía proveniente de la radiación solar (Chen *et al.*, 2010).

A pesar de contar con particularidades que podrían resultar prometedoras para ser un buen semiconductor en fotocatálisis heterogénea tiene el inconveniente de que su banda de conductividad se encuentra con un potencial menos negativo que el potencial de reducción de hidrógeno (Mital *et al.*, 2012).

No obstante, se ha reportado en algunos trabajos de investigación que la incorporación de óxidos de hierro en la estructura de la titania favorece la fotoactividad en la producción de hidrógeno por descomposición fotocatalítica del agua, por ejemplo:



- Reddy *et al.* (2013) reportan que mediante un fotocatalizador de $\text{FeO}_x/\text{TiO}_2$ se llevó a cabo la separación del agua en H_2 y O_2 , en condiciones solares. La cantidad producida de H_2 fue mayor ($270 \mu\text{mol H}_2/\text{h}$), comparada con la producción obtenida del TiO_2 bajo las mismas condiciones ($2.8 \mu\text{mol H}_2/\text{h}$).
- Mokhtar *et al.* (2012) evaluaron la producción de hidrógeno generado en la disociación fotocatalítica del agua utilizando $\text{FeO}_x/\text{TiO}_2$, como fuente de irradiación energía solar y como agente de sacrificio glicerol. El hidrógeno obtenido mediante el fotocatalizador y la solución de agua y glicerol (4.9 mL H_2) fue superior a la obtenida por el TiO_2 (2.3 mL H_2) solo durante dos horas de reacción.
- Mozia S., Heciak A., Morawski A. (2010) encontraron que la mayor cantidad de hidrógeno en la disociación de una solución acuosa de ácido acético utilizando un fotocatalizador de $\text{FeO}_x/\text{TiO}_2$ con una carga de 10% de hierro fue 0.19 mmol/mol de ácido acético. Específicamente en este estudio se realizó una caracterización de las especies de hierro y titanio contenidas en los fotocatalizadores, de esta manera se identifican anatasa, rutilo, Fe_3O_4 , FeTiO_3 (ilmenita).

De acuerdo a lo anterior es posible que la fotoactividad del $\text{FeO}_x/\text{TiO}_3$ para la producción de hidrógeno a partir del agua, se deba a los potenciales de reducción del nivel de Fermi de las especies creadas en la síntesis del material. En la Tabla 2.9 se presentan los potenciales de las bandas de conducción, valencia y energía de banda de las especies de hierro reportadas por Mozia *et al.* (2012) y los potenciales de oxidación/reducción del agua.

Tabla 2.9. Potenciales de las bandas de conducción y valencia de semiconductores, energía de banda, pH_{pzc} (Xu, 2000) y potenciales de óxido reducción del agua (Ismail et al., 2014).

	E_{BC} (eV)	E_{BV} (eV)	E_{B} (eV)	pH_{pzc}
FeO	0.17	2.57	2.40	8
Fe_2O_3	0.28	2.48	2.20	8.6
	0.1	2.4	2.3	7*
Fe_3O_4	1.23	1.33	0.1	6.5
	0.17	0.27	0.1	3.5*
FeOOH	0.58	3.18	2.6	9.7
FeTiO_3	-0.21	2.59	2.8	6.3
TiO_2	-0.29	2.91	3.2	5.8
	-0.5	2.7	3.2	7*
H^+/H_2	0		-	0
$\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$	-	1.23	-	0
H^+/H_2	-0.41	-	-	7
$\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$	-	0.82	-	7
H^+/HCOOH	0.19			



Dentro de los compuestos con óxidos de hierro y titanio destaca el FeTiO_3 o ilmenita ya que al igual que el óxido de titanio tiene potenciales capaces de producir hidrógeno a partir del agua.

El mecanismo de reacción se puede explicar con base en el estudio realizado por Sun Q., Leng W., Li Z., Xu Y. (2012), en donde mencionan que bajo irradiación visible los electrones del TiO_2 de la banda de valencia pueden ser transferidos a la banda de impureza mediante la absorción de fotones, posteriormente los electrones de esta banda pueden ser transferidos hacia la de conducción. Ya en la banda de conducción los electrones se encuentran disponibles para reducir los iones hidronio a átomos de hidrógeno.

En la Figura 2.9 se muestra de forma esquemática la posición del nivel de impureza debido al hierro que se encuentra situado entre la banda de valencia y conducción del TiO_2 , la generación del par electrón - hueco y la posible transferencia electrónica descrita por Sun *et al.* (2012).

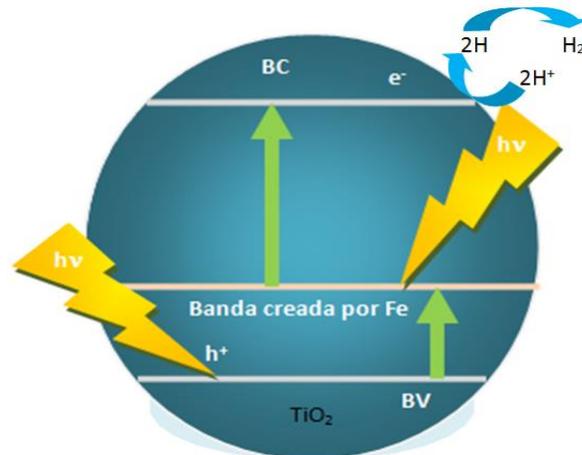


Figura 2.8. Mecanismo de producción de hidrógeno por disociación del agua con Fe/TiO_2 utilizando irradiación de luz visible (Sun *et al.*, 2013).

De la misma manera otras investigaciones (Mozia, 2010; Wang, 2012; Zhou, 2005; Zhu, 2005) han reportado que durante la irradiación de TiO_2 modificado con especies de hierro las siguientes reacciones pueden ocurrir:

Generación par electrón - hueco





Entrampamiento de cargas



Liberación de carga y migración



Recombinación



Los métodos de síntesis utilizados para la obtención de ilmenita son: sol-gel, hidrotermal, solvotérmico, impregnación, implantación de iones o deposición química en fase vapor (Alam, 2008). Estos métodos resultan tener influencia en características del material como el tamaño de partícula, cristalinidad o área superficial, propiedades que se encuentran íntimamente relacionadas con la fotoactividad (Kondo *et al.*, 2008).

2.3.4.2 Fotocatalizador propuesto: minerales de óxidos de hierro y titanio naturales

Además de que es posible sintetizar los fotocatalizadores de óxidos de hierro y titanio también se encuentran en la naturaleza de manera abundante en países como Australia, China o Sudáfrica. La ilmenita (nombre debido a las montañas Ilmen en Rusia) es el conjunto de óxidos de hierro y titanio que se concentran en los diferentes tipos de depósitos minerales y se utiliza como fuente de extracción de titanio, producción de óxido de titanio ampliamente utilizado en la industria del papel, pintura y plástico (Klein, 2014).

Al ser una de las principales fuentes de titanio, la ilmenita tiene gran importancia económica a nivel industrial. Resultado de esto es la producción mundial de 6,680 cientos de toneladas métricas de TiO_2 reportada en el 2014, aquí el mayor productor fue Sudáfrica con 1, 100 toneladas métricas de TiO_2 y el precio de ilmenita (con un mínimo de 54% de TiO_2) se encontró en un estimado de 165 dólares por tonelada métrica (USGS, 2015). Para ilustrar lo anterior se presentan en la Figura 2.10 a los principales productores de Ilmenita en el mundo de acuerdo a lo reportado por Van Gosen *et al.* en el 2014.

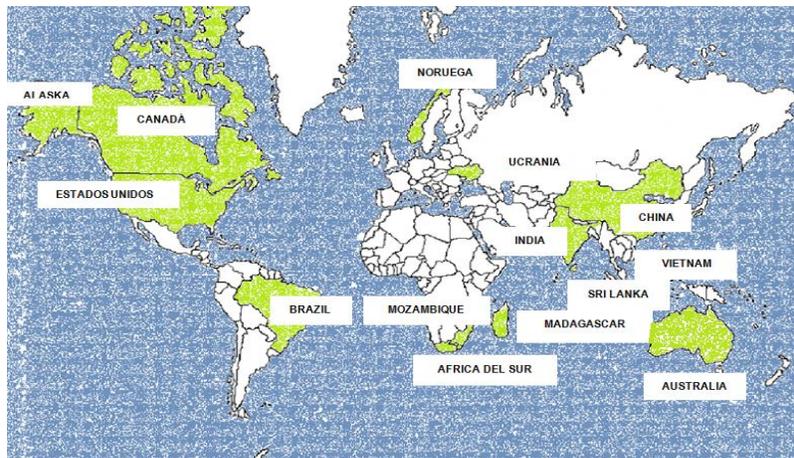


Figura 2.9. Principales países productores de ilmenita (s. Van Gosen, 2014).

Para llevar a cabo la extracción de ilmenita los países recurren principalmente a los depósitos de placer. Un depósito de placer es cualquier depósito de arena o grava que contienen granos concentrados de minerales que han sido transportados y concentrados por flujos de agua. Estos depósitos pueden localizarse en ríos y costas, particularmente en las playas.

En algunos lugares, los minerales que inicialmente fueron concentrados en playas de placer han sido sopladados hacia el interior por vientos costeros para formar dunas de arena ricas en mineral o sumergidos por el incremento del nivel del mar localizándose dentro de la plataforma continental. Los depósitos generalmente son de color oscuro y se conocen como arena negra o “black sand” (Komar, 2005).

La composición de los yacimientos costeros puede variar de acuerdo al depósito analizado, no obstante se conoce que oro, platino, diamante, minerales de titanio como rutilo, monacita e ilmenita, casiterita conteniendo estaño, magnetita (Fe), zirconio y silicatos pueden ser extraídos de la arena negra (Patyk-Kara *et al.*, 2009).

México cuenta con depósitos de hierro y titanio en zonas costeras del océano Pacífico tal como se muestra en la Figura 2.11. De acuerdo a las exploraciones geológicas del país dos de las regiones localizadas con importantes depósitos de arenas negras titaníferas son San Antonio del Mar en Baja California y La Ventanilla en Oaxaca, sin embargo, estados como Guerrero, Colima y Chiapas cuentan con yacimientos metamórficos de contacto constituidos principalmente de minerales de hierro con una perspectiva económica de extracción de magnetita, ilmenita, zircón, rutilo, monacita y cromita (SE, 2012).



Figura 2.10. Franjas mineralizadas de hierro y titanio en México (SE, 2012).

Particularmente se ha reportado que en las costas del Pacífico se encuentran distribuidos en diferentes porcentajes SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MnO , CaO , Na_2O , K_2O y P_2O_5 , entre otros (Carranza-Edwards *et al.*, 2001). No todos los compuestos presentes en la arena negra son apropiados para su uso en la fotocatalisis heterogénea ya que pueden tener bandas de energía tan grandes que sería necesario un alto suministro de energía para generar el par electrón-hueco, tal es el caso del SiO_2 ($E_b=8.5-9.0$ eV) (Yang, 2006; Robertson, 2006).

En la Tabla 2.10 se muestran los principales compuestos presentes en la arena negra y sus bandas de energía correspondientes.

Tabla 2.10. Componentes principales y bandas de energía de la arena negra.

Composición	Energía de banda eV	Referencias
FeTiO_3	2.6	(Truong <i>et al.</i> , 2012)
Fe_2O_3	2.2	(Gondal <i>et al.</i> , 2004)
TiO_2	3.05	(Rawal <i>et al.</i> , 2009)
SiO_2	8.5-9.0	(Yang, 2006; Robertson, 2006)
Al_2O_3	4.8-5.22	(Hu <i>et al.</i> , 2014)
ZnO	3.4	(Preethi <i>et al.</i> , 2013)
NiO	3.5	(Wang <i>et al.</i> , 2013)
MnO	1.3	(Rouquerol <i>et al.</i> , 2013)
MgO	5.4	(Mageshwari <i>et al.</i> , 2013)

Debido a las propiedades ópticas del silicio es necesario aislarlo de la arena negra antes de ser utilizado como fotocatalizador.

Para realizar dicha tarea se puede hacer uso del beneficio de minerales que permite obtener productos deseados de un mineral extraído mediante una serie de operaciones



unitarias como son lavado, molienda, clasificación, homogenización, concentración, secado, moldeado y separación.

El lavado permite la separación de especies ajenas que pudieron haberse introducido durante el muestreo, la molienda consiste en la trituración y reducción de tamaño del material, la clasificación trata de la separación del material en fracciones de acuerdo a su tamaño, la concentración es la separación del mineral o metal útil de la ganga mediante el aprovechamiento de propiedades como densidad, magnetismo y flotabilidad (Ministerio de Minas y Energía, 2002).

Dentro de las operaciones disponibles del beneficio de minerales, la selección por tamaño de grano y la separación magnética permiten obtener la mayor cantidad de FeTiO_3 además de conseguir aislar el SiO_2 .

Serrano *et al.* (2004) reportaron que cuando se realiza el cribado de la arena negra, la sílice se concentra en las fracciones más gruesas, disminuyendo su contenido en la medida que decrece el tamaño de la clase granulométrica. También se puede aprovechar las características magnéticas de los minerales presentes en la arena para ser separados por un imán. Se ha reportado que la ilmenita y cromita pueden distribuirse en todas las fracciones aisladas mediante un análisis granulométrico, sin embargo, se concentran principalmente cuando se utilizan tamaños de apertura de tamiz de $-0.2 + 0.1$ mm y la intensidad del campo magnético del imán es grande (Martín: 2011, Serrano:2004).

Efecto de la dosis de fotocatalizador

Se considera que la cantidad de fotocatalizador en las reacciones fotocatalíticas pueden tener influencia en la producción de hidrógeno ya que la pueden afectar negativamente cuando se encuentran en altas cantidades inhibiendo el camino óptico hacia el seno de la solución reactiva (Lasa, 2005). Las cantidades de fotocatalizador evaluadas para el agente de sacrificio de ácido fórmico se encuentran en el rango de 0.2 a 0.5.

En este proyecto de investigación se propone el uso de un fotocatalizador activo en luz solar, menos costoso que los sintetizados a base de metales nobles (Pt/TiO_2), utilizando un contaminante presente en agua para la producción de hidrógeno. El aprovechamiento de energía a partir de hidrógeno proveniente del agua podría ayudar a la problemática actual de evitar la generación de gases de efecto invernadero derivada del uso de combustibles de origen fósil y así disminuir los efectos generados por el cambio climático.

Por otro lado, utilizar contaminantes orgánicos como fuentes de producción de hidrógeno mediante fotocatálisis heterogénea podría ayudar a mitigar el problema de las altas cantidades de dióxido de carbono generadas por el uso de combustibles de origen fósil,



dar un aprovechamiento a efluentes industriales y aportar una alternativa para al desarrollo energético.

Finalmente, la obtención de la ilmenita a partir de un depósito natural mediante procesos físicos sencillos para ser utilizado como fotocatalizador para la producción de hidrógeno, presenta la ventaja de que no requiere de tratamientos térmicos que implican mayores costos y contaminantes como los métodos de síntesis convencionales.



3. Metodología

La metodología para la evaluación de la producción de hidrógeno se desarrolló en tres etapas principales: 1) acondicionamiento de la arena negra (óxidos de hierro y titanio naturales) y síntesis un fotocatalizador Pt/TiO₂, 2), caracterización y 3) evaluación fotocatalíticas de ambos materiales. Para acondicionar las muestras de arena negra utilizada, se separó el material de acuerdo a sus propiedades magnéticas y se redujo su tamaño de partícula mediante el proceso de molienda descrito en el punto 3.2.1.

Respecto al fotocatalizador de referencia (Pt/TiO₂), éste fue elegido mediante el análisis de resultados reportados en la literatura según el Anexo O y el método de síntesis utilizado se basó en el método descrito en la solicitud de registro de patente MX/a/2012/000450 el cual se describe en el punto 3.2.2 (Ramírez-Zamora, 2012; Morales, 2013). La caracterización de los materiales fotocatalíticos es necesaria ya que establece cómo afectan las propiedades fisicoquímicas a la actividad, selectividad y estabilidad del fotocatalizador en el proceso de producción de hidrógeno.

A continuación, se enlistan las características que fueron evaluadas:

- ❖ Propiedades texturales: área superficial, volumen de poro y morfología.
- ❖ Propiedades químicas: análisis elemental y fases mineralógicas.
- ❖ Propiedades ópticas: espectro de absorción y energía de brecha.

Se determinó la distribución de tamaños de grano del material mediante un análisis granulométrico (punto 3.3.1) Debido al método de síntesis, para el fotocatalizador de referencia se realizaron dos análisis adicionales a los anteriormente mencionados: reducción a temperatura programada (punto 3.3.2) y tamaño de partícula de platino (punto 3.3.3). El resto de las técnicas analíticas se describen en el siguiente orden: propiedades texturales en los puntos 3.3.4-3.3.5, propiedades químicas 3.3.6-3.3.7 y propiedades ópticas en el punto 3.3.8.

En la tercera etapa de la metodología se determinó experimentalmente la producción de hidrógeno utilizando ambos fotocatalizadores (punto 3.2.4). Por lo que se refiere a la determinación de la actividad fotocatalítica, se midieron la cantidad de gas de hidrógeno producido (punto 3.3.9) y el carbono orgánico total (punto 3.3.10). Además se evaluó la estabilidad del material fotocatalítico mediante el hierro lixiviado después de la reacción (punto 3.3.11). Todos los experimentos realizados siguieron un modelo estadístico en donde se variaron las condiciones del proceso y así se detectaron los cambios significativos en la producción de hidrógeno (punto 3.4). En la Figura 3.1 se muestra de



manera esquemática el procedimiento de la metodología completa. Los resultados obtenidos a través de dichas técnicas se presentan en el apartado 4.

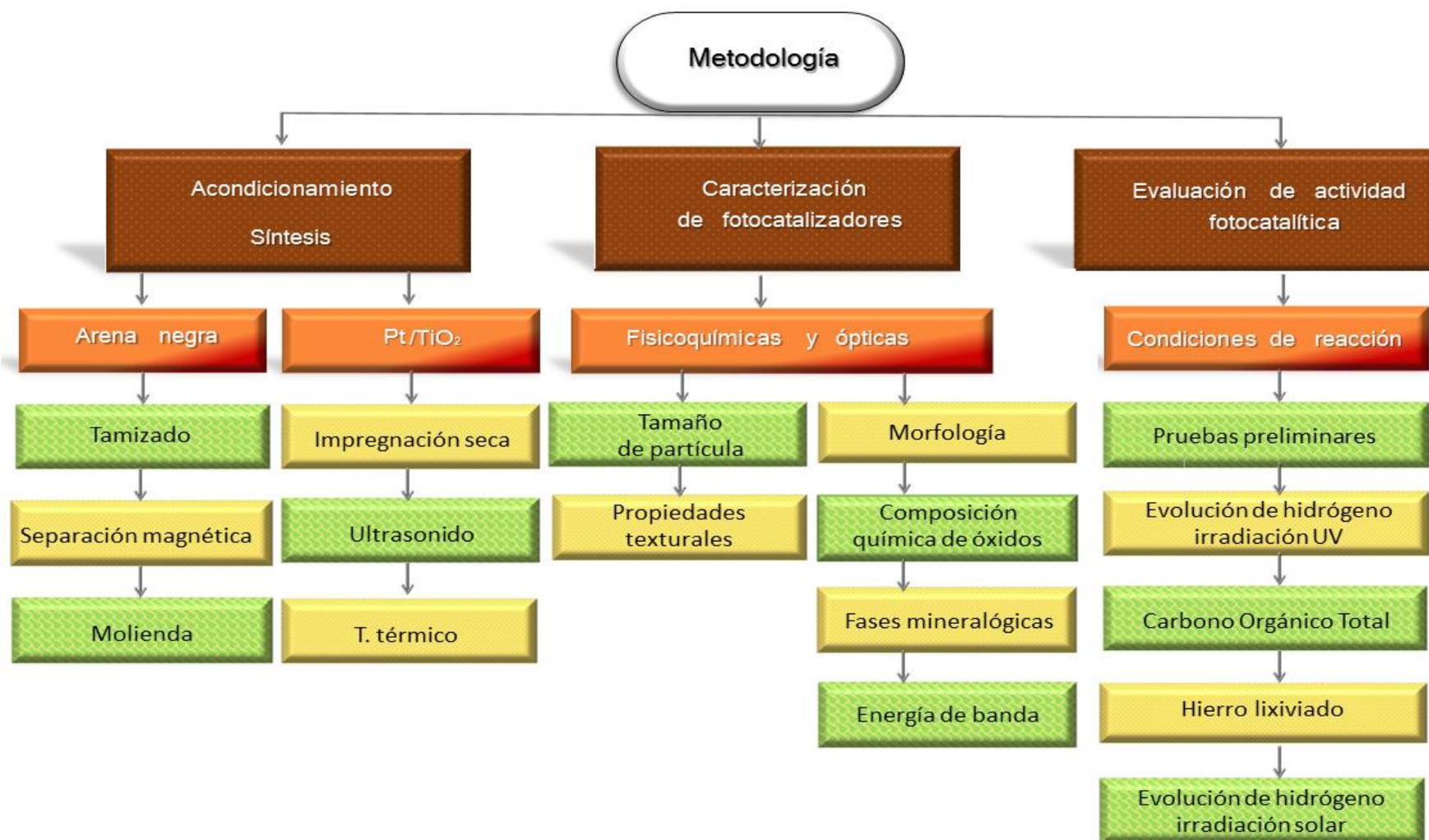


Figura 3.1 Metodología para la síntesis, caracterización y evaluación fotocatalítica de producción de hidrógeno a partir de ácido fórmico en agua.



Con las mejores condiciones de reacción para la producción de hidrógeno en condiciones UV encontradas, se realizó la evaluación fotocatalítica sometida a irradiación solar de acuerdo a lo descrito en el punto 3.3.4. Aquí se determinaron los efectos en la fotoactividad respecto al tamaño de partícula, condiciones de luz visible y se compararon los resultados utilizando otros agentes de sacrificio. La nomenclatura de estas pruebas se presenta en el punto 3.4.

3.1 Materiales y reactivos

La muestra de arena negra empleada en este trabajo es originaria de un yacimiento de mineral de hierro en las playas del estado de Nayarit, México y fue proporcionada por el laboratorio de beneficio de minerales del departamento de Ingeniería Metalúrgica de la Facultad de Química de la UNAM.

El fotocatalizador de referencia fue Pt/TiO₂ y se sintetizó por el método de impregnación incipiente. El dióxido de titanio AEROXIDE TiO₂ P25 utilizado como soporte fue suministrado por EVONIK INDUSTRIES.

Las especificaciones del material proporcionadas por el fabricante se encuentran en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1. Propiedades fisicoquímicas de TiO₂ P25 AEROXIDE.

Propiedades	Unidad	Valor Típico
Área superficial BET	m ² /g	50 ± 15
Tamaño de partícula promedio	nm	21
Densidad	g/L	130
pH en 4% dispersión	-	3.5-4.5
Contenido de TiO ₂	%m/m	≥99.50
Contenido de Al ₂ O ₃	%m/m	≤0.300
Contenido de SiO ₂	%m/m	≤0.200
Contenido de F ₂ O ₃	%m/m	≤0.010
Contenido de HCl	%m/m	≤0.300

Para la solución impregnante de platino se utilizaron: ácido hexacloroplatínico H₂Cl₆Pt•6H₂O grado reactivo ≥99.9% marca SIGMA ALDRICH, alcohol isopropílico grado HPLC (Burdick and Jackson) y agua destilada tipo II provista por el laboratorio.

En la evaluación fotocatalítica se emplearon como agentes de sacrificio ácido fórmico grado reactivo marca J.T. BAKER con 89.9% pureza (grado reactivo ≥95% marca SIGMA ALDRICH en condiciones solares), metanol grado reactivo ≥95% marca SIGMA ALDRICH, ácido acético grado reactivo 99.75% marca ACROS ORGANICS y ácido sulfúrico grado reactivo 95% marca ACROS ORGANICS.

3.2 Técnicas experimentales

3.2.1 Acondicionamiento de los minerales de óxidos de hierro y titanio

Debido a que los minerales de hierro se encuentran en bajas cantidades en suelos y sedimentos es necesario recurrir a procesos de separación y concentración. Dentro de las tecnologías disponibles se encuentran los procesos de separación físicos en donde los minerales de arena son separados de acuerdo a sus propiedades magnéticas (Dobbins, 2007; Moustafa, 2010). Específicamente para minerales de hierro las técnicas de separación pueden utilizar magnetos permanentes de pequeña fuerza de campo magnético con el objetivo de concentrar compuestos con propiedades ferrimagnéticas y ferromagnéticas de aquellos con un comportamiento diamagnético (Schulze, 1988).

De esta manera es que en el presente trabajo se tomó una muestra de arena y se separó por tratamiento manual con un imán permanente de ferrita con geometría circular (densidad de campo magnético de 750 Gauss o 0.075 Tesla) para obtener la fracción magnética **FM** y no magnética de la arena **FNM**. La fracción magnética fue aislada con el imán que barrió la superficie hasta que la cantidad de granos de arena atraída por el campo magnético fue mínima, el material restante se consideró como la fracción no magnética, Figuras 3.2 y 3.3.



Figura 3.2. Arena negra de mar de un yacimiento de mineral de hierro.



Figura 3.3. Fracciones magnética (negro) y no magnética (café) de la arena negra.

Margineanu *et al.* (2014) examinaron el contenido relativo de la fracción de las clases con tamaños de 200-315, 100-200 y 50-100 μm y encontraron que sólo en la clase de 50-100 μm se concentró la ilmenita. De la misma manera Serrano *et al.* (2004) reportaron que los óxidos de titanio y cromo de la arena negra son concentrados en fracciones con partículas de tamaño menor a 0.1674 mm. Por lo tanto, un incremento en el número de malla a más de 0.15 mm para realizar el tamizado podría involucrar la pérdida de concentración de los óxidos de hierro y titanio. Debido a lo anterior ambas fracciones (FM y FNM) fueron tamizadas con una malla 100 Tyler (0.150 mm), así sólo los granos de arena que atravesaron la malla fueron considerados para el análisis.

Adicionalmente se llevó a cabo la reducción de tamaño de grano de la FM utilizando un equipo SFM-3 Desk-Top High Speed Vibrating Ball Miller de la compañía MTI CORPORATION tal como se muestra en las Figuras 3.4 y 3.5.



Figura 3.4. Equipo SFM-3 Desk-Top High Speed Vibrating Ball Miller.



Figura 3.5. Carcasa de acero inoxidable y tapa roscada para molienda.

En la molienda se pesaron 3 gramos de fotocatalizador y se colocó en un recipiente de teflón junto con algunas esferas metálicas de diversos tamaños (Figuras 3.6 y 3.7), posteriormente se selló colocándolo en una carcasa de acero inoxidable y tapa roscada. Con el recipiente ya cerrado se acopló a un sistema rotatorio en el que se dejó reaccionar durante 10 minutos. Finalmente se retiró la muestra del sistema y se recuperó el material impregnado en las esferas y paredes del material. La cantidad de fotocatalizador recuperada después de la molienda (**FM-CM**) fue de 2.874 g (95.8% del material fue recuperado).



Figura 3.6. Esferas metálicas utilizadas en el molino de bolas para disminución de tamaño de partícula.



Figura 3.7. Esferas metálicas y recipiente de teflón después de molienda.

3.2.2 Método de síntesis del fotocatalizador de referencia Pt/TiO₂

Para sintetizar el fotocatalizador de referencia se soportó el platino mediante el método desarrollado por Morales et. al, (2013) y Ramírez-Zamora (2012). El método consiste en una serie de etapas donde se permite el contacto con la solución impregnante por un periodo de tiempo determinado, una etapa de secado/calcinación para remover compuestos no deseados que permanecen en el interior de los poros del soporte y una



etapa de reducción del catalizador. La cantidad teórica del metal noble soportado en el Pt/TiO₂ fue de 1% m/m.

Previo a la síntesis se desgasificó el soporte (TiO₂, P25) a 140 °C en flujo dinámico de N₂ durante 12 horas para eliminar humedad y limpiar la superficie. Posteriormente, se preparó la solución impregnante (3.38 M) utilizando alcohol isopropílico como solvente. La impregnación seca del dióxido de titanio Degussa P25 se realizó adicionando gota a gota con agitación constante 0.1 mL de la disolución de H₂Cl₆Pt•H₂O con alcohol isopropílico en una jeringa de 0.5 mL sobre cada grano de TiO₂ sólido contenido en frascos de vidrio, cuidando de mantener una mezcla homogénea y evitando el contacto del líquido con las paredes del frasco. Para obtener una mejor dispersión se colocaron los recipientes con el material ya impregnado en un baño de ultrasonido (Ultrasonic Cleaner 8840) durante 30 minutos a temperatura ambiente. Después se secó la muestra a 160°C durante 3h, y finalmente se molió en un mortero de ágata para homogeneizar el material y obtener un polvo fino con diámetro menor a 100 nm.

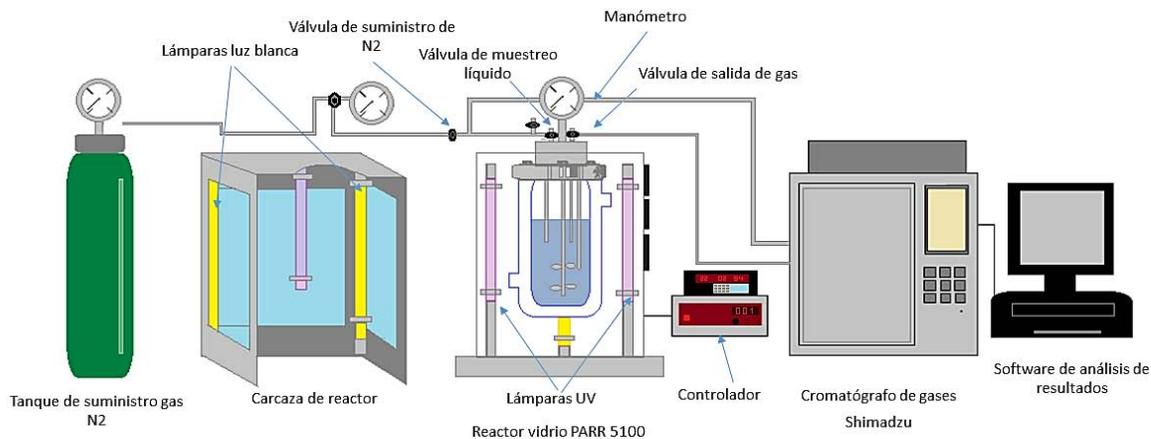
3.2.3 Método experimental para la evaluación fotocatalítica

Para un adecuado estudio de la producción fotocatalítica se requiere del catalizador, fuente de iluminación y el reactor eficientemente acoplado, además de equipos auxiliares para la identificación de propiedades del sistema durante la reacción (Abhang *et al.*, 2011). En este trabajo se realizaron las pruebas fotocatalíticas de la producción de hidrógeno en dos sistemas de reacción: el primero de ellos en condiciones de irradiación UV, instalado en el Instituto de Ingeniería de la UNAM (Figura 3.8) y el segundo en condiciones de irradiación solar instalado en el departamento de Química de la Universidad de Missouri-Kansas City en Estados Unidos (Figura 3.10).

Pruebas en condiciones de irradiación UV

El sistema de reacción utilizado para las pruebas en condiciones de radiación UV cuenta con un tanque de gas acarreador de nitrógeno conectado a un reactor modelo PARR 5100 (suministrado por Parr Instrument Company). El reactor de vidrio Pyrex de 600 mL (P_{max} 10 Bar) con lazo de enfriamiento interno se encuentra equipado con un sistema mecánico de agitación tipo turbina con una junta tórica tipo sello de cara y cierre de anillo partido, manómetro de 0-200 psi y 0-14 bar, válvula de entrada de gas, válvula de muestreo líquido y un controlador de agitación con termopar integrado. La iluminación del reactor se realizó con 3 lámparas fluorescentes marca ARGOS (8W, 127V, 60Hz, 6500K) localizadas en el exterior del vaso a 320, 220 y 90° y 3 lámparas UV externas marca Pen-Ray 90-0012-01 modelo 11SC-1 ($\lambda=254$ nm) de 270°, 170° y 50°. Para la cuantificación del gas hidrógeno se encuentra acoplado a un cromatógrafo GC-2014, marca Shimadzu equipado con dos columnas (MS-5A y HAYESEPT) de 2 m de largo con 0.8 mm de diámetro

interno y 2.1 micras de espesor, la temperatura de operación fue de 150 °C para ambas. El detector instalado fue un TCD (Detector de conductividad térmica) que operó a 50°C con



100 mA de corriente.

Figura 3.8. Sistema de reacción fotocatalítico para evaluación de producción de hidrógeno.

Los experimentos se desarrollaron según el siguiente procedimiento:

- Se colocaron 400 mL de disolución de ácido fórmico junto con el fotocatalizador en el reactor de vidrio.
- Se acopló el reactor de vidrio conteniendo la disolución y el fotocatalizador con la junta tórica al sistema mecánico de agitación. En seguida se encendió la agitación mecánica del sistema.
- A continuación, se suministró un flujo de gas inerte (N₂) durante 30 min para desplazar la cantidad de oxígeno presente en el medio. Se cerraron las válvulas de gas permitiendo una presión en el reactor de 10 Psi.
- Se colocó la carcasa del reactor para evitar interferencias debidas a la iluminación del laboratorio.
- Posteriormente, se encendieron las lámparas del reactor. Este momento se consideró el inicio del tiempo de irradiación para la reacción.
- Al finalizar cada prueba se midieron la cantidad de hidrógeno producido, carbono orgánico total, pH, hierro lixiviado. presión y temperatura.
- El tiempo de irradiación, la concentración de ácido fórmico y la dosis de fotocatalizador fueron determinados por el diseño de experimentos presentado más adelante.

Antes de iniciar con los experimentos del diseño experimental, se realizaron pruebas exploratorias para determinar la mejor fracción de la arena negra (FM y FNM) para la



producción de hidrógeno utilizando una solución de ácido fórmico 1% v/v, 0.2 g de cada fracción de arena durante 3 horas de reacción. Para conseguir un adecuado desplazamiento del oxígeno presente en el sistema se burbujeó nitrógeno gaseoso en la solución de ácido fórmico durante una hora a una velocidad de flujo de 24 mL/min y 20 psi. También se realizó una prueba de solución de AF sin fotocatalizador a las mismas condiciones para descartar la posibilidad de un rompimiento fotoquímico de la molécula de ácido. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 3.9.

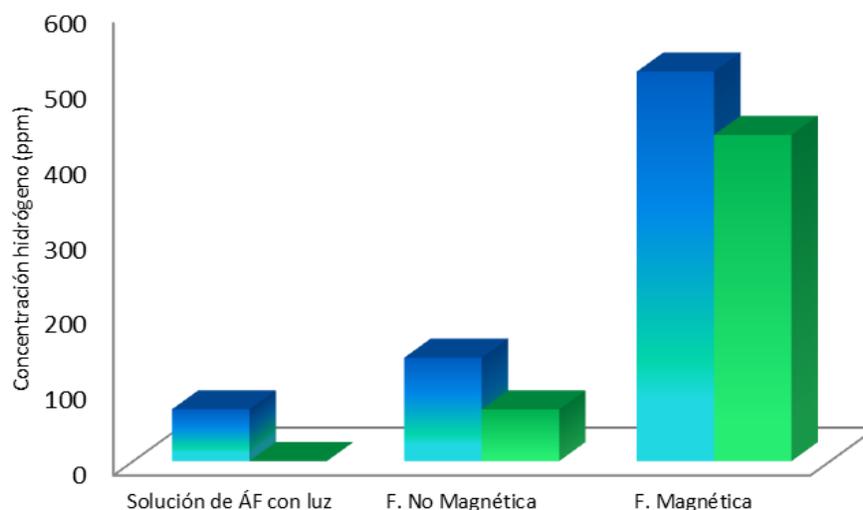


Figura 3.9. Producción de hidrógeno para FNM y FM, 1% v/v de ácido fórmico, 0.2 g de fotocatalizador durante 3 horas de irradiación.

Las pruebas exploratorias realizadas con ácido fórmico sin fotocatalizador y presencia de luz produjeron la menor cantidad de hidrógeno respecto a la que utilizó fotocatalizador, lo cual indica que el rompimiento de la molécula por la acción de la luz no es el mecanismo principal en la producción de hidrógeno, bajo las condiciones de irradiación utilizadas en este trabajo. Los resultados en la Figura 3.9 muestran la cantidad de H₂ reportada por el cromatógrafo de gases (azul) y la cantidad de hidrógeno producida menos la cantidad obtenida por la fotólisis del ácido fórmico (verde). La mayor producción de hidrógeno fue obtenida utilizando la FM y debido a estos resultados se eligió desarrollar el diseño de experimentos sólo con la fracción magnética.

Pruebas fotocatalíticas con luz solar simulada

Estas pruebas se realizaron en un simulador solar marca Newport, lámpara de 50 a 500 W lámpara de arco (Xe) DC, fuente de poder Universal Arc Lamp Power Supply. En las Figuras 3.10 y 3.11 se presentan la lámpara y fuente de poder utilizadas, y el Anexo P presenta la descripción general de ambos equipos.

El reactor tiene un volumen de 260 mL, está elaborado de vidrio Pyrex y cuenta con tapa adaptada para muestreo de salida además de entrada de gas. La irradiación del reactor se realizó por la parte inferior y para controlar el espectro ($\lambda=260-1000$ nm) se utilizó un filtro de tipo AM 1.5 conforme a la norma ASTM E 892 AM 1,5 G y otro UVC Blocking Filter que es un filtro de bloqueo para dar forma a la salida espectral de nuestro 300 a 1600 W.

La cuantificación de hidrógeno producido durante las reacciones experimentales se realizó mediante análisis de cromatografía de gases con un equipo Agilent 4900 Micro GC con un detector TCD, gas acarreador Argón y tiempo de inyección de 100 ms (*Anexo I*).



Figura 3.10. Sistema Newport para producción de hidrógeno utilizando luz visible.



Figura 3.11. Fuente de poder de la lámpara de Xenón acoplada al simulador solar.

En las mejores condiciones encontradas en el diseño de experimentos se evaluó la influencia de la disminución del tamaño de grano de la FM, la actividad fotocatalítica con de luz visible simulada y comparación del uso de ácido fórmico respecto a otros agentes de sacrificio como el ácido acético y ácido sulfúrico.

Las pruebas se realizaron como se describe a continuación:

- Se prepararon las siguientes disoluciones como agentes de sacrificio:
 - Ácido fórmico:** 20 mL de ácido fórmico HCOOH en 80 mL de agua destilada para obtener una concentración de disolución de 20% v/v.
 - Ácido acético:** 1 mL de ácido acético $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ en 99 mL de agua destilada para obtener una concentración de disolución de 1%v/v. Esta concentración fue elegida de acuerdo al trabajo reportado por García (2015) en donde se presenta la producción de hidrógeno utilizando ácido acético como agente de sacrificio y escorias metalúrgicas en condiciones solares.
 - Ácido sulfúrico:** 30 mL de ácido sulfúrico H_2SO_4 en 70 mL de agua destilada para obtener una concentración de disolución de 20% v/v.
- Se colocaron 100 mL de la disolución del agente de sacrificio (HCOOH , $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ o H_2SO_4) en el reactor de vidrio y 0.1 g de fotocatalizador, ya sea FM o FM-FC.



- Se cerró el sistema y se pasó gas Argón durante 20 min para desplazar el aire de su interior.
- Posteriormente se colocó el reactor en posición perpendicular al haz de luz emitido por el simulador solar de Newport.
- El tiempo de reacción fue de dos horas antes de la primera medición. Después se permitió continuar la reacción por dos horas más y finalmente se dejó reaccionar toda la noche.
- Se colocó el reactor de vidrio 2 cm por encima del espejo de dirección del haz de luz.
- Se encendió la lámpara, a partir de este momento se consideró el inicio de reacción.
- Al final de cada prueba se cuantificó la cantidad de hidrógeno producido.

La cantidad de ácido fórmico como contaminante modelo y la concentración de fotocatalizador de óxidos de hierro y titanio fueron fijadas según las mejores condiciones encontradas en el análisis estadístico.

3.3 Técnicas analíticas

3.3.1 Análisis granulométrico

Se conoce que la arena negra es un tipo de suelo integrado de diferentes compuestos cuyas partículas tienen una distribución de tamaños que varía de acuerdo al tipo de yacimiento, compuestos, condiciones climatológicas, etc. (Dill, 2006). Debido a lo anterior se evaluó la distribución de tamaño de grano mediante un análisis granulométrico desarrollado por el método de tamizado.

Para ello se utilizaron 100g de muestra inicial de mineral y se colocaron en aros tamices de diferente apertura entre hilos, es decir números de malla 35, 50, 60, 80, 100, 140 y 400. El tamizado se inició con la malla No. 35 en la que quedó retenida una fracción del material permitiendo que el resto atravesara la malla. Así consecutivamente por cada malla, registrando los pesos entre cada una de las fracciones por tamiz.

3.3.2 Técnica de reducción a temperatura programada de Pt/TiO₂ (TPR)

Después de adicionar la solución precursora y aplicar el proceso de sonicación, es necesario descomponer y volatilizar hidróxidos, carbonatos o nitratos presentes por medio de un tratamiento de calcinación que generalmente es llevado a cabo con un gradiente de temperatura en presencia de aire. De esta manera, los compuestos en el material calcinado son óxidos interaccionando con el soporte que pueden transformarse en especies metálicas, haciendo pasar a través de él agentes reductores como H₂, CO, gas de síntesis o hidracina a una temperatura específica.



En la síntesis del Pt/TiO₂ la calcinación del TiO₂ impregnado se realizó a 450°C con rampa de 7.5 °C/min durante 3h mediante un reactor de cuarzo en forma de “U” con flujo de aire. Se permitió el enfriamiento a temperatura ambiente y posteriormente se realizó un barrido de la línea de gas de entrada al reactor con nitrógeno durante 10 min. La etapa de reducción del platino se realizó alimentando una mezcla gaseosa de H₂/Ar al 10%. La muestra se calentó desde temperatura ambiente hasta 400°C con una rampa de calentamiento de 6.6°C/min, y se mantuvo en la temperatura final durante 3 h (*Anexo B*).

3.3.3 Técnica de determinación de tamaño de partícula de Pt/TiO₂ (MET)

Mediante la microscopía es posible observar y analizar características de los materiales. En estos métodos se crean imágenes por medio de instrumentos de transmisión (con una resolución superior a la que se podría obtener por observación directa) en donde la radiación es redireccionada por lentes para iluminar la muestra. Pueden utilizarse microscopios ópticos o electrónicos para la observación del material, sin embargo a diferencia de los ópticos los microscopios electrónicos utilizan electrones que permiten describir estructuras más pequeñas, como las que poseen los materiales con partículas de tamaño nanométrico (Slayter, 2000). Existen dos tipos de microscopios electrónicos: microscopios electrónicos de transmisión y microscopios electrónicos de barrido (por sus siglas en inglés TEM y SEM respectivamente). El microscopio electrónico de transmisión se basa en la emisión de electrones dirigida a una muestra problema de espesor muy delgado en donde los electrones energéticos cruzarán el material después de ser sometidos a una dispersión elástica sin pérdida de energía y formarán una imagen (micrografías) de la estructura interna del material. En cuanto al microscopio electrónico de barrido las imágenes proporcionarán información sólo de la superficie o cercana a la superficie a través del barrido de un haz de electrones sobre la muestra, de esta manera se generarán electrones secundarios que podrán ser captados por un detector (Ayache, 2010; Egerton, 2005).

Debido a lo anterior ambos tipos de microscopios fueron utilizados para la caracterización interna y superficial del Pt/TiO₂. Las micrografías por MET se obtuvieron con un microscopio JEOL, JEM-2010 y se analizaron con el software Imagen J para determinar el diámetro promedio de las partículas soportadas. Previo al análisis la muestra se suspendió en etanol y se dispersaron con ultrasonido. La microscopía electrónica de barrido MEB y el microscopio utilizado se detalla más adelante en el punto 3.3.5.

3.3.4 Técnica para la determinación del área superficial

Como se mencionó en el capítulo anterior, el rendimiento y la selectividad de los productos de las reacciones fotocatalíticas dependen de características específicas de las partículas como distribución de tamaño, forma o área superficial (Merkus, 2014).



El área superficial es toda la superficie por gramo de semiconductor. Específicamente para esta propiedad física se piensa que existe una relación lineal con respecto a los productos de la reacción fotocatalítica, es decir, cuando el área superficial se incrementa, sin cambio en las propiedades de la superficie, la cantidad de sustrato adsorbido es suficiente y por lo tanto velocidad de reacción aumenta (Kaneko, 2002). Por otra parte, se tiene la porosidad que es poco o nada uniforme y su determinación tiene la finalidad de conocer la distribución del tamaño o volumen de poros en función del radio (Droguett, 1983).

La medición del área superficial y volumen de poro se realizó para todos los materiales fotocatalíticos evaluados en este trabajo; para ello, inicialmente se efectuó una desgasificación del material con el objetivo de eliminar interferencias de medición debidas a gases absorbidos en la superficie del material. La temperatura de desgasificación fue de 140 °C en flujo dinámico de N₂ durante 12 horas aproximadamente. Posteriormente se realizó la determinación de área superficial de los fotocatalizadores mediante la técnica de adsorción volumétrica de N₂ a 77°K. El equipo de medición utilizado fue un Bel-Sorp mini II el cual cuenta con tres puertos para muestra, una detección mínima de área superficial de 0.01 m²/g y rango de presión de 0-133 KPa. Los resultados fueron analizados mediante un programa computacional para obtener el área superficial específica por el método de Branauer Emmet Teller, BET y distribución de poro por BJH. En el caso de las FM y FNM se analizó mediante el método de Langmuir.

3.3.5 Técnica para la observación de la morfología (MEB)

La MEB permite analizar la superficie de los materiales haciendo incidir un haz de electrones en una muestra sólida, dichos electrones se conocen como primarios y suministran energía a los átomos del material los cuales liberan el exceso de energía como electrones secundarios (con energías menores a 50 eV) (Mittal, 2012). Éstos últimos son colectados, procesados y eventualmente enviados a un cañón de electrones en un tubo de Rayos catódicos con una pantalla de fósforo. El brillo del pixel registrado es proporcional a los electrones secundarios generados, como los puntos son muy rápidos y continuos producen una imagen en escala de grises.

Los análisis de microscopía electrónica de barrido se realizaron en un equipo JEOL Cambridge-Leica Stereoscan 440, las imágenes fueron creadas por dos tipos de detectores para electrones secundarios (ES) y retrodispersados (QBSD). El voltaje a utilizar fue de 20 Ev y la corriente de 1 nA.



3.3.6 Técnica para la determinación del contenido de óxidos (FRX)

Con la espectrometría de Fluorescencia de Rayos X (FRX) se pueden identificar los elementos que componen una muestra desconocida y las concentraciones en las que están presentes. En esta técnica al irradiar una muestra desconocida con Rayos X se emiten radiaciones que expulsan electrones de las capas interiores del átomo, posteriormente esta vacancia es ocupada por un electrón de otro orbital. Al ocuparse se da una pérdida de energía que se disipa en forma de fotones llamada radiación de fluorescencia y que es característica para cada elemento químico (Mora, 2008; Verma, 2007).

El análisis de contenidos de óxidos presentes en las fracciones de la arena fue realizado en el Laboratorio de Fluorescencia de Rayos-X del Departamento de Geoquímica en el Instituto de Geología de la UNAM. Las muestras fueron molidas hasta pasar la malla 200. Para el análisis de elementos mayoritarios se fundieron las muestras usando 0.8g de polvo y 7.2g de fundente. Para analizar los elementos traza se prepararon muestras prensadas usando 5.6g de muestra y 1g de cera-c como aglutinante.

3.3.7 Técnica para la determinación de fases cristalinas o mineralógicas (DRX)

Los Rayos X corresponden a radiaciones ionizantes muy energéticas que ayudan a la medición de distancias con longitudes de ondas de 10^{10} m o el equivalente a 1 \AA . Cuando una superficie es irradiada con Rayos de la longitud de onda anterior pueden ser sometidos a una difracción consecuencia de su interacción con el cristal de muestra la cual tendrá un ángulo de difracción igual al haz de luz irradiado (Cortes *et al.*, 2006)

Para la determinación de las fases cristalinas de los fotocatalizadores de prueba se realizó la prueba de Difracción de Rayos X mediante un difractor marca Siemens D5000 con detector de centelleo $\text{CoK}\alpha$ con los softwares MATCH 1.0! y DIFFRAC plus 2005 usando la base de datos ICDD PDF-2 2009³.

3.3.8 Técnica para la determinación de la energía de Brecha (UV-Vis)

Mediante la espectroscopia de UV-Vis es posible cuantificar las transiciones electrónicas que sufren las moléculas cuando son irradiadas con radiación electromagnética de la región visible, ultravioleta cercana (UV) e infrarroja cercana (NIR) del espectro electromagnético (longitud de onda entre 380nm y 780nm).

³ PDF = Powder Diffraction File.



Para realizar el análisis de UV-Vis se utilizó un espectrómetro Varian Cary 500 en donde colocaron cada una de las muestras en una celda de teflón alineada al haz incidente del equipo, la longitud de onda de estudio fue de 200 a 2500 nm.

3.3.9 Técnica cromatográfica para la determinación de hidrógeno

La cromatografía es un método en donde una muestra problema pasa a través de una fase estacionaria mediante una fase móvil, cuando ambas fases se encuentran en contacto existe una interacción entre los componentes de la muestra que permite que cada compuesto tenga diferentes tiempos de paso para una misma longitud de la fase estacionaria.

Para determinar el tiempo de cada compuesto se obtienen cromatogramas que representan la señal de una propiedad específica del analito registrada por un sistema de detección. La cromatografía se puede clasificar en cromatografía de adsorción, reparto, intercambio iónico o tamiz molecular y según la naturaleza de la fase estacionaria las técnicas de detección pueden ser cromatografía en papel, capa fina, columna, líquidos, gases o fluidos supercríticos (Freifelder, 2003). Para llevar a cabo la detección se utilizan sistemas tal como se muestran en el *Anexo I*.

Con el objetivo de cuantificar el hidrógeno producido en ambos sistema fotocatalíticos estudiados (UV y solar) se recurrió a la cromatografía de gases. En el sistema de evaluación con irradiación UV se realizaron las mediciones 20 segundos después de la apertura de la válvula de muestreo para permitir que el desplazamiento de la mezcla de gases generada hasta el “loop” del cromatógrafo. Se desarrolló una curva de calibración de alto y bajo rango para la determinación de H₂ y CH₄. El pico correspondiente al hidrógeno de tiempo de retención de 2.818 minutos y se utilizó como gas acarreador nitrógeno (*Anexo I*). En el caso del sistema en el simulador solar la cuantificación de hidrógeno se realizó acoplado el reactor al CG. La inyección de la muestra fue automática en donde un tiempo de inyección de 40 milisegundos son equivalentes a 200 nL.

3.3.10 Técnica para la determinación de carbono orgánico total (COT)

El carbono orgánico total COT es uno de los mejores medios para evaluar la cantidad de compuestos orgánicos en agua. Esta técnica generalmente consiste en la oxidación del material orgánico disuelto para producir dióxido de carbono y agua, es decir su mineralización (Ibrahim, 2014).

La determinación del carbono orgánico total se realizó por el método de combustión infrarrojo en donde 10 a 15 mL de la muestra fueron filtrados con una membrana de 0.45 µm de diámetro de poro, después se colocó en una celda de vidrio. No fue necesario ajustar el pH a 2 debido a que las disoluciones de ácido fórmico se encontraron en un



rango de pH 1-3. Antes de colocar en el equipo TOC-L Shimadzu se selló con papel aluminio y cerró con un tapón de rosca de plástico, para la preservación de las muestras se colocaron los tubos de vidrio en una hielera y se mantuvieron a 1°C en ausencia de luz.

3.3.11 Técnica espectrofotométrica colorimétrica para la determinación de Fe lixiviado

La presencia de hierro en agua puede determinarse mediante colorimetría y espectrofotometría de absorción atómica, considerando todas las formas en las que el hierro puede encontrarse presente como es soluble, coloidal o en suspensión (Rigola, 1990).

Para conocer la cantidad de hierro residual de la reacción se llevó a cabo la determinación de hierro lixiviado por el método espectrofotométrico con un kit Ferrospectral de Merck que consiste en la adición de reactivo que contiene tioglicolato amónico (Fe-AN), que mineraliza los complejos de hierro y lo reduce a Fe (III). El cambio de las especies de hierro produjo una coloración violeta azulado. La técnica se desarrolló con 5 mL de muestra a la cual se añadirán 6 gotas de Fe-AN, posteriormente se agitará durante 3 minutos y mediante la extracción de una alícuota de la disolución patrón se colocó en una celda de cuarzo para obtener la medición de un espectrofotómetro Spectroquant NOVA-60, marca Merck.

3.4 Diseño de experimentos

La metodología estadística para la planificación y análisis de los experimentos involucró los efectos de las variables consideradas de influencia en las respuestas de producción de hidrógeno y carbono orgánico total.

Basado en el análisis de la literatura consultada las variables del sistema fueron las siguientes:

- ❖ Concentración de contaminante en agua.
- ❖ Dosis de fotocatalizador utilizado para la reacción fotocatalítica.
- ❖ Tiempo de irradiación.

El diseño de experimentos seleccionado fue un diseño factorial 2^k de tres factores con dos niveles debido a su capacidad de evaluar de manera exploratoria el comportamiento del sistema con un número de experimentos que contribuye a disminuir la varianza del error experimental, aumentando la precisión.

El número de experimentos se determinó por la Ecuación 4:

$$\text{Numero de experimentos} = 2^k = 2^3 = 8 \quad \text{Ec (4)}$$



Los valores de las variables se categorizaron como se muestra en la Tabla 3.2:

Tabla 3.2. Categorización de variables para evaluación de hidrógeno con disolución de ácido fórmico.

Factores experimentales	-1	0	1
A: Concentración de contaminante en agua (ácido fórmico) (% v/v)	1	10.55	20
B: Cantidad de fotocatalizador de FeO _x /TiO ₂ (mg/L)	0.1	0.55	1
C: Tiempo de irradiación (h)	2	5	8

La matriz de variables categóricas aleatorizada fue obtenida a través del programa StatGraphics Centurion la cual fue codificada según las Tablas 3.3 y 3.4, para determinar el comportamiento el espacio no solo como una línea recta sino también evaluando la posibilidad de que existiese una curvatura entre puntos extremos se añadieron tres puntos centrales a la matriz de diseño. El análisis de variables se realizó con el estudio de los residuos en el gráfico de probabilidad normal, se determinó la interacción de los factores y se calcularon los efectos principales en el proceso de producción de hidrógeno mediante fotocatalisis heterogénea utilizando ácido fórmico.

Tabla 3.3. Matriz de variables codificadas diseño factorial 2³

Matriz de variables codificadas			
Exp.	Ácido fórmico (% v/v)	Dosis de catalizador (g/L)	Tiempo de reacción (h)
1	-1	1	1
2	1	-1	-1
3	1	1	-1
4	-1	-1	1
5	-1	-1	-1
6	1	-1	1
7	0	0	0
8	1	1	1
9	-1	1	-1
10	0	0	0
11	0	0	0

Tabla 3.4. Matriz de variables naturales diseño factorial 2³

Matriz de variables FM			
Exp.	Ácido fórmico (% v/v)	Dosis de catalizador (g/L)	Tiempo de reacción (h)
1	1	1	8
2	20	0.1	2
3	20	1	2
4	1	0.1	8
5	1	0.1	2
6	20	0.1	8
7	10.5	0.55	5
8	20	1	8
9	1	1	2
10	10.5	0.55	5
11	10.5	0.55	5

Condiciones de reacción para pruebas fotocatalíticas con luz solar simulada

La evaluación fotocatalítica en condiciones solares se llevó a cabo mediante las condiciones de reacción que presentaron la mejor respuesta de producción de hidrógeno. Bajo estas condiciones también se realizaron pruebas fotocatalíticas evaluando tamaño de partícula de fotocatalizador, el efecto de la luz visible y tipo de agente de sacrificio. Para referir a cada reacción se tiene la siguiente estructura en base a la nomenclatura de la Tabla 3.5.



Material-Molienda-Agente de sacrificio-Filtro

Tabla 3.5. Nomenclatura para referenciar condiciones de reacción evaluadas en el simulador solar.

Material	
Fracción Magnética	FM
Molienda	
Con Molienda 10 min	CM
Sin Molienda	SM
Agente de sacrificio	
Ácido Fórmico	AF
Ácido Sulfúrico	AS
Ácido Acético	AA
Condiciones de reacción: Filtros	
Sin Filtros	SF
Filtros de UV y AM1.5	CF



4. Resultados y discusión

4.1 Caracterización de fotocatalizadores

4.1.1 Distribución de tamaño de grano del fotocatalizador de óxidos de hierro y titanio

Las masas de arena correspondientes a las fracciones tamizadas con las diferentes mallas son reportadas en la Tabla 4.1, en la que se presenta cada uno de los tamices con sus respectivas aperturas de malla, el porcentaje individual o acumulado retenido y el porcentaje de material que atravesó cada tamiz.

Tabla 4.1. Datos de análisis granulométrico por tamizado para arena negra antes de separación magnética.

Número de Tamiz	Apertura (in)	Apertura (mm)	Peso retenido (g)	Porcentaje individual retenido (%)	Porcentaje acumulado retenido (%)	Porcentaje atravesando (%)
35	0.0197	0.50038	3.3747	3.1662	3.1662	96.8338
50	0.01188	0.297	21.2674	19.9537	23.1200	76.8800
60	0.01	0.25	8.4481	7.9263	31.0463	68.9537
80	0.00708	0.177	36.6203	34.3583	65.4046	34.5954
100	0.0059	0.14986	16.9105	15.8660	81.2706	18.7294
140	0.0041	0.10414	11.8605	11.1279	92.3984	7.6016
400	0.0013	0.03302	7.8762	7.3897	99.7881	0.2119
<400			0.2258	0.2119	100.0000	0.0000
			106.5835			

La mayor parte del material fue retenida en la malla No. 80 (34.4% individual retenido) mientras que sólo el 7.4% individual retenido se consiguió con la malla No. 400, el valor más bajo de retención sin considerar la masa con tamaños de partícula superior a los 0.5 mm, Figura 4.1.

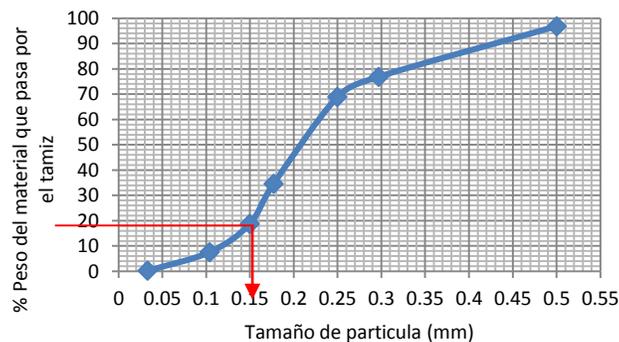


Figura 4.1. Distribución de tamaño de grano de la muestra de arena negra.

Debido a que la muestra utilizada para el análisis de la producción de hidrógeno está compuesta por granos de tamaño inferior a 0.15 mm, sólo el 18.7% de la arena sin

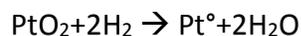


tratamiento físico fue usada ya que realizar una separación con un tamaño de grano mayor podría aumentar la concentración de SiO₂.

4.1.2 Tamaño de la partícula de platino en el fotocatalizador de referencia Pt/TiO₂

El tratamiento de reducción a temperatura programada (TPR) al que fue sometido el PtO₂/TiO₂ generó el perfil de temperatura presentado en la Figura 4.2. En este perfil se observan dos ventanas de reducción. La primera ventana se localiza en el rango de 50°C a 150°C y según lo reportado Morales *et al.* (2005) dicha señal podría corresponder a la reducción del platino de acuerdo a la reacción 30, mientras que la segunda ventana de reducción, que aparece por encima de 250°C podría deberse al desprendimiento de trazas de la sal precursora.

(30)



Estos resultados concuerdan con lo reportado por Changbin, Hong y Ken-ichi *et al.* (2006) quienes impregnaron TiO₂ con H₂PtCl₆ y localizaron en el perfil de TPR⁴ dos picos de consumo de hidrógeno, a 80°C (reducción de especies de óxido de platino) y a 360°C (reducción de oxígenos superficiales del TiO₂) argumentando que la presencia del platino favorece la reducción del oxígeno en la superficie del TiO₂. De manera similar Sung S., Hyun Hee H. y Sung Chang C. (2012) sintetizaron Pt/TiO₂ impregnando con una sal de cloruro de platino un soporte comercial de TiO₂ Degussa P25. Para este material se obtuvo un perfil de reducción a temperatura programada⁵ en el que la reducción de especies de metal noble fue asignada a los 154°C. Además, reportaron dos ventanas de reducción más, una correspondiente a la reducción de especies de TiO₂ interaccionando con Pt (alrededor de 200°C) y otra relacionada con las partículas de TiO₂ superficiales (superior a 300°C). Debido a lo anterior y considerando los valores reportados en la Figura 4.2, es posible asegurar que las especies de óxido de platino fueron transformadas a platino metálico además de una reducción de la superficie del soporte.

⁴ Condiciones del proceso de reducción a temperatura programada: 0.5 g de Pt/TiO₂, 1% m/m de carga de Pt, 50 cc/min de flujo de gas de H₂/Ar 5%.

⁵ Condiciones del proceso de reducción a temperatura programada: 0.3 g de Pt/TiO₂, 1% m/m de carga de Pt, 50 cc/min de flujo de gas de H₂/He 5%.

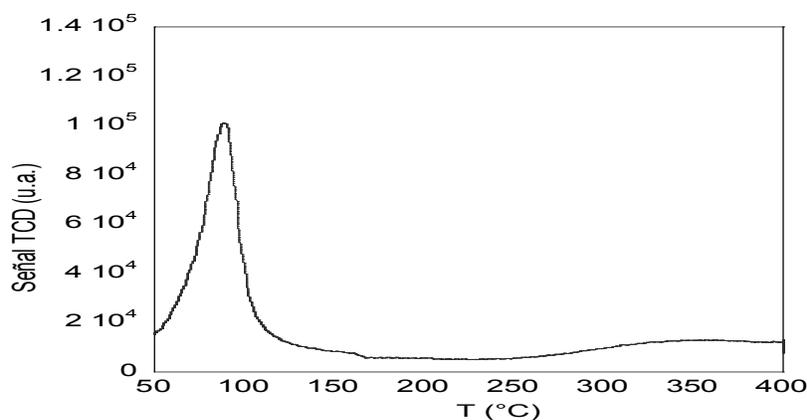


Figura 4.2. Perfil de reducción del catalizador Pt/TiO₂.

No sólo es importante aseverar la presencia de platino metálico en la superficie del material también es necesario conocer el tamaño de la partícula ya que es una característica física que influye en la actividad fotocatalítica (Ni et al., 2007). Para esto se obtuvieron imágenes de Microscopía Electrónica de Transmisión (MET) (con electrones retrodispersados) en campo oscuro del catalizador Pt/TiO₂ (Figura 4.3).

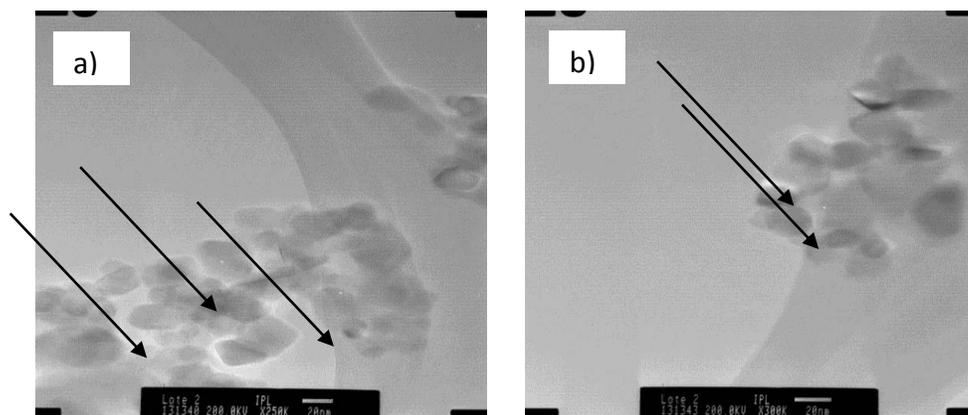


Figura 4.3. Micrografías obtenidas por MET con electrones retrodispersados del catalizador Pt/TiO₂, a) 200 kV, X250K; b) 200kV, X300K.

En la micrografía se notan tres nanopartículas de Pt de tamaños 2.1, 1.3 y 1.1 nm respectivamente. En la micrografía b se aprecian dos nanopartículas de Pt depositadas de tamaños 2.3 y 0.9 nm. Las observaciones sugieren que el método de síntesis empleado favoreció la formación de nanopartículas de Pt altamente dispersas sobre los cristales de titania.

4.1.3 Determinación de las propiedades texturales

Las isothermas obtenidas mediante la adsorción física de nitrógeno a 77K para fracciones de FNM, FM, FM-CM y Pt/TiO₂ se presentan en las Figuras 4.4 a 4.10.

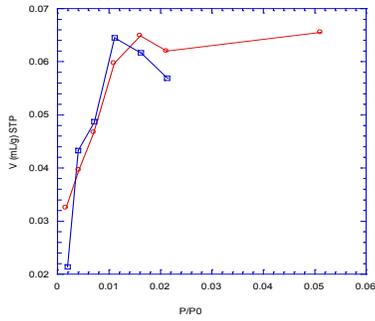


Figura 4.4. Isothermas de adsorción de N₂ de la FNM (Isotherma de BET).

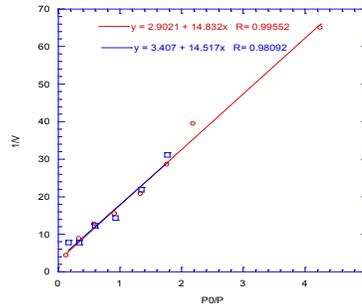


Figura 4.5. Isothermas de adsorción de N₂ de la FNM (Isotherma de Langmuir).

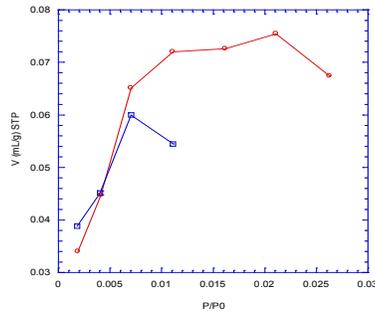


Figura 4.6. Isothermas de adsorción de N₂ de la FM (Isotherma de BET).

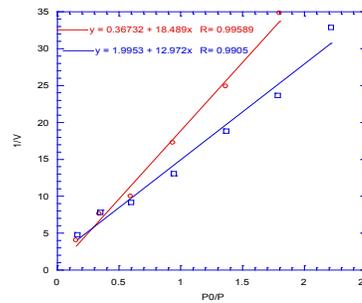


Figura 4.7. Isothermas de adsorción de N₂ de la FM (Isotherma de Langmuir).

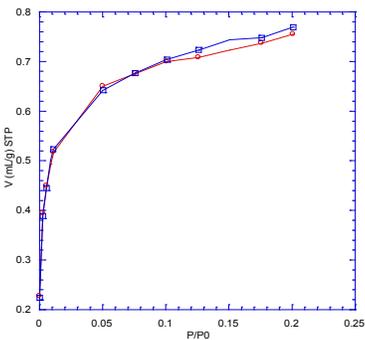


Figura 4.8. Isothermas de adsorción de N₂ de la FM-CM (Isotherma de BET).

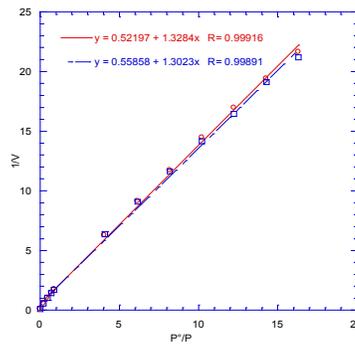


Figura 4.9. Isothermas de adsorción de N₂ de la FM-CM (Isotherma de Langmuir).

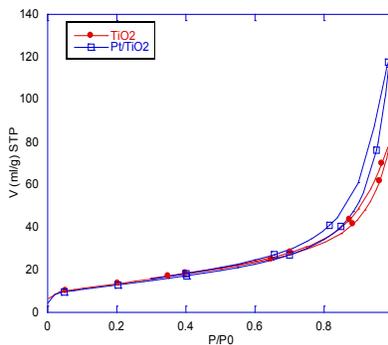


Figura 4.10. Isothermas de adsorción de N₂ del soporte (TiO₂) y del fotocatalizador Pt/TiO₂.



De acuerdo con la clasificación de la IUPAC para tipos de isothermas de fisisorción, la curva de volumen de nitrógeno adsorbido para la FNM, FM y FM-CM presenta un comportamiento de isoterma tipo I que es de perfil cóncavo respecto a P/P^0 , la superficie externa superficial es pequeña y la adsorción se encuentra limitada por el volumen de microporos (<2 nm) más que por el área superficial interna.

Las isothermas del soporte y el fotocatalizador de referencia corresponden al tipo IV con un lazo de histéresis asociado a la condensación del gas en los mesoporos (2-50 nm), en los materiales que presentan este tipo de isothermas se asume que la adsorción se lleva a cabo en multicapas. El tipo de lazo de histéresis para el TiO_2 , así como para Pt/TiO_2 no tiene limitaciones con respecto a P/P^0 y puede ser consecuencia de aglomerados de partículas con poros en forma de ranura.

Debido a que la adsorción en la FNM, FM y FM-CM forma una monocapa es posible obtener los valores del volumen de nitrógeno adsorbido por gramo de material y área superficial mediante la ecuación de Langmuir linealizada (*Anexo D*). En el caso de TiO_2 y Pt/TiO_2 se utilizó el método de Brunauer, Emmet y Teller (BET), los valores calculados se presentan en la Tabla 4.2.

Tabla 4.2. Propiedades superficiales de FNM, FM y del fotocatalizador Pt/TiO_2 .

Muestra	Área (m^2/g)	Volumen de monocapa (mL/g)
FNM	0.29 ± 0.005	0.0682 ± 0.001
FM	0.28 ± 0.071	0.0656 ± 0.016
FM-CM	3.17 ± 0.004	0.72825 ± 0.0009
TiO_2	50.08 ± 0.791	11.507 ± 0.182
Pt/TiO_2	46.45 ± 0.031	10.673 ± 0.070

Dentro de las muestras analizadas, el TiO_2 es el material con a mayor área superficial, muy similar a la reportada por el fabricante ($50 m^2/g$). Tomando como base el área de este semiconductor comercial, la fracción no magnética de la arena representa sólo un 0.59% de este valor, la FM representa el 0.57% y la FM-CM el 6.33%. En cuanto al fotocatalizador de referencia la deposición de partículas de Pt dispersadas sobre la superficie de la titania provocó una disminución de 7.25% en el área superficial medida y del 8% en el volumen de la monocapa (V_m).

La reducción de tamaño produjo un aumento de casi 1011% del área de la FM para dar un valor de $3.172 \pm 0.004 m^2/g$. De igual manera a los valores de área el volumen de la monocapa es superior en el caso de la FM-CM. No obstante, el volumen es lo suficientemente pequeño para apreciar efectos de transporte intrapartícula considerables. Lo anterior es análogo a resultados reportados en la literatura. Chen *et al.* (1999) estudiaron arena negra con tamaños de partícula entre 200-300 μm y determinaron un área superficial de $3 m^2/g$ cuando el material no fue sometido a ningún



tipo de tratamiento de tamizado, también Cruz-Sanchez *et al.* (2004) caracterizaron arena compuesta de óxidos de hierro y titanio con un tamizado de clases 48-200 de malla y determinaron un área superficial de $1.18 \text{ m}^2/\text{g}$.

Como se mencionó anteriormente el área es un parámetro de influencia en la producción de hidrógeno mediante fotocátalisis heterogénea por tal motivo es posible pensar que los materiales obtenidos a partir de la arena podrían verse afectados debido a su pequeña área superficial comparada con el Pt/TiO_2 .

4.1.4 Morfología

Además del tamaño de grano y el área superficial, la observación de las muestras por microscopía electrónica es una buena aproximación para determinar la naturaleza de los elementos presentes y su dispersión en la superficie.

Las Figuras 4.11 y 4.12 muestran las micrografías para las fracciones magnética y no magnética de la arena. Es apreciable que la morfología de ambas muestras es rugosa e irregular, probablemente como consecuencia de la abrasión natural; además, existe una marcada diferencia de tonalidades en las imágenes lo cual indica una composición heterogénea de óxidos metálicos.

La Figura 4.13 muestra la micrografía electrónica de la FM-CM en la que se observa que al igual que las otras fracciones la morfología es irregular con granos de distintos tamaños, menores a los observados en las FM y FNM. A diferencia de la FM la micrografía de las partículas con menor tamaño, tienen geometrías mejor definidas. De la misma manera que para las fracciones de la arena, se realizaron los análisis de MEB para el soporte de TiO_2 comercial y el fotocatalizador de referencia Pt/TiO_2 (Figuras 4.14 y 4.15). Ambos materiales muestran una morfología similar de tipo granular, lo cual indica un efecto muy poco significativo en cuando se soporta 1% m/m de Pt sobre la superficie de la TiO_2 P25.

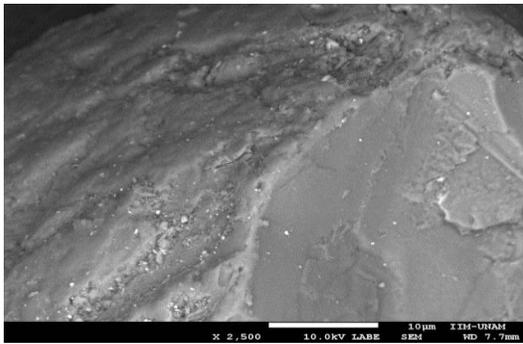


Figura 4.11. Micrografía de muestra FNM.

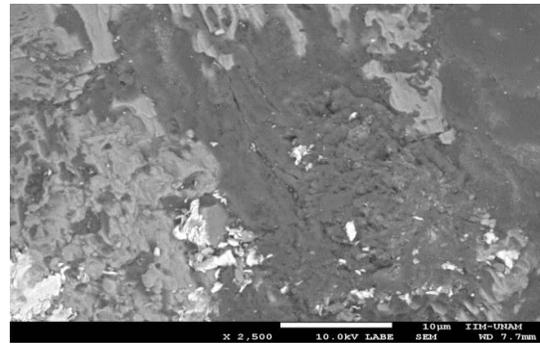


Figura 4.12. Micrografía de muestra de arena FM.

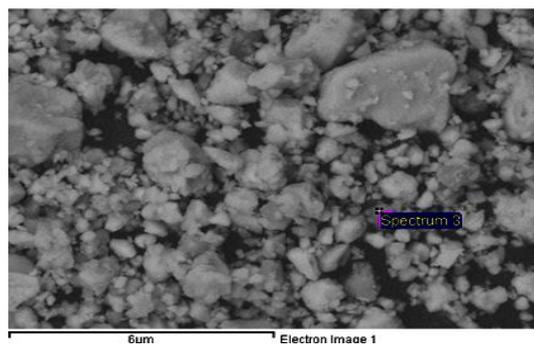


Figura 4.13. Micrografía de muestra FM-CM.

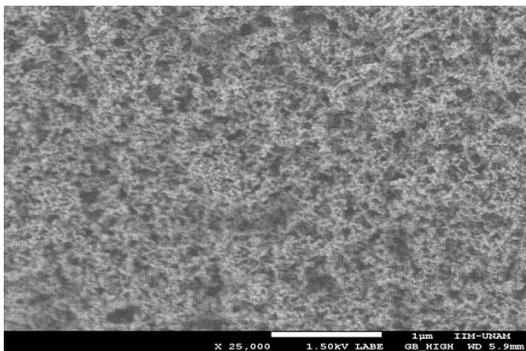


Figura 4.14. Micrografía de TiO_2 Degussa P25.

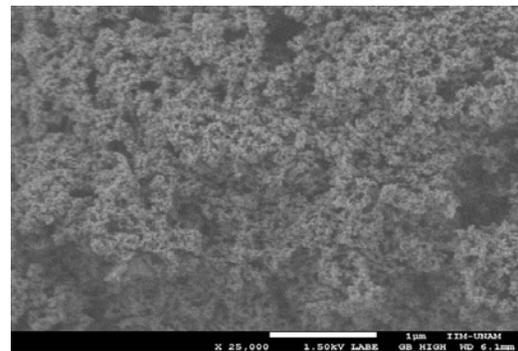


Figura 4.15. Micrografía de fotocatalizador Pt/ TiO_2 .

En las micrografías de la arena negra se aprecian diversos sitios blanquecinos que se examinaron por un sistema de microanálisis por espectroscopia de dispersión de Rayos X (por sus siglas en inglés EDS); los resultados se presentan en las Figuras 4.16 A'-B' y C' para FNM, FM Y FM-CM, respectivamente.

Para la fracción no magnética los elementos detectados fueron Fe, Ti, Si, S, C, Mg, Al, P, Zn, Ca, Na, K, y para la magnética Fe, Ti, Si, O, Al, Mg, Ni, Cr, Ca, Na, K. Era de esperarse que en la fracción no magnética sólo se presentaran materiales diamagnéticos con contenidos de calcio, sodio o silicio, en donde dos electrones en una misma órbita tienen spines opuestos que proporcionan un momento magnético neto igual a cero, sin embargo, es probable que se localicen en ambas muestras.

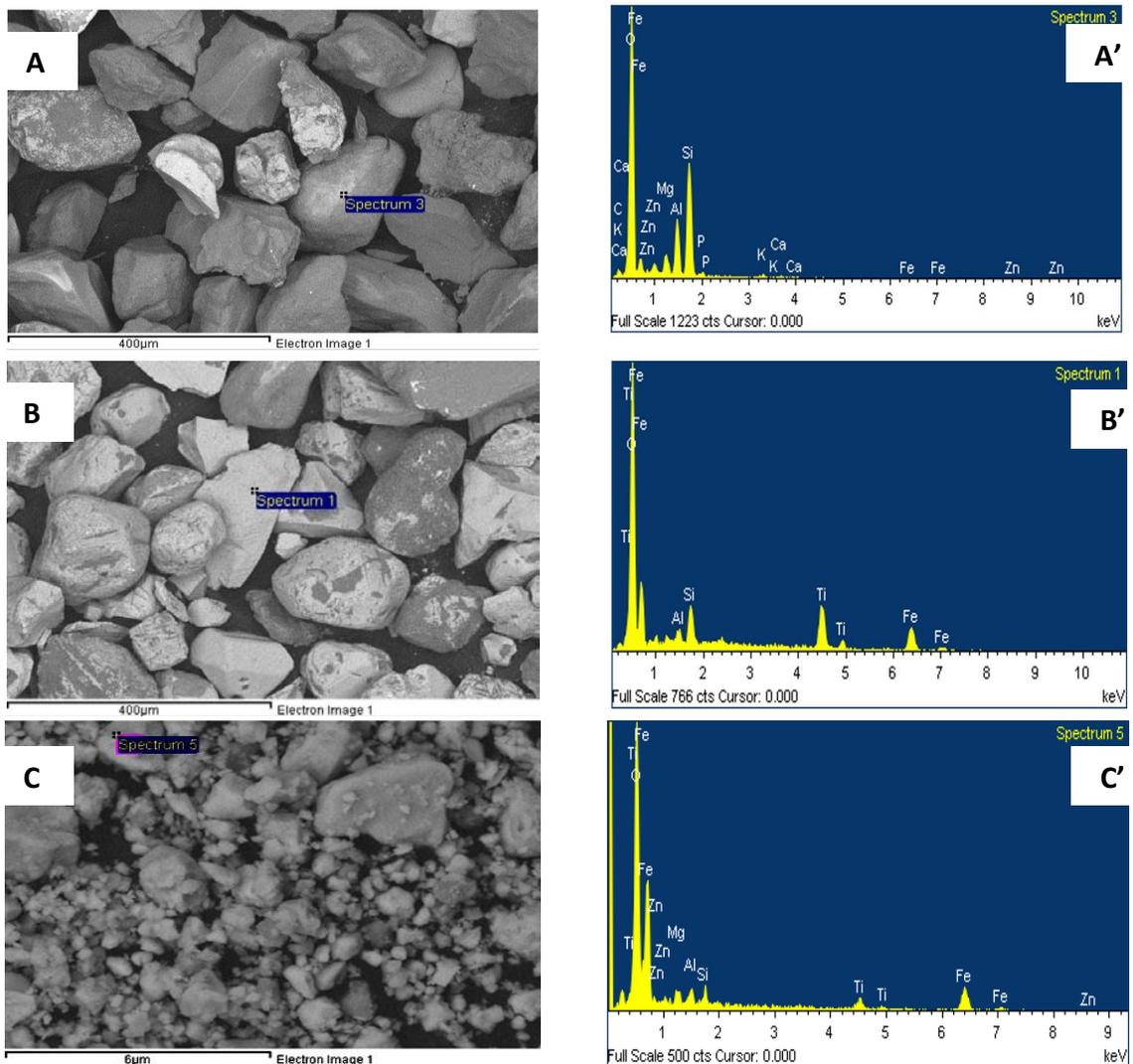


Figura 4.16. Elementos identificados por análisis EDS en un punto señalado en las micrografías correspondientes a la fracción no magnética (A, B) y magnética de la arena (C, D).



Por otro lado, los compuestos paramagnéticos con electrones no compartidos en la capa 3d como el Ti, V, Cr Mn, Fe, Co, Ni y Cu que producen momentos magnéticos proporcionales al número de electrones no apareados debieron concentrarse en la fracción magnética de la arena negra.

No es evidente una total separación de los compuestos diamagnéticos y paramagnéticos con los resultados obtenidos mediante estos análisis, no obstante, sí elucidan la presencia de compuestos titanio férricos en ambas fracciones.

Los elementos detectados en la muestra FM-CM analizada fueron Mg, Al, Si, Ti, Fe, Zn, que también están presentes en la FM. Es decir, el proceso de molienda no afecta la composición elemental de las muestras de óxidos de hierro y titanio. Además, en los resultados de la FM se identificaron elementos como Ni, Cr, Ca, Na, K que no fueron detectados en la FM-CM, tal vez debido a la heterogeneidad de los granos en la muestra de fotocatalizador.

4.1.5 Determinación de la composición química elemental

Los análisis por FRX para los elementos mayoritarios y minoritarios se presentan respectivamente en la Tabla 4.3 y 4.4.

Tabla 4.3. Elementos mayoritarios para FNM y FM obtenida por Fluorescencia de Rayos X.

Muestra	% SiO ₂	% TiO ₂	% Al ₂ O ₃	% Fe ₂ O ₃	% MnO	% MgO	% CaO	% Na ₂ O	% K ₂ O	% P ₂ O ₅	Suma
FM	6.824	10.154	1.582	77.583	0.612	2.412	1.055	0.576	0.054	0.284	98.926
FNM	43.34	3.993	7.885	17.54	0.405	3.122	7.628	1.863	0.727	1.014	90.137

Unidades de los porcentajes reportados de %m/m.
Pérdida de masa por calcinación de 2% para cada una de las muestras analizadas.

Tabla 4.4. Elementos traza para FNM y FM obtenida por Fluorescencia de Rayos X.

Muestra	Rb	Sr	Ba	Y	Zr	Nb	V	Cr	Co	Cu	Zn
FM	5	34	435	23	529	86	2011	5421	207	278	1495
FNM	7	320	80	80	8951	49	275	66181	74	2087	13291

Unidades de los porcentajes reportados de ppm.

Los elementos identificados para ambas fracciones de arena son los mismos que los presentados en los resultados de EDS, sin embargo, para el análisis de FRX se proporcionan los porcentajes en forma de óxidos. El FeO_x identificado en la FM fue el elemento mayoritario con un 77.5% m/m y después se encontró el TiO₂ con 10.15% m/m. Por otro lado, los porcentajes de óxido de hierro y titanio se concentraron principalmente



en la FM mientras que el SiO₂ se centró principalmente en la FNM al igual que los óxidos de aluminio y calcio.

Estos resultados concuerdan con los datos reportados por otros autores (Tabla 4.5) en donde se establece que los óxidos de hierro y titanio se consiguen concentrar en las clases con tamaños de partícula <0.15 mm.

Tabla 4.5. Clases granulométricas en las que se detectaron concentraciones de óxidos de hierro y titanio provenientes de muestras de arena negra.

Óxidos de hierro		Óxidos de hierro y titanio		Referencia
Formula química	Clase (µm)	Formula química	Clase (µm)	
Fe ₃ O ₄	100-50	FeTiO ₃	100-50	Margineanu et al.
Fe ₃ O ₄	210-0	TiO ₂	210-0	Serrano B.
Fe _x O _x	125-90	TiO ₂	125-90	Premaratne et al.

El hierro al encontrarse reportado como FeO_x no se puede asociar a un solo compuesto, por lo tanto, es necesario determinar las proporciones en las cuales se encuentra como óxido o como ilmenita en el total de la muestra de FM (*Anexo F*).

De acuerdo a los cálculos realizados con base en los resultados de los análisis del FRX el 9.81% de la muestra es FeO, 19.282% es FeTiO₃ y el 7.095% de hierro está dentro de la molécula de la ilmenita. El total de hierro en la muestra es de 54.263% Fe por lo tanto si el 7.095% del hierro presente en la muestra está dentro de la molécula de la ilmenita el 47.168% de Fe se encuentra mezclado como hematita, maghemita u otras especies de hierro. Respecto a los elementos traza localizados en la muestra, los óxidos de Sr, Zr, Cr, Cu y Zn se encuentran en mayor proporción en la FNM, no así los óxidos de Ba, Y, Nb y Co.

4.1.6 Determinación de las fases mineralógicas

El análisis de Difracción de Rayos X de ambas fracciones de arena y de la FM-CM proporcionó los difractogramas que se presentan en la Figura 4.17 y 4.18 respectivamente. Para cada pico de difracción se determinaron el tamaño de cristal mediante la ecuación de Scherrer, la distancia interplanar por medio de la ley de Bragg y también los parámetros de red utilizando las ecuaciones A1, A2 o A3 (*Anexo I*).

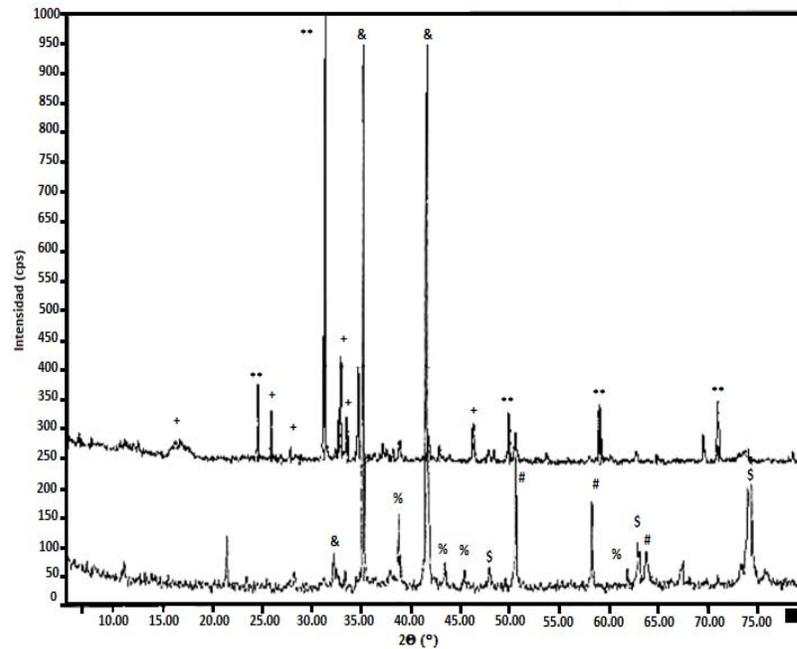


Figura 4.17. Difractograma de Rayos X para la muestra FM (inferior): &-ilmenita, #-hematita, \$-magnesioferrita, %-maghemita. Y FNM (superior): **-Oxido de silicio, +-Albita.

En la fracción magnética, los picos de difracción fueron identificados como ilmenita (FeTiO_3 , PDF 73-1256 y 75-0519), hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, PDF 89-8104), maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, PDF 004-0755) y magnesioferrita (MgFe_2O_4 , PDF 89-3084).

Los resultados de tamaño de cristal y parámetros de red para la ilmenita, hematita, magnesioferrita y maghemita se presentan en la Tabla 4.6.

Tabla 4.6. Tamaño de cristal y parámetros de red de FM, ilmenita, hematita, magnesioferrita, maghemita identificados mediante el análisis de Rayos X.

2θ (°)	Fase	B (rad)	d_p (nm)	d_{hkl} (Å)	h	k	l	a	PDF
32.58387	$\text{Fe}_{1.10}\text{Ti}_{0.90}\text{O}_3$	0.00698	28.91950	4.97324	1	0	4	5.09	73-1256/75-0519
35.18201	$\text{Fe}_{1.10}\text{Ti}_{0.90}\text{O}_3$	0.00262	209.43087	6.27075	1	1	0	5.09	73-1256/75-0519
38.77944	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	0.00872	22.50629	2.69630	2	2	0	7.62	04-0755
41.47752	$\text{Fe}_{1.10}\text{Ti}_{0.90}\text{O}_3$	0.00349	154.14654	6.76390	0	2	1	5.09025	73-1256/75-0519
43.47609	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	0.00697	24.92155	2.41685	3	1	0	7.64306	04-0755
45.4247	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	0.00518	43.26747	2.31841	3	1	1	7.68930	04-0755
47.92291	MgFe_2O_4	0.00436	99.24321	2.20414	3	3	1	9.60763	89-3084
50.62099	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	0.00523	32.68426	2.09380	0	2	4	5.01404	89-8104
58.2655	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	0.00349	73.82738	1.83871	0	1	8	5.02081	89-8104
61.86296	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	0.00436	43.62352	1.74149	4	4	0	7.78819	04-0755
62.96217	MgFe_2O_4	0.00436	38.68598	1.71413	4	4	0	9.69661	89-3084
63.81156	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	0.00872	21.87432	1.69367	3	0	0	5.01254	89-8104
74.2542	MgFe_2O_4	0.00785	25.50674	1.48306	5	3	3	9.72504	89-3084



En la FNM los principales picos identificados fueron cuarzo (SiO_2 , PDF 63-77), gismondina ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, PDF 664-672) y albita ($\text{Na}(\text{AlSi}_3\text{O}_8)$, PDF 975-996).

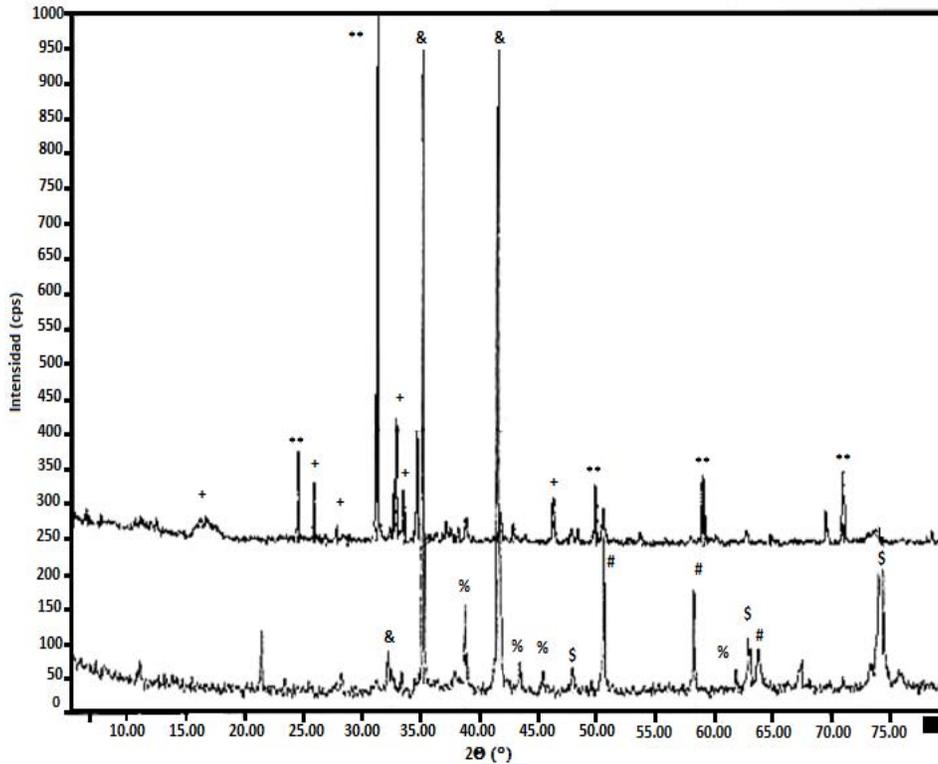


Figura 4.18. Difractograma de Rayos X para la muestra FM (inferior): &-ilmenita, #-hematita, \$-magnesioferrita, %-maghemita. Y FNM (superior): **-Oxido de silicio, +-Albita.

De la misma manera se determinó el tamaño de cristal, la distancia interplanar y los parámetros de red reportados en la Tabla 4.7.

Tabla 4.7. Tamaño de cristal y parámetros de red de FNM, cuarzo (SiO_2), gismondina ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) y albita $\text{Na}(\text{AlSi}_3\text{O}_8)$ identificados mediante el análisis de Rayos X.

2θ (°)	Fase	B (rad)	d_p (nm)	d_{hkl} (Å)	h	k	l	a	PDF
24.44	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	0.007	22.075	3.642	2	2	0	10.02	664-672
26.66	SiO_2	0.016	12.776	3.344	1	0	1	4.91	63-77
31.77	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	0.024	6.027	2.817	-3	0	2	10.02	664-672
33.03	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	0.003	60.043	2.712	-1	2	3	10.02	664-672
33.31	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	0.009	28.439	2.690	3	2	1	10.02	664-672
33.76	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	0.005	71.303	2.655	0	4	0	10.02	664-672
41.81	$\text{Na}(\text{AlSi}_3\text{O}_8)$	0.007	44.568	2.161	0	6	0	8.29	975-996
43.06	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	0.017	9.274	2.101	2	4	2	10.02	664-672
46.50	$\text{Na}(\text{AlSi}_3\text{O}_8)$	0.023	20.817	1.953	-4	2	2	8.29	975-996
50.18	SiO_2	0.017	8.751	1.818	1	1	2	4.91	63-77
51.11	$\text{Na}(\text{AlSi}_3\text{O}_8)$	0.011	14.453	1.787	-2	0	4	8.29	975-996
58.98	$\text{Na}(\text{AlSi}_3\text{O}_8)$	0.009	47.773	1.566	-4	2	4	8.29	975-996
71.07	$\text{Na}(\text{AlSi}_3\text{O}_8)$	0.014	18.569	1.326	-1	9	2	8.29	975-996



Las estructuras de ambas fracciones de la arena son cristalinas. En relación a esta propiedad Zunic, Vukomanovic, D. Škapin, Suvorov y Kovac (2014) mencionan lo siguiente:

“Materiales con alta cristalinidad contienen menos defectos estructurales, los cuales actúan como centros de dispersión de los electrones / huecos fotogenerados y en consecuencia promueven su recombinación”

Por lo tanto, a diferencia de los materiales amorfos se puede considerar que la distribución regular de los óxidos de hierro y titanio tiene poca interferencia en la actividad para la producción de hidrógeno, ya que no obstruye la movilidad del par e^-/h^+ .

La presencia de ilmenita, hematita y maghemita confirman lo descrito en el análisis de Fluorescencia de Rayos X, sin embargo, tomando en cuenta los difractogramas mostrados, es necesario aclarar que en la mezcla de óxidos de hierro reportada hasta este momento también se encuentra magnesioferrita $MgFe_2O_4$. La presencia de Mg^{+2} mejora la estabilidad del óxido de hierro además de que cuenta con una energía de banda capaz de absorber luz en la región visible del espectro electromagnético ($MgFe_2O_4$, $E_b=2.18$ eV) (Casbeer et al., 2012). No obstante se ha reportado que el potencial de reducción de la banda de conducción del $MgFe_2O_4$ es más positivo que el H^+/H_2 , en otras palabras, se favorecen las reacciones de oxidación del agua en lugar de las de reducción (Dom et al., 2011). Por otro lado, la albita es un aluminosilicato compuesto de 11.8% Na_2O , 19.4 Al_2O_3 y 68.8% de SiO_2 , su presencia es común en depósitos de arena de playa, dunas o ríos (Elzea et. al, 2013). Su pico máximo de absorción se encuentra en la región UV del espectro electromagnético, alrededor de los 220 nm, además tiene una débil absorción en la región visible (Cano et al., 2015; Zent et al., 2008). Al concentrarse en la FNM se muestra su débil atracción magnética. El diámetro de partícula calculado para las especies de ilmenita supera los 100 nm por lo cual no puede ser considerado como de tamaño manométrico, sin embargo para el resto de los óxidos de hierro los tamaños fueron menores al igual que para el cuarzo y silicatos.

Con el objetivo de observar los cambios en la cristalografía del fotocatalizador se determinaron las diferencias entre los patrones de difracción de Rayos X antes y después de la reducción de tamaño.

En la Figura 4.19 se muestran ambos patrones, el fotocatalizador sin reducción de tamaño se encuentra en la parte inferior mientras que el material sometido a molienda se presenta en la parte superior.

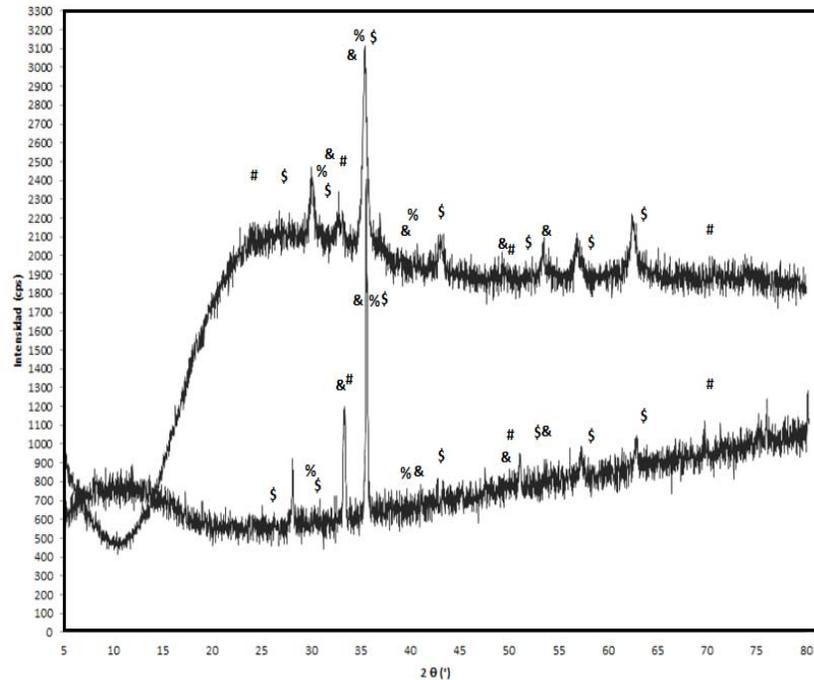


Figura 4.19. Patrones de difracción de Rayos X para FM (inferior) y FM-MC (superior). #-hematita, \$-maghemita, &-ilmenita, y %-magnesioferrita.

Las fases cristalográficas presentes fueron hematita (α - Fe_2O_3 , 01-89-8104), maghemita (γ - $\text{Fe}_{21.16}\text{O}_{31.92}$, 01-089-5892), ilmenita ($\text{Fe}(\text{TiO}_3)$, 01-83-0192) y magnesioferrita (Fe_2MgO_4 , 01-089-4924).

Dentro de los cambios más apreciables se observa que la intensidad del pico localizado a 2θ de 33.255° correspondiente a hematita disminuye después del proceso de molienda. Por otro lado, alrededor de 2θ a 35.00° se detectaron la ilmenita, magnesioferrita y maghemita en picos de difracción muy cercanos, los cuales incrementan en intensidad y disminuyen en anchura respecto a la baja del tamaño de cristal.

También se identifica un aumento de intensidad en los picos a 43.443° , 57.318° , 62.949° que puede ser atribuido a maghemita.

En el difractograma hay otras señales que corresponden a un feldespato, la más intensa a $2\theta=28^\circ$, aproximadamente. Este mineral sólo se observa en la muestra sin reducción de tamaño a diferencia de la muestra sujeta a molienda. La tarjeta de identificación que más se ajusta para estas señales es la anortita (PDF, 89-1472), mineral compuesto por aluminio, silicio, calcio y oxígeno $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ con una máxima intensidad de difracción a los 28.09° . No es anormal encontrar este tipo de mineral como componente de la arena negra en los diferentes tipos de yacimientos, incluso acompañado de otros aluminosilicatos como la albita y la ortoclasa.



En la Tabla 4.8 se presentan los resultados de tamaño de cristal, la distancia interplanar, y parámetros de red según las ecuaciones A1, A2 o A3 (Anexo G).

Tabla 4.8. Tamaño de cristal y parámetros de red de la FM-CM, ilmenita, hematita, magnesioferrita, maghemita identificados mediante el análisis de Rayos X.

2 θ (°)	Fase	B (rad)	d_p (nm)	d_{hkl} (Å°)	h	k	l	a	PDF
24.213	α -Fe ₂ O ₃	0.005	30.870	3.673	0	1	2	5.023	01-89-8104
26.133	γ -Fe _{21.16} O _{31.92}	0.012	13.510	3.407	2	1	1	8.3457	01-089-5892
30.191	Fe ₂ MgO ₄	0.010	16.904	2.958	2	2	0	8.366	01-089-4924
30.266	γ -Fe _{21.16} O _{31.92}	0.010	16.482	2.951	2	2	0	8.3457	01-089-5892
32.919	Fe(TiO ₃)	0.007	28.396	2.719	1	0	4	5.1233	01-83-0192
33.255	α -Fe ₂ O ₃	0.009	27.381	2.692	1	0	4	5.023	01-89-8104
35.000	Fe(TiO ₃)	0.014	47.273	2.562	1	1	0	5.1233	01-83-0192
35.562	Fe ₂ MgO ₄	0.014	21.549	2.522	3	1	1	8.366	01-089-4924
35.651	γ -Fe _{21.16} O _{31.92}	0.014	19.953	2.516	3	1	1	8.3457	01-089-5892
37.200	Fe ₂ MgO ₄	0.016	9.516	2.415	2	2	2	8.366	01-089-4924
40.293	Fe(TiO ₃)	0.003	153.433	2.237	1	1	3	5.1233	01-83-0192
43.332	γ -Fe _{21.16} O _{31.92}	0.016	9.731	2.086	4	0	0	8.3457	01-089-5892
48.807	Fe(TiO ₃)	0.003	55.647	1.864	0	2	4	5.1233	01-83-0192
49.602	α -Fe ₂ O ₃	0.010	14.629	1.836	0	2	4	5.023	01-89-8104
51.306	γ -Fe _{21.16} O _{31.92}	0.003	47.822	1.779	3	3	2	8.3457	01-089-5892
53.592	Fe(TiO ₃)	0.010	149.804	1.709	1	1	6	5.1233	01-83-0192
57.318	γ -Fe _{21.16} O _{31.92}	0.023	6.887	1.606	5	1	1	8.3457	01-089-5892
62.949	γ -Fe _{21.16} O _{31.92}	0.012	11.876	1.475	4	4	0	8.3457	01-089-5892
69.821	α -Fe ₂ O ₃	0.005	29.481	1.346	2	0	8	5.023	01-89-8104

Comparando los resultados de la cristalografía antes y después de molienda, el tamaño de cristal para la FM va de 21 a 209 nm mientras que para la FM-FC fue de 6 a 153 nm. Es apreciable que al someter al fotocatalizador a molienda, este presenta una reducción en el tamaño de cristal mostrando una mayor cantidad de especies con d_p menores a los 10 nm. Es probable que en cierta proporción estas partículas de pequeños tamaños sean las responsables del aumento en la actividad fotocatalítica.

4.1.7 Cálculo de la Energía de brecha

Con base en los resultados obtenidos por la SEM, DRX y FRX se puede considerar que a ciertas longitudes de onda se tendrán diferentes tipos de excitación asociados a los compuestos de cada muestra de fotocatalizador en particular. El espectro de Reflectancia difusa UV-Vis de la fracción magnética (FM), no magnética (FNM) y magnética con molienda (FM-CM) de la arena así como del fotocatalizador de referencia se muestra en la Figura 4.20.

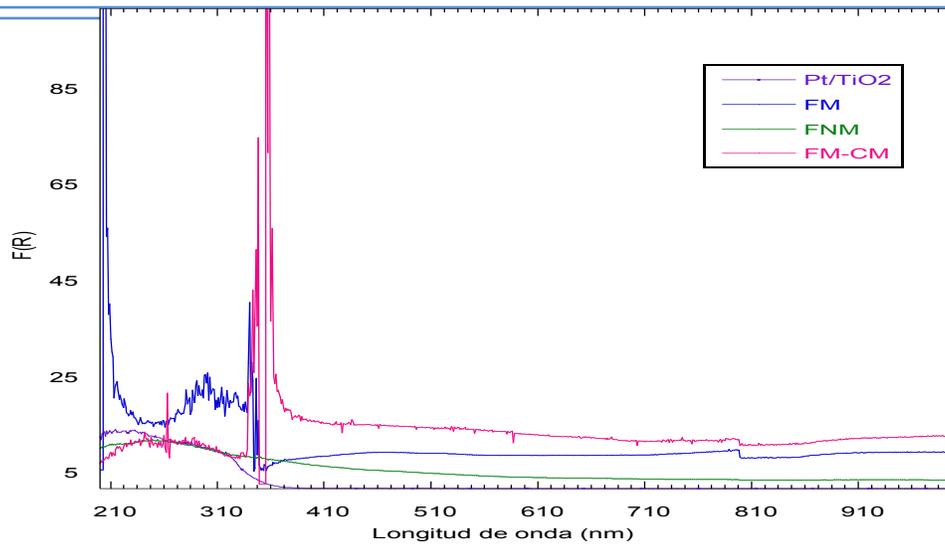


Figura 4.20. Espectro de absorción UV-Vis para las fracciones de arena negra, soporte y fotocatalizador de referencia.

Los espectros de absorción de la FM, FNM y FM-CM tienen un valor máximo en el rango de 220 nm a 360 nm (región UV-B,) después de estos valores de longitud de onda la absorción presenta una drástica disminución que se mantiene más allá de los 800 nm. Las pruebas se realizaron por triplicado y el análisis de las respuestas mostró una tendencia similar por lo cual se descartó que los espectros de absorbancia fueran consecuencia del ruido experimental al momento de la medición.

También es necesario considerar que debido a la rugosidad de la muestra es posible que se haya introducido dispersión de luz significativa que pudiera disminuir la cantidad de luz que llegara al detector y, por lo tanto, se aumentara la absorbancia percibida modificando la línea base, no obstante considerando el valor mínimo de absorción a una longitud de onda de 340 nm como una nueva línea base todos los demás puntos de absorción tienen una respuesta de absorción superior.

El espectro de absorción de la fracción magnética tiene un valor máximo en el rango de 254 nm a 360 nm (región UV-B) y la muestra de la FNM tiene su mayor absorción de energía en longitudes de onda alrededor dentro de los 200 nm (cercasas al UV-C) y disminuye gradualmente hasta los 500 nm. Aunque el comportamiento del espectro de la FNM en la región del espectro visible es similar a la FM su intensidad es mucho menor.

Es apreciable que al disminuir el tamaño de grano la absorción del fotocatalizador se incrementa considerablemente desde antes de los 400 nm a 1000 nm. En este caso, la máxima absorción se presenta alrededor de los 360 nm, longitud de onda que corresponde a la región UV-A la cual no es absorbida en la atmósfera terrestre y llega a la superficie del planeta.



La absorción de energía más grande para el fotocatalizador de platino y el TiO_2 se encuentra en el rango de los 225 nm a 246 nm, correspondiente a la región de UV-C. A pesar que la longitud de onda a la que absorben ambos materiales es similar se puede observar una disminución en la intensidad de la banda de absorción debida a la presencia de platino.

La evaluación de la energía de brecha fue determinada usando el espectro de absorción en función de la ecuación de Kubelka-Munk, (*Anexo H*). Esta ecuación permite obtener el valor de la energía de banda a través de los valores de la función si se gráfica el valor de $[\text{F(R)} \text{ hv}]^{1/n}$ vs hv y se extrapola una línea recta que cruce con el eje de las ordenadas tal como se muestra en las Figuras 4.21 a 4.28. Tomando en cuenta lo mencionado por Ohtani (2010) de que no hay maneras fijas para encontrar datos razonables y fiables respecto a la energía de brecha, se consideró adecuado presentar los valores de las energías de brecha para transiciones directas e indirectas de todas las muestras analizadas.

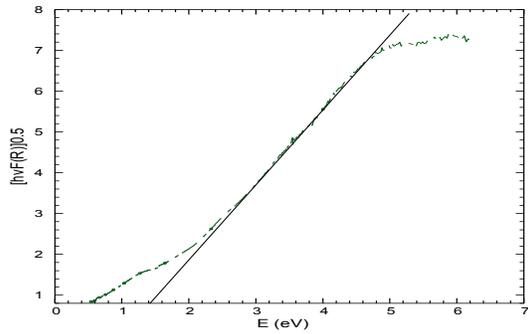


Figura 4.21. Energía de brecha mediante análisis Tauc para FNM (transición indirecta).

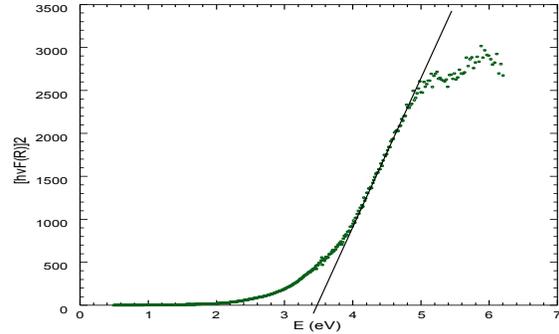


Figura 4.22. Energía de brecha mediante análisis Tauc para FNM (transición directa).

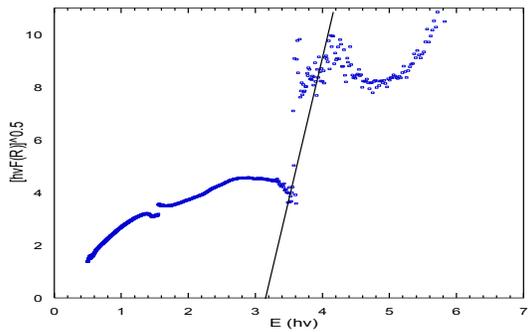


Figura 4.23. Energía de brecha mediante análisis Tauc para FM (transición indirecta).

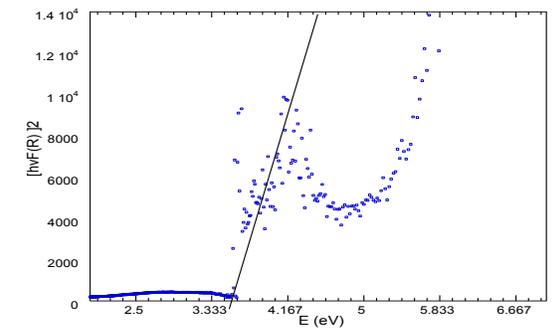


Figura 4.24. Energía de brecha mediante análisis Tauc para FM (transición directa).

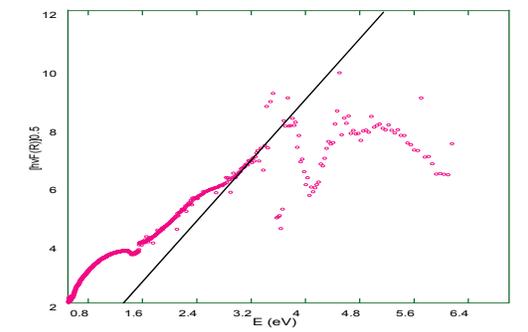


Figura 4.25. Energía de brecha mediante análisis Tauc para FM-CM (transición indirecta).

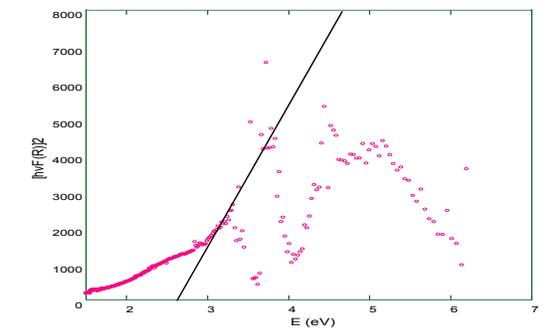


Figura 4.26. Energía de brecha mediante análisis Tauc para FM-CM (transición directa).

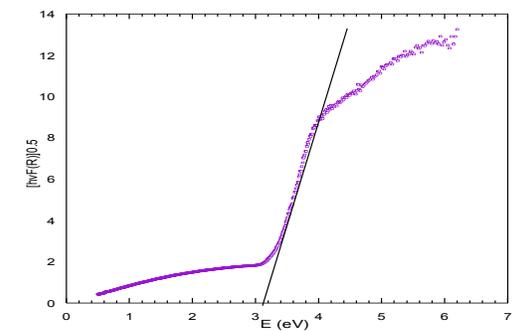


Figura 4.27. Energía de brecha mediante análisis Tauc para Pt/TiO₂ (transición indirecta).

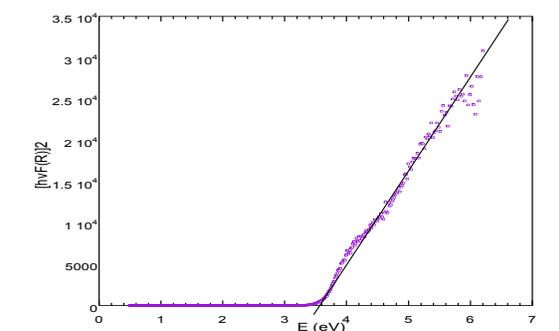


Figura 4.28. Energía de brecha mediante análisis Tauc para Pt/TiO₂ (transición directa).



Los valores obtenidos para la absorción principal de la FNM, FM, FM-CM y Pt/TiO₂ se reportan en la Tabla 4.9. Para una transición directa las muestras de arena los resultados de energía de banda son similares, esto sugiere que existe una gran cantidad de especies presentes en las muestras que son capaces de absorber energía en la región del espectro UV. La energía de brecha para el fotocatalizador de referencia fue de 3.52 eV, valor que se encuentra alejado del reportado en la literatura para dicho material (3.2 eV) (Fang et al., 2014).

Tabla 4.9. Valores calculados de la energía de banda para los materiales evaluados.

	Energía de banda (eV) indirecta	Energía de banda (eV) directa
FNM	1.41	3.45
FM	3.16	3.56
FM-CM	1.31	2.62
Pt/TiO ₂	3.15	3.52

De acuerdo a los resultados obtenidos por SEM y el espectro de absorción se determinó que en todas las muestras se encuentran especies de hierro que podrían ser fotoactivas en la región visible del espectro electromagnético. Por esta razón se realizó un análisis en la región de los 362 a 800 nm (Tabla 4.10) en donde se localizaron bandas de energía de 2.02 eV para la FM y 2.64 eV para la FNM. Estos valores pueden deberse a la presencia de compuestos con hierro en fases como hematita (2.2eV) o ilmenita (2.6eV) (Truong, 2012; Gondal, 2004).

Tabla 4.10. Valores de la energía de banda calculados ($\lambda= 368-800$ nm) de las fracciones de la arena negra.

	Energía de banda (eV) indirecta	Energía de banda (eV) directa
FNM	1.75	2.64
FM	1.85	2.02
FM-CM	1.58	1.6

De hecho Li J, Wanga D, Guoa Z, Zhu Z. (2012) reportaron que la absorción en la región visible puede ser inducida por transiciones entre sub bandas correspondientes a la excitación de los electrones 3d de la banda de conducción del hierro a la banda de conducción del titanio a 415 nm y de la transición de Fe³⁺ o transición de transferencia de carga entre iones de hierro [Fe³⁺ + Fe³⁺ → Fe⁴⁺+ Fe²⁺] a 500 nm, permitiendo una disminución de la energía de banda cuando se dopa hierro en TiO₂.

De acuerdo a los valores reportados en el análisis de absorción de la FM anterior existe una mayor cantidad de especies que absorben principalmente en la región visible cuando se reduce el tamaño de partícula del fotocatalizador. Esto se puede deber a lo reportado por Fan *et al.* (2009) que determinaron que el proceso de molienda del fotocatalizador



produce el rompimiento de enlaces entre los elementos presentes en la estructura y por lo tanto quedan disponibles nuevas especies a base de óxidos de hierro tal como la maghemita, hematita con valores de E_b alrededor de 2.0 eV y que fueron encontradas mediante el proceso de difracción de Rayos X.

4.2 Evaluación fotocatalítica

4.2.1 Producción de hidrógeno y porcentaje de remoción de COT en condiciones de irradiación UV

Los resultados de la producción de hidrógeno de acuerdo al diseño de experimentos factorial 2^3 propuesto se presenta en la Tabla 4.11.

Tabla 4.11. Resultados de hidrógeno y COT de acuerdo al diseño de experimentos factorial.

Exp.	Matriz de variables FM			Respuesta	
	Ácido fórmico (% v/v)	Dosis de catalizador (g/L)	Tiempo de reacción (h)	H ₂ (ppm)	% remoción COT
1	1	1	8	2192	0.00
2	20	0.1	2	669	5.55
3	20	1	2	1158	3.68
4	1	0.1	8	605	3.73
5	1	0.1	2	198	11.52
6	20	0.1	8	1117	9.58
7	10.5	0.55	5	2249	5.56
8	20	1	8	4874	2.97
9	1	1	2	169	1.47
10	10.5	0.55	5	1387	9.93
11	10.5	0.55	5	1730	0.85

Las respuestas de porcentaje de remoción de COT y producción de hidrógeno fueron analizadas con el software STATGRAPHICS Centurion XVI para determinar los efectos principales e interacción entre ellos. La Tabla 4.12 muestra el análisis de la varianza de los efectos principales y las interacciones entre ellos. Los efectos con P-valor menor a 0.05% fueron considerados estadísticamente significativos. El P-valor es un límite establecido en donde se tiene un 95% de nivel de confianza.

En la Tabla 4.12 se reporta el análisis de varianza para la producción de hidrógeno arrojando que 3 factores y 1 interacción fueron estadísticamente significativos, es decir el P-valor es inferior a 0.05. Los efectos estimados tuvieron un valor de factor de inflación de la varianza de 1 lo cual indica que el diseño fue perfectamente ortogonal en caso de que dicho valor hubiese sido 10 se consideraría un diseño con una grave confusión de los efectos.



Tabla 4.12. Análisis de la varianza para la respuesta hidrógeno.

Factores	Suma de cuadrados	Df	Cuadrado medio	F-R	P-Valor
A:Concentración AF	2.70834E6	1	2.70834E6	10.78	0.0463
B: Dosis fotocatalizador	4.20971E6	1	4.20971E6	16.75	0.0264
C:Tiempo irradiación	5.43634E6	1	5.43634E6	21.63	0.0187
AB	902664.	1	902664.	3.59	0.1544
AC	376170.	1	376170.	1.50	0.3085
BC	2.98077E6	1	2.98077E6	11.86	0.0411
ABC	340828.	1	340828.	1.36	0.3284
Total error	753940.	3	251313.		
Total (corr.)	1.77088E7	10			

El análisis estadístico para la respuesta de hidrógeno mediante la gráfica de Pareto mostró que el tiempo de irradiación, la concentración de ácido fórmico y la dosis cantidad de catalizador como parámetros significativos en la producción de hidrógeno para el sistema de reacción fotocatalítica utilizando ácido fórmico como agente de sacrificio y FM (Figura 4.29).

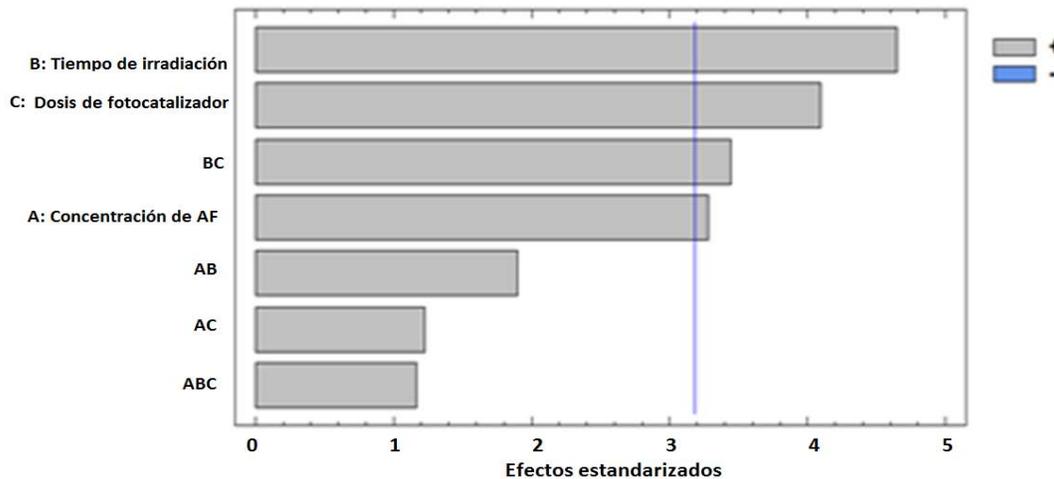


Figura 4.29. Pareto de evaluación estadística de hidrógeno.

La ecuación de regresión para la que se ajustaron los datos de producción de hidrógeno es el siguiente modelo estadístico:

$$\text{Hidrógeno} = 1486.25 + 581.844 * \text{Concentracion AF} + 725.406 * \text{Dosis fotocatalizador} + 824.344 * \text{Tiempo irradiación} + 335.906 * \text{Concentracion AF} * \text{Dosis fotocatalizador} + 216.844 * \text{Concentracion AF} * \text{Tiempo irradiación} + 610.406 * \text{Dosis fotocatalizador} * \text{Tiempo irradiación} + 206.406 * \text{Concentracion AF} * \text{Dosis fotocatalizador} * \text{Tiempo irradiación}$$

Para analizar el cambio de cada uno de los factores respecto a los niveles estudiados se consideró la gráfica de efectos principales y la superficie de respuesta para hidrógeno (Figura 4.30 y 4.31 respectivamente).

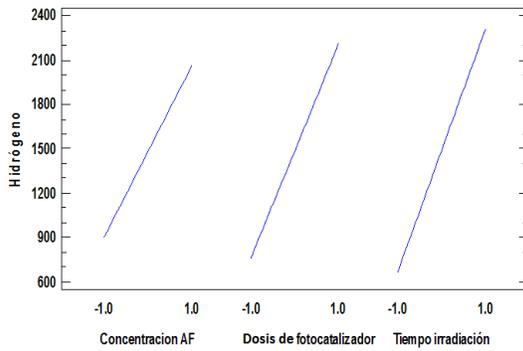


Figura 4.30. Gráfica de efectos principales para la producción de hidrógeno.

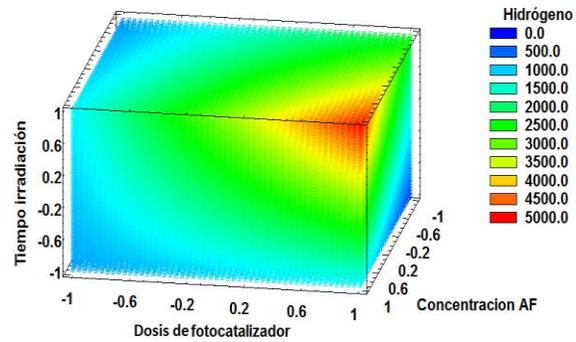


Figura 4.31. Superficie de respuesta para la producción de hidrógeno.

De acuerdo al análisis estadístico, el tiempo de irradiación es un parámetro significativo que en su nivel más alto da la mejor respuesta de producción de hidrógeno. Esto puede ser explicado mediante los estudios realizados por Alkaim *et al.* (2013) que han reportado la relación de la intensidad de la luz con la producción de hidrógeno y en los que se concluye un aumento de la fotoactividad con el incremento de la intensidad de luz UV, cuando mayor es la irradiación es posible excitar el fotocatalizador y así más portadores de carga son generados resultando en un aumento en la producción de hidrógeno. De igual manera, Sreethawong *et al.* (2012) determinaron que bajo una irradiación de 5 horas la cantidad de hidrógeno aumenta casi de manera proporcional al tiempo de reacción en el periodo evaluado durante la investigación; mencionan que dicha situación se puede deber a que cuando el tiempo de irradiación es grande la cantidad de fotones en la superficie del catalizador es mayor, por lo tanto, se favorece el proceso fotocatalítico. En ambas publicaciones se encontró que a pesar de existir una relación de la irradiación con la producción de hidrógeno hay un límite en donde el exceso de fotones promueve una recombinación de cargas lo cual, como se ha mencionado anteriormente, es desfavorable para la fotocatalisis. En el sistema de evaluación de hidrógeno en condiciones de irradiación UV del IIngen la cantidad de fotones incidentes no fue suficiente para promover la recombinación de cargas por lo cual es necesario aumentar dicha incidencia mediante un incremento en el tiempo de irradiación de las lámparas.

La razón de que la dosis de fotocatalizador sea un factor significativo y que al igual que el tiempo de irradiación favorezca la respuesta del sistema, cuando es agregado en mayor cantidad, se puede deber a factores externos como la completa dispersión del material en donde se favorezcan los fenómenos de transferencia de masa externos. De esta manera se evitaría que éste fuera un paso limitante en el mecanismo de reacción.

Además, como se presentó anteriormente la fracción magnética (FM) es un material con una baja área superficial y de tamaño de poro pequeño, estas propiedades superficiales



también limitan el contacto de las especies en disolución. De acuerdo con lo anterior Kaneko *et al.* (2003) mencionan que en los sistemas de reacciones fotocatalíticas sólo una porción de las partículas de fotocatalizador o una parte del seno del material pueden absorber iones incidentes y el resto del fotocatalizador no toma lugar en la reacción. Sin embargo, el total de fotones absorbidos puede ser constante si una suficiente cantidad de fotocatalizador absorbe todos los fotones incidentes y, por lo tanto, el número de pares electrón – hueco se espera sean independientes del área superficial. No obstante la cantidad de fotocatalizador también tendrá un límite si la dispersión en el fluido es suficiente ya que con grandes cantidades de sólido en el medio puede provocar un efecto de apantallamiento en donde el flujo fotónico sea disminuido en las zonas centrales del sistema de reacción, sobre todo cuando se utilizan fuentes de irradiación externas.

Otro factor de influencia en el sistema de acuerdo a los resultados del diseño de experimentos fue la concentración de ácido fórmico en la disolución. La superficie de respuesta obtenida muestra que al aumentar este factor se tiene una mayor producción de hidrógeno. Esto se puede explicar porque la cantidad de iones carbonato que en la superficie interaccionan con el hueco fotogenerado no son suficientes para evitar el paso de los fotones hacia el seno del fotocatalizador o porque las reacciones de producción de hidrógeno se favorecen por los subproductos de reacción, tal como se mencionó en el análisis de la respuesta de COT.

Yeh *et al.* (2014) mencionan que al variar las concentraciones de ácido fórmico de 1 a 100% utilizando un fotocatalizador de CdS/TNT+WO₂ la mejor producción de hidrógeno obtenida fue de 800 mmol de H₂. Cuando se utilizó ácido fórmico en concentración del 100% v/v, la respuesta disminuyó significativamente debido a que la presencia de agua disminuye la producción de CO en fase gas y H₂O, por lo tanto el ácido fórmico puro se descompone para formar dichos productos y no CO₂ e H₂.

Por otra parte, en la Tabla 4.13 se presenta el análisis de variancia para la respuesta de carbono orgánico total, en este caso ningún factor resultó estadísticamente significativo con el 95% de nivel de confianza. Es decir, la concentración de ácido fórmico, dosis de fotocatalizador o tiempo de irradiación no influyen en el porcentaje de remoción de COT.



Tabla 4.13. Análisis de la varianza para la respuesta COT.

Factor	Suma de cuadrados	Df	Cuadrado medio	F-R	P-Valor
A:Concentración AF	3.20045	1	3.20045	0.23	0.6657
B:Dosis fotocatalizador	61.9384	1	61.9384	4.41	0.1265
C:Tiempo irradiación	4.41045	1	4.41045	0.31	0.6143
AB	3.51125	1	3.51125	0.25	0.6514
AC	19.782	1	19.782	1.41	0.3207
BC	0.31205	1	0.31205	0.02	0.8909
ABC	15.2904	1	15.2904	1.09	0.3734
Total error	42.1199	3	14.04		
Total (corr.)	150.565	10			

La gráfica de Pareto (Figura 4.32) confirma lo anterior e indica cómo varía la respuesta si se modifica de manera positiva la dosis de fotocatalizador, tiempo de irradiación y se disminuye la concentración de ácido fórmico así como las diferentes interacciones entre factores.

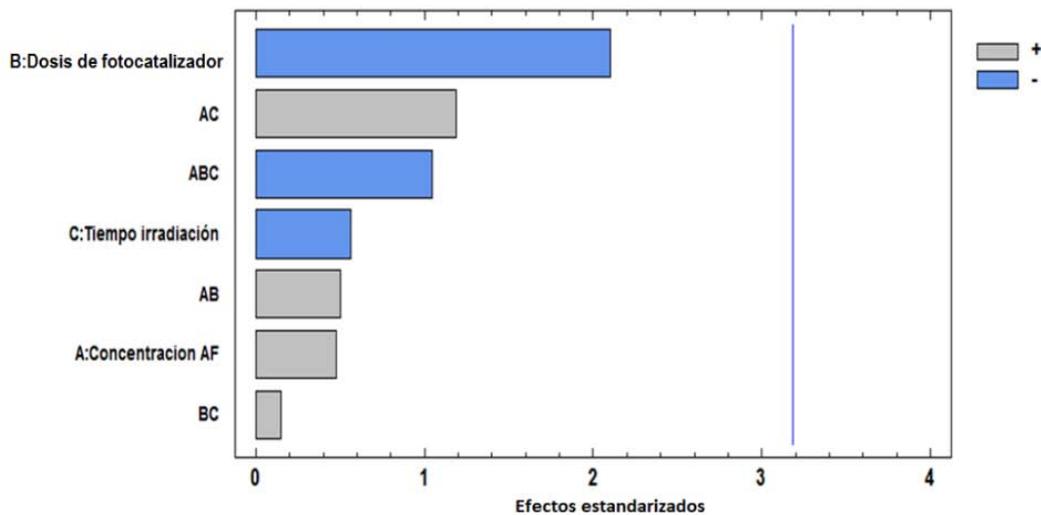


Figura 4.32. Gráfica de Pareto para respuesta COT.

La ecuación ajustada al modelo estadístico para remoción de COT o mineralización del ácido fórmico es la siguiente:

$$COT = 4.98545 + 0.6325 * \text{Concentracion AF} - 2.7825 * \text{Dosis fotocatalizador} - 0.7425 * \text{Tiempo irradiación} + 0.6625 * \text{Concentracion AF} * \text{Dosis fotocatalizador} + 1.5725 * \text{Concentracion AF} * \text{Tiempo irradiación} + 0.1975 * \text{Dosis fotocatalizador} * \text{Tiempo irradiación} - 1.3825 * \text{Concentracion AF} * \text{Dosis fotocatalizador} * \text{Tiempo irradiación}$$



Para analizar el cambio de cada uno de los factores respecto a los niveles estudiados se consideró la gráfica de efectos principales y la superficie de respuesta para COT (Figura 4.33 y 4.34 respectivamente).

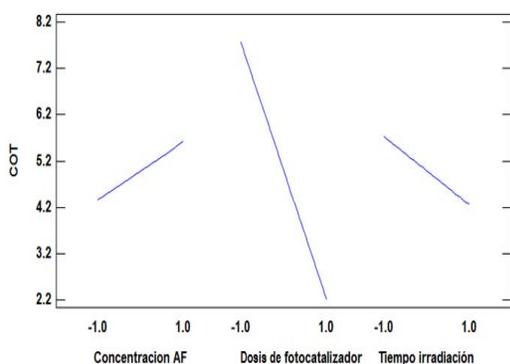


Figura 4.33. Gráfica de efectos principales para la respuesta COT.

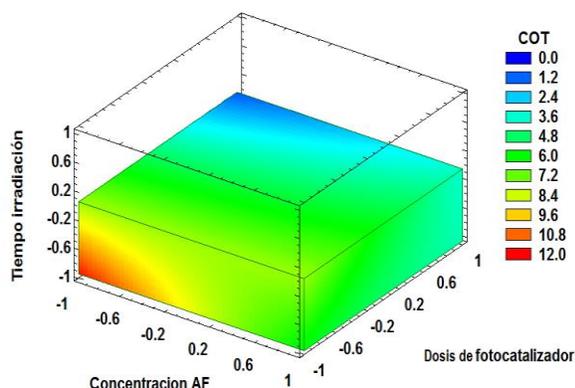


Figura 4.34. Superficie de respuesta para COT.

De acuerdo con la gráfica de efectos principales en la remoción de COT (Figura 4.33) se observa que la mayor remoción se presenta para la menor concentración de ácido fórmico, menor dosis de fotocatalizador y menor tiempo de irradiación.

Lo anterior puede deberse a la presencia de CO₂ gas generado en la disociación fotocatalítica del ácido fórmico cuando se considera un mecanismo como el que se muestra a continuación:



Cuando se inicia la irradiación del fotocatalizador en una disolución de ácido fórmico se pueden generar CO₂ e H₂ a partir de la interacción del ión formado con los huecos fotogenerados. El CO₂ podría ser generado en la superficie del fotocatalizador y, por lo tanto, tener interacción con las moléculas de agua alrededor de la partícula sólida. Parte del CO₂ que es altamente soluble en agua estará rodeado de moléculas de agua y el resto podrá formar H₂CO₃.



Se ha reportado que el CO_2 también puede ser reducido a productos como CO , HCOOH , HCHO_2 , CH_2OH o CH_4 por irradiación de energía solar (Yang et al., 2011). Si se tiene un semiconductor con un potencial de reducción más negativos que $E^0 = -0.26 \text{ eV}$ el CO_2 puede ser reducido por los electrones fotogenerados a especies de carbonato las cuales pueden variar con el cambio del pH. Los valores de pH para cada reacción evaluada se muestran en la Figura 4.35.

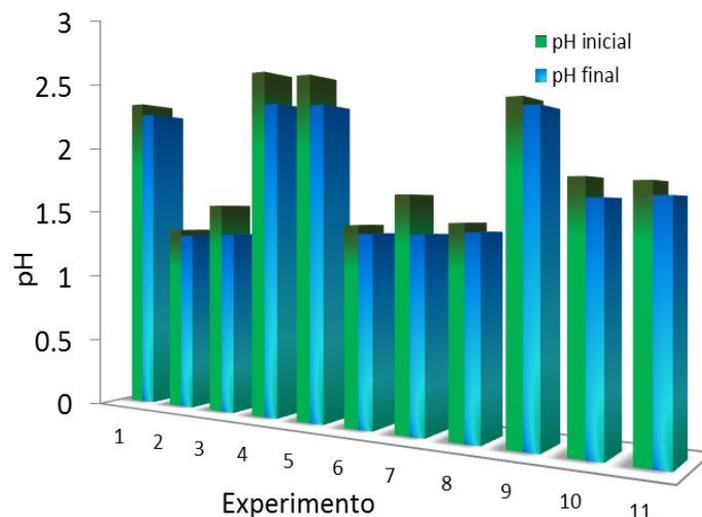


Figura 4.35. Diferencia de pH antes y después de la evaluación fotocatalítica basada en el diseño de experimentos factorial

Es posible pensar que especies de carbonato se generaron durante el tiempo de evaluación fotocatalítica ya que el pH de la solución inicial fue de 1-2 y se observó un cambio en dicho valor al finalizar la prueba. A pesar de que se generó H_2 , este es poco soluble en agua y por lo tanto la variación de pH podría ser atribuida a las especies de H_2CO_3 (Figura 4.36).

A su vez la reacción de H_2CO_3 a HCOOH , HCHO , CH_3OH tiene potenciales de reducción de -0.166, -0.05, 0.044 y 0.209 (Yang et al., 2011). En la caracterización del material se encontraron óxidos metálicos con potenciales de reducción más negativos que los correspondientes a estas reacciones, por lo cual es posible pensar que se estén llevando a cabo y por lo tanto no sea apreciable la disminución de carbono orgánico.

Lejos de ser una situación desfavorable la generación de compuestos como el metanol se ha reportado ayudan a la generación fotocatalítica de hidrógeno. De acuerdo con el mecanismo de reacción reportado por Nomikos G, Panagiotopoulou P, Kondarides D y Verykios X. (2014), el metanol puede formar especies metoxiladas que donan electrones al



hueco fotogenerado formando hidrógeno y radicales metóxido que de igual manera interaccionan con los huecos y generan formaldehído.

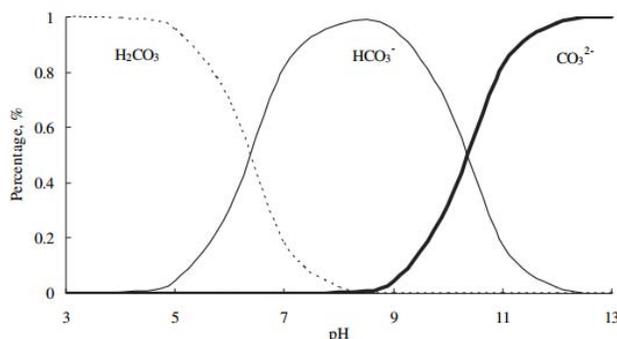


Figura 4.36. Variaciones de ion carbonato con diferentes valores de pH (Yang et al, 2011).

El mecanismo propuesto es el siguiente:



Los autores mencionan que el formaldehído que se adsorbe en la superficie del fotocatalizador puede ser consumido para formar hidrógeno y agua como se muestra a continuación:



4.2.1.1 Estabilidad del fotocatalizador propuesto

Además de ser selectivos los materiales fotocatalíticos también deben ser estables, o en otras palabras, los fotocatalizadores deben tener la capacidad de mantener sus propiedades durante el tiempo suficiente de uso para ser utilizados industrialmente (Caballero, 2002). Cuando se utilizan fotocatalizadores a partir de minerales la estabilidad puede verse comprometida debido a reacciones en donde los iones en la estructura del material pueden ser transferidos desde la superficie a la solución e influenciar los estados y distribución de los elementos en la superficie. De esta manera los cambios en el fotocatalizador son capaces de modificar las propiedades del líquido (Zhu, 2010).



Como se ha mostrado, la arena negra está compuesta de una mezcla de óxidos que contienen hierro en estados de oxidación II y III. En agua los iones de hierro se encuentran principalmente como Fe^{2+} , ya que las sales de hierro son solubles mientras que las sales de Fe^{3+} sólo son solubles a $\text{pH} < 3.5$ (Roscoe, 1990). Específicamente, las especies superficiales de Fe^{2+} que se encuentran hidratadas como $\text{Fe}(\text{OH})_2$ consecuencia del medio acuoso (INAGEQ, 2007), involucran las siguientes reacciones en el equilibrio:



Además, en la arena negra es posible que las especies de Fe^{2+} sean oxidadas a Fe^{3+} en presencia de oxígeno de acuerdo a la reacción 44.



que cuenta con un cambio de energía libre de -46.9 kcal/mol, energía de enlace de Fe-O de 92 kcal/mol y Ti-O de 160 kcal/mol (Zhong, 1987). Esta reacción suele ser tan rápida que ocurre antes de la separación del hierro de la superficie y es baja en materiales donde el hierro es dopado en TiO_2 (Litter et al., 1996). No obstante, sin importar la naturaleza del semiconductor las reacciones de fotocatalisis para la producción de hidrógeno se llevan a cabo en ausencia de oxígeno, es decir, es poco probable que la oxidación de Fe^{2+} a Fe^{3+} pueda tomar lugar.

Al igual que las reacciones de disolución de óxidos de hierro, las reacciones de fotocorrosión pueden provocar la aparición de Fe^{2+} en la disolución acuosa. La fotocorrosión en la ilmenita implica el ataque de especies de Fe III por electrones generados mediante la irradiación dando como resultado una reducción de la especie metálica de Fe^{3+} a Fe^{2+} (Litter, 1996; Rodríguez, 2009).

Para evaluar la estabilidad del fotocatalizador propuesto se determinaron los valores de lixiviación de hierro bajo las condiciones de estudio. Los valores encontrados de hierro lixiviado para cada una de las reacciones del diseño de experimentos se muestran en la Figura 4.37.

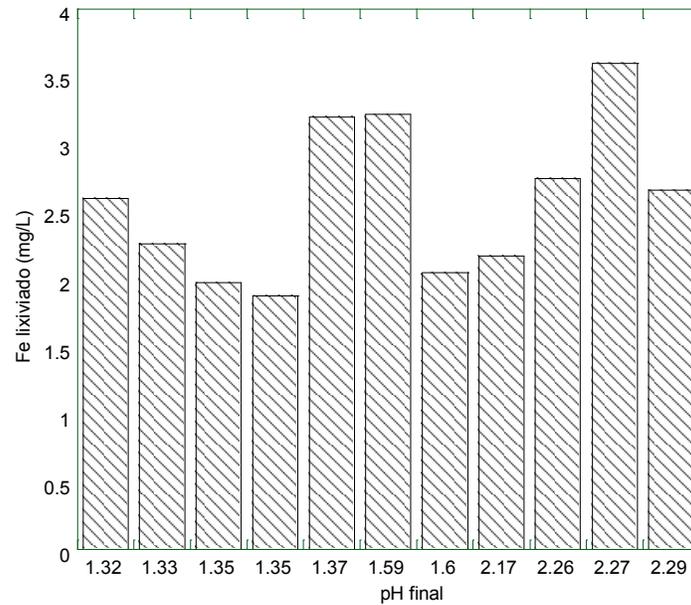


Figura 4.37. Cantidad de hierro lixiviado de la FM de la arena negra en función del pH inicial de la disolución.

De acuerdo a los resultados encontrados el pH final de todas las reacciones evaluadas se encuentra por debajo del límite reportado para la migración de los iones de Fe^{2+} y Fe^{3+} a la disolución; esto ocasiona que los valores de hierro presentes en el líquido sean mayores a 0.3 mg/L, nivel máximo recomendado para agua potable (EPA, 2013). No obstante, valores de hierro II alrededor de 0.5-10 mg/L son comúnmente cuantificados en fuentes de agua subterránea con condiciones anaerobias (WHO, 2011).

En México las normas en materia de descarga de aguas residuales son la NOM-001-SEMARNAT-1996, NOM-002-SEMARNAT-1997 y NOM-003-SEMARNAT-1996 establecen los límites máximos permisibles de contaminantes en la descarga de aguas residuales en aguas y bienes nacionales, sistemas de alcantarillado urbano o municipal y para las aguas residuales tratadas que se reúsen en servicios al público (SEMARNAT, 1998). Lamentablemente estos documentos no reportan valores puntuales para las concentraciones de hierro permitidas en las descargas a los distintos tipos de agua. En contraste países como Chile, Australia o Estados Unidos tienen establecidos límites máximos permisibles de descargas en aguas superficiales o para distintos usos productivos por la normatividad de países como Chile, Australia o Estados Unidos (Tabla 4.14).



Tabla 4.14. Límites máximos permisibles de concentración de hierro disuelto en agua para descarga o reúso.

Elemento	Descarga / uso	Concentración límite permisible (mg/L)	Referencia
Hierro disuelto	Cuerpos Fluviales	5	Ministerio Secretaría General de la Presidencia, 2001.
	Cuerpos Fluviales considerando capacidad de dilución	10	
	Aguas Lacustres	2	
	Aguas Marinas dentro de protección de litoral	10	
	Recreación y usos estéticos	0.3	Australian and New Zealand Environment and Conservation Council, 2000.
	Irrigación (100 años)	0.2	
	Irrigación (20 años)	10	
	Acuicultura	0.01	
	Acuicultura en aguas marinas	0.01	
	Descarga de residuos líquidos aplicables a la Minería Metálica	0.5-1	U.S. Code of Federal Regulations, 2012.
	Descarga de residuos líquidos aplicables a la Minería Metálica	3.5	World Bank Group, 1998.

En este aspecto, la cantidad de hierro lixiviado durante el proceso de fotocátalisis heterogénea, utilizando el mineral de ilmenita no es considerable y, puede ser descargada en aguas marinas, cuerpos fluviales o incluso ser utilizada para irrigación en un periodo de 20 años según la legislación australiana.

Por otro lado, también es necesario tomar en cuenta que durante diferentes tiempos de reacción la concentración de los iones Fe se mantuvo en un rango de 1.88 a 3.6 en donde el mayor tiempo de reacción no necesariamente obtuvo la máxima cantidad de hierro lixiviado, es decir, que el tiempo de interacción con el medio ácido no fue suficiente para provocar la migración de hierro al líquido. No así respecto a la dosis de fotocatalizador, puesto que las reacciones con 0.1 g/L de FM de arena negra presentaron los valores máximos de lixiviación. Esto es debido a la agregación de las partículas magnéticas, la cual incrementa con la concentración resultado de colisiones más frecuentes e interacciones partícula-partícula durante la fotorreacción. De esta manera a altas concentraciones de partículas, la formación de aglomerados estables ocurre rápidamente alcanzando el estado estacionario (Tang, 2013).

Los fotocatalizadores de minerales de óxidos de hierro y titanio son ampliamente estables probablemente debido al arreglo de los óxidos en la estructura del material. De hecho en algunos estudios para evitar la fotodisolución de los fotocatalizadores magnéticos se han desarrollado materiales con la capa de semiconductor magnético cubierta por otro óxido y una separación de óxido de sílice u otros materiales poliméricos cuya finalidad es evitar la fotodisolución del cuerpo magnético, mejorando la actividad fotocatalítica y estabilidad del fotocatalizador (Shou, 2012).



Shou *et al.* (2012) mencionan que los fotocatalizadores magnéticos compuestos de óxidos de hierro y titanio poseen una estructura acorazada en donde los óxidos de hierro se encuentran cubiertos por una capa de óxido de titanio. Bajo esta premisa, el mecanismo de transferencia del hueco se inicia desde la banda de valencia del semiconductor de hierro hacia el TiO_2 , lo mismo sucede con el electrón fotogenerado. Debido a que la transferencia de cargas es directa, los electrones no pueden alcanzar las moléculas de oxígeno y así formar radicales hidroxilo

De acuerdo a lo anterior, se encontraron las mejores condiciones para la producción de hidrógeno utilizando una solución de ácido fórmico y la fracción magnética de un yacimiento mineral (tamizado a un tamaño de partícula de 0.15 mm) bajo irradiación de 3 lámparas de mercurio (espectro de emisión de 254 nm) y 3 lámparas fluorescentes de 8W (Figura 4.38).

Mejores condiciones encontradas para la producción de hidrógeno utilizando HCOOH como agente de sacrificio y la FM de arena negra como fotocatalizador:

Dosis de fotocatalizador: 1 g/L
Concentración de contaminante 20% v/v
Tiempo de irradiación 8 horas
Cantidad de H_2 producido 150.97 $\mu\text{mol/L}$.

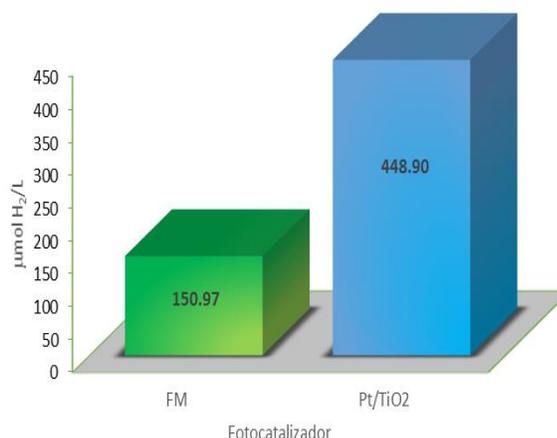


Figura 4.38. Comparativo de la producción de hidrógeno mediante el uso de FM y Pt/TiO_2 (8 horas de irradiación UV, 1 g/L de fotocatalizador, 20% V/V Ácido Fórmico).

De acuerdo a los resultados se presentó una mejor producción de hidrógeno cuando se utilizó el fotocatalizador de referencia de Pt/TiO_2 , alrededor de 448.90 $\mu\text{mol/L}$ de H_2 . Comparando el resultado obtenido se tienen estudios de pruebas realizadas por Villa *et al.* (2013), en donde indicaron que al evaluar 0.2 g/L de fotocatalizador de $\text{Pt/TiO}_2\text{-N}$ con una solución de ácido fórmico 0.05 M, en un sistema CPC instalado en la plataforma solar de



Almería, España se obtuvo una cantidad acumulada de hidrógeno de 3027 $\mu\text{mol/L}$ durante 5 horas, dos órdenes de magnitud más grande que los valores obtenidos para su experimentación en laboratorio 34 $\mu\text{mol/h}$).

La diferencia entre los valores de esta investigación se basa principalmente en la energía suministrada al sistema puesto que la energía acumulada a lo largo de un día laboral en la plataforma de Almería es de 35-40 kJ/mol.

Considerando la producción de hidrógeno obtenida por los fotocatalizadores de hierro y titanio se observa que el cambio del área superficial produce una variación en la actividad fotocatalítica.

Es decir, bajo las mejores condiciones encontradas mediante el diseño de experimentos la producción de hidrógeno utilizando la FM con un área superficial 0.28 m^2/g es de 150 $\mu\text{mol/L}$. Mientras tanto a las mismas condiciones el Pt/TiO₂ con un área superficial de 46.45 m^2/g produce 448.90 $\mu\text{mol/L}$ de H₂.

Aparentemente al utilizar el fotocatalizador de referencia se obtiene una mayor cantidad de hidrógeno. Pero esta situación cambia cuando se considera la cantidad de hidrógeno producido por cada metro de área superficial de fotocatalizador ya que por cada m^2 de área superficial de la FM se producen 528.8 μmol de H₂ mientras que por cada m^2 de área superficial del fotocatalizador de referencia se producen 9.66 μmol de H₂.

En este enfoque la FM con un área muy pequeña produce más hidrógeno que el Pt/TiO₂, por lo tanto es posible pensar que si se puede aumentar el área de este material se mejorará la cantidad de H₂.

Para incrementar el área es necesario disminuir el tamaño de partícula del material, por lo cual se molió la FM durante 10 min.

Los resultados de la producción de hidrógeno con el material obtenido después de molienda se evaluaron utilizando ácido fórmico únicamente con luz solar simulada. Ya que como se demostró anteriormente la ventaja del fotocatalizador de óxidos de hierro y titanio es la absorción de energía en la región del espectro electromagnético UV-visible (200-700 nm) y no sólo en el UV (<400 nm) como el Pt/TiO₂. Ahora bien, las fuentes de irradiación instaladas en el sistema fotocatalítico del Ingen son lámparas de luz blanca (8W) y lámparas UV externas. Especialmente en el caso de la lámpara de luz blanca o fluorescente, la producción de luz se debe a una descarga eléctrica que excita al gas o vapor de mercurio y argón que se encuentra dentro del tubo produciendo una radiación sobre el campo espectral del ultravioleta, la cual se dirige hacia una sustancia fluorescente dispuesta en las paredes internas del tubo y se transforma en energía visible (Flesch, 2006). En la Figura 4.39 se presenta una distribución típica de lámparas con líneas de

emisión de mercurio y contribución debido a material fluorescente con una emisión alrededor de los 600 nm.

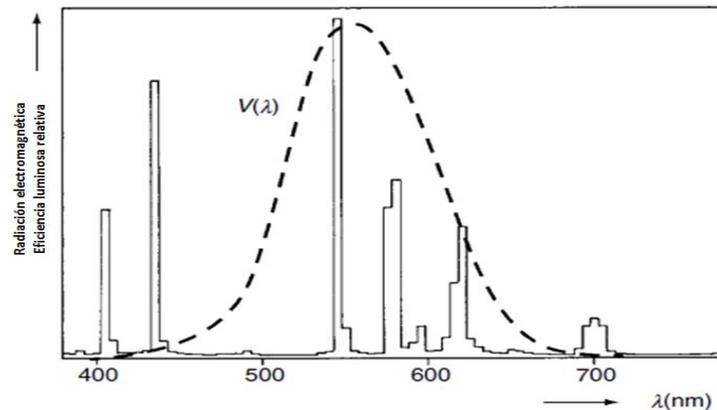


Figura 4.39. Distribución típica de lámparas con líneas de emisión de mercurio (línea punteada) y contribución debido a material fluorescente con una emisión alrededor de los 600 nm (barras) (Flesch, 2006).

A pesar de cubrir con emisión de fotones de energías en la región visible se conoce que la eficiencia de conversión eléctrica a fotónica no es completa en las fuentes de emisión T5 instaladas. En las lámparas fluorescentes con 70% de la conversión de energía eléctrica de entrada la generación de radiación UV es eficiente; sin embargo, la transformación de fotones de 185 nm o 253.7 nm en fotones de la parte visible del espectro electromagnético es una gran pérdida del mecanismo resultando en una conversión total de energía eléctrica a luz visible de 20-30% (Twidell, 2015; NASA, 2015). Por esta razón la potencia de 8 W de la lámpara fluorescente sólo puede aportar una irradiancia e iluminancia promedio dentro del rango reportado en la Tabla 4.15.

Tabla 4.15. Valores de irradiancia e iluminancia típica para diferentes fuentes de luz (Balleville, 2012).

Condiciones	Fuente de luz	Irradiancia I (W/m ₂)	Iluminancia E
Al aire libre Buen tiempo a medio día	Sol	1000	100000
Interior Espacio iluminado normal	Sol	1-10	100-1000
	Lámpara incandescente o lámpara de halógeno	4-40	
	Lámpara fluorescente	0.4-4	

Es apreciable que la irradiancia de las lámparas fluorescentes es por mucho menor que la del sol. Debido a esto la emisión de fotones no modela de buena manera la evaluación de hidrógeno bajo condiciones solares, y se puede decir que, la energía suministrada se atribuye principalmente a la lámpara UV. Para dar solución a los inconvenientes de la fuente de irradiación es necesario el efecto de la energía fotónica emitida al sistema, incrementado la incidencia de luz visible y enviando sólo el 3-5% de luz UV mediante un



simulador solar (de esta forma la incidencia de luz se puede considerar en condiciones solares).

4.2.2 Evaluación de la actividad fotocatalítica con luz solar simulada

4.2.2.1 Efecto de la reducción de tamaño de partícula en la producción de hidrógeno.

En la Figura 4.40 se presentan los resultados de la producción de hidrógeno utilizando como fotocatalizador la FM sin molienda (FM-SM) y con molienda (FM-CM). En ambas pruebas la disolución fue ácido fórmico al 20 % v/v durante 19 horas de irradiación.

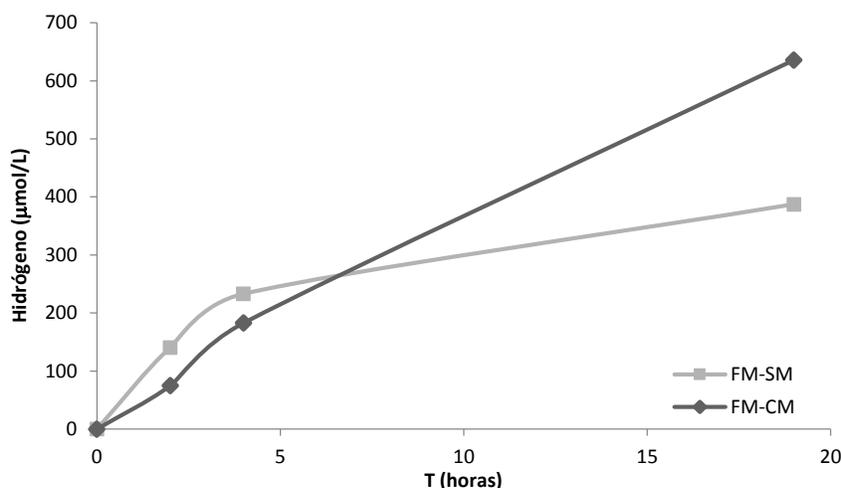


Figura 4.40. Efecto de la producción de hidrógeno debido a la reducción de tamaño de partícula de la FM (10 min molienda).

En el caso de la FM-SM se puede observar que la velocidad de reacción no es constante a lo largo del periodo de experimentación puesto que durante las primeras 5 horas se consigue alrededor del 50% del hidrógeno acumulado.

Al finalizar las 19 horas de irradiación la cantidad producida con la FM-SM fue de 387 mmol/L. No es apropiado realizar una comparación exhaustiva de esta cantidad de hidrógeno respecto a la que se obtuvo en condiciones UV en el reactor del Ingen ya que las geometrías del reactores son diferentes y por lo tanto las condiciones de reacción también lo son; sin embargo, sí se puede afirmar que para un mismo tiempo de reacción (8 horas) la cantidad $>250 \mu\text{mol/L H}_2$ producido en condiciones solares fue superior a la $150 \mu\text{mol/L H}_2$ reportada bajo UV. De esta manera se puede establecer que la región visible del espectro aporta una mayor cantidad de energía para producir hidrógeno en las condiciones establecidas. Y por lo tanto, se puede afirmar que los óxidos de hierro y titanio de la fracción magnética de la arena negra tienen actividad fotocatalítica de producción de hidrógeno bajo condiciones solares, es decir, energía suministrada al sistema en un rango de 380 a 800 nm de longitud de onda.



La cantidad de hidrógeno obtenida mediante la FM-CM fue de 635 $\mu\text{mol/L}$, que es equivalente a un incremento del 64% respecto a la cantidad obtenida con la FM-SM.

Ahora bien, ambas producciones de hidrógeno se pueden analizar respecto al área superficial. La FM-SM tiene una producción de 387 μmol de H_2/L con 0.28 m^2/g de área superficial por lo tanto cuenta con 1356.22 μmol de H_2 por m^2 de área superficial. Por otro lado, con la FM-CM produjo 635 μmol de H_2/L con 3.17 m^2/g de área superficial, es decir se produjeron 200 μmol de H_2 por m^2 .

Estos valores indican que al moler la FM durante 10 min se incrementa el área superficial por gramo de fotocatalizador pero no necesariamente se obtiene la mayor cantidad de hidrógeno.

A pesar de que no existe un control en la morfología de los fotocatalizadores se lleva a cabo la producción de hidrógeno. Para las dos muestras de FM se conoce la presencia de titanio y hierro en la estructura de las fracciones de arena negra debido a los resultados de MEB, sin embargo no fue posible cuantificar la composición de estos elementos en cada muestra.

4.2.2.2 Efecto de la luz visible en la producción de hidrógeno

Con la finalidad de comprobar que la actividad fotocatalítica es debido a la incidencia de fotones con energías en el rango visible se realizaron pruebas de producción de hidrógeno filtrando la luz UV. En la Figura 4.41 se presenta el efecto de luz visible en la producción de hidrógeno, específicamente, la luz visible se obtuvo aplicando los filtros de luz UV y AM1.5, entre la emisión de luz solar simulada de la lámpara y el deflector colocado en el parte interior del reactor.

En base a la respuesta fotocatalítica se puede decir que la FM de la arena negra de mar es capaz de producir hidrógeno en condiciones de luz visible únicamente. Las pruebas se realizaron con las muestras de FM con y sin reducción de tamaño de partícula.

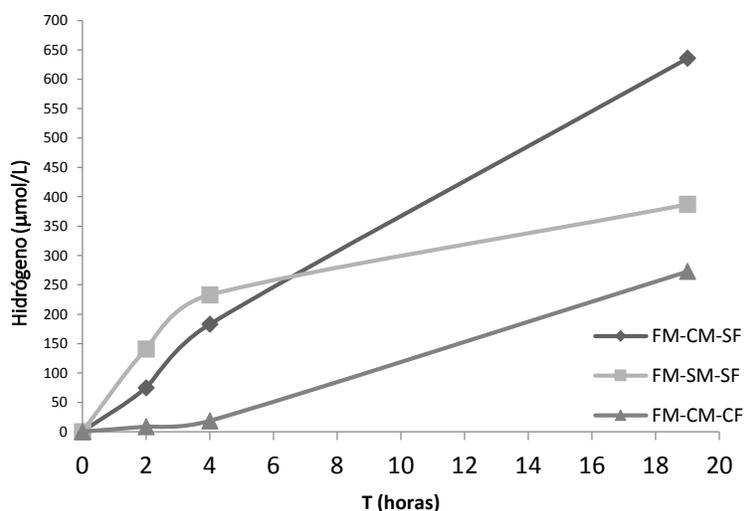


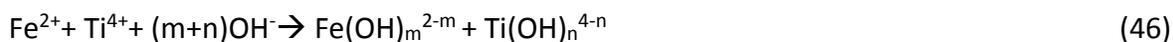
Figura 4.41. Efecto de irradiación en la parte visible del espectro electromagnético en la producción fotocatalítica de hidrógeno (tiempo de molienda FM = 10 minutos).

El resultado mostró que al realizar la prueba con ambos filtros se obtuvo una mayor cantidad de hidrógeno respecto a toda la radiación que llega desde la lámpara hacia el sistema de reacción. Este resultado es de esperarse ya que la cantidad de fotones enviados desde la fuente es mayor al no existir un filtro que impida su paso.

La mayor producción de hidrógeno se obtuvo para la FM-CM-SF con un valor de 635.79 µmol/L.

4.2.2.3 Comparación de la producción de hidrógeno utilizando ácido fórmico, ácido acético y sulfúrico

Fan et al. (2009) mencionan que en un medio acuoso los iones de Fe y Ti de especies como la ilmenita (compuesto presente en la FM según resultados de DRX) migran a la solución y reaccionan con los iones OH^- o H_2O . Los autores también mencionan una dependencia de los productos de reacción debida al pH de la solución según las reacciones 45 y 46.



En condiciones básicas la reacción 45 se favorece formando complejos compuestos hidroxilos, incluso a valores de pH superiores a 8 los iones OH^- ocupan los sitios activos en la superficie de la ilmenita impidiendo las reacciones de producción de hidrógeno. Por otro lado, en condiciones ácidas después de disolverse el hierro permaneces iones metálicos de hierro y titanio en la forma $\text{Ti}(\text{OH})^{3+}$ y $\text{Ti}(\text{OH})^{2+}$.



Por esta razón se comparó la producción de H_2 en condiciones de reacción ácidas. Los resultados de la producción de hidrógeno utilizando los agentes de sacrificio ácido fórmico y ácido acético se presentan en la Figura 4.42.

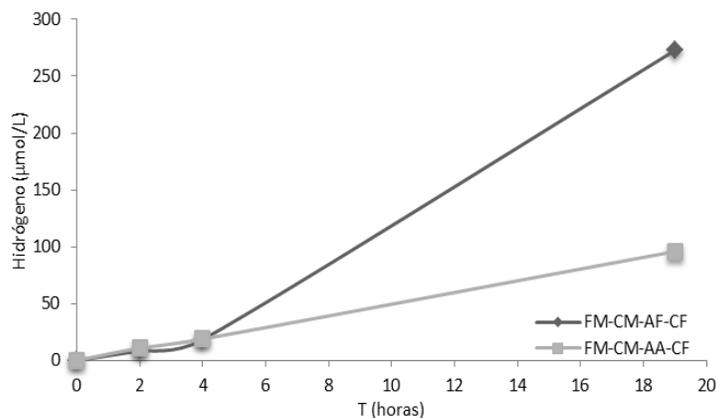


Figura 4.42. Comparación de la producción de hidrógeno entre el ácido fórmico y ácido acético como agentes de sacrificio utilizando FM con luz visible simulada.

La cantidad de hidrógeno producido cuando se utilizó el fotocatalizador de FM-CM durante 19 horas de reacción y ácido fórmico como agente de sacrificio fue de $272.78 \mu\text{mol/L } H_2$. Bajo las mismas condiciones se evaluó el ácido acético como agente de sacrificio, la cantidad obtenida al usar este compuesto orgánico fue de $95.91 \mu\text{mol/L } H_2$.

Por lo tanto, comparando la producción de hidrógeno de ambos ácidos, el ácido fórmico tiene una mayor actividad fotocatalítica, 183% más hidrógeno que el ácido acético.

Después de la evaluación de la fotoactividad el ácido acético se evaluó el ácido sulfúrico puesto que uno de los métodos más utilizados para la disolución de ilmenita y concentración de los óxidos de titanio es llevado a cabo con H_2SO_4 . Por ejemplo, el proceso Kataoka en el cual los iones de Fe^{3+} en la ilmenita son carbotérmicamente reducidos a Fe^{2+} en un rango de temperatura de 900 a 1000°C , seguidos de lixiviación a presión utilizando una disolución de ácido fórmico de $\sim 20\%$ m/m (Linie, 2014). Por lo tanto es posible pensar que la estructura de la ilmenita proveniente de la arena de mar es estable en condiciones altamente ácidas.

Al evaluar la disolución de H_2SO_4 se presentaron interferencias de aire en la medición de 4 horas de reacción, por lo cual se decidió interrumpir la reacción. No obstante esta prueba permitió observar que la estructura del material fotocatalítico no presenta un cambio aparente cuando se encuentra en contacto con una disolución de H_2SO_4 20% v/v.

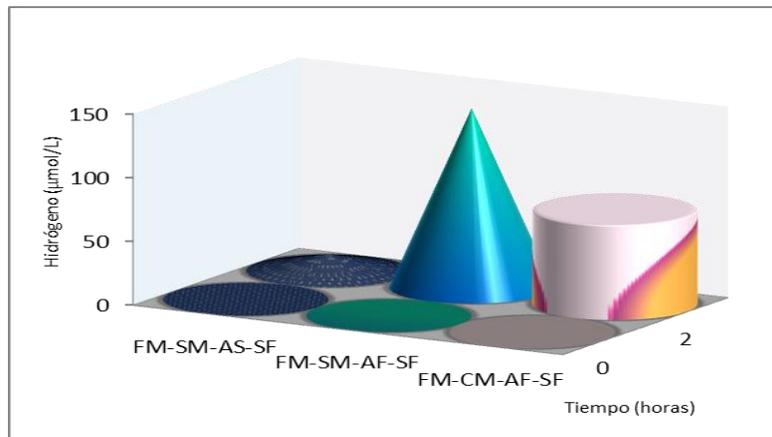


Figura 4.43 Comparativo de la producción fotocatalítica de hidrógeno evaluada en las condiciones de FM-SM-AS-SF, FM-SM-AF-SF y FM-CM-AF-SF

Incluso se puede observar en la Figura 4.43 que la mayor cantidad de hidrógeno al transcurrir dos horas de reacción se lleva a cabo con la FM-SM-AF, por lo tanto se puede considerar que utilizando H_2SO_4 no promueve en gran medida la producción fotocatalítica de hidrógeno.



5. Conclusiones

- ❖ Se desarrolló un proceso de producción de hidrógeno a partir de ácido fórmico presente en agua mediante fotocátalisis heterogénea utilizando la fracción magnética de arena negra.
- ❖ Se determinó la influencia de tres factores de reacción: concentración de contaminante, tiempo de irradiación y dosis de fotocatalizador, sobre la producción de hidrógeno a partir del ácido fórmico. Se encontró mediante el diseño de experimentos que si incrementan los valores de las variables de tiempo de irradiación, dosis de fotocatalizador y concentración de ácido fórmico se favorece la producción de hidrógeno. Las mejores condiciones del proceso de fotocátalisis heterogénea utilizando irradiación UV fueron de 1 g/L de cantidad de fotocatalizador, concentración de contaminante de 20% v/v y un tiempo de irradiación: 8 horas. La cantidad de H₂ producido bajo estas condiciones fue de 150.97 μmol/L de H₂.
- ❖ Se evaluó la factibilidad técnica de la producción de hidrógeno a partir de ácido fórmico en agua utilizando un mineral natural de óxidos de hierro y titanio como fotocatalizador, el estudio comparativo demostró que la actividad fotocatalítica del mineral fue casi tres veces menor a la del fotocatalizador de referencia Pt/TiO₂.
- ❖ La producción de hidrógeno bajo condiciones de irradiación solar (λ , 400-800 nm) es posible con los minerales de óxido de hierro y titanio utilizando ácido fórmico como agente de sacrificio. Se estimó que cuando se utilizó ácido fórmico al 20%V/V, 1 g/L de FM sometida a molienda durante 10 min, con un tiempo de irradiación de 19 h, la cantidad de H₂ producido fue de 387 μmol/L de H₂.
- ❖ Se evaluaron las características fisicoquímicas y ópticas de las fracciones magnéticas y no magnéticas de la arena negra, con y sin reducción de tamaño, siendo la fracción magnética la que presentó mejores características ópticas con posible uso fotocatalítico. La reducción de tamaño de partícula de la FM no favorece la producción de hidrógeno por m² de área superficial, en este caso la producción de hidrógeno se ve disminuida.
- ❖ Por otro lado, la naturaleza del agente de sacrificio influye en la producción de hidrógeno, puesto que dentro de todas las especies evaluadas el ácido fórmico proporcionó la mayor respuesta. Las mejores condiciones encontradas para la producción de hidrógeno utilizando irradiación solar fueron 19 horas de irradiación



solar (UV + vis), 1g/L de fracción magnética de arena negra sometida a reducción de tamaño en un molino de bolas durante diez minutos, utilizando ~20% V/V de ácido fórmico como agente de sacrificio. La cantidad obtenida fue de 635 $\mu\text{mol/L}$ de H_2 .

- ❖ De acuerdo a los resultados de hidrógeno en condiciones UV y condiciones solares, se determinó que el fotocatalizador propuesto proporciona una mejor respuesta de producción de hidrógeno bajo irradiación solar a las condiciones de estudio evaluadas.

De acuerdo con las conclusiones anteriores resulta necesario evaluar la actividad fotocatalítica de la fracción magnética de la arena negra de mar bajo condiciones de efluentes reales con concentraciones de diferentes compuestos orgánicos y cuantificar además de hidrógeno la presencia de otros gases residuales. Además podría ser beneficioso la experimentación en un reactor fotocatalítico a nivel planta piloto considerando el número de ciclos que puede soportar el fotocatalizador.



6. Referencias

- 1 Abhang R., Kumar D., Taralkar S. (2011). Design of Photocatalytic Reactor for Degradation of Phenol in Wastewater. *International Journal of Chemical Engineering and Applications*, 2, (5), 337-341.
- 2 Aguer M., Miranda A. (2012). Obtención, almacenaje y normativa del hidrógeno. En *El Hidrógeno: Fundamento de un futuro equilibrado*, (2da Ed., pp 92-93). Madrid, España: Ediciones Díaz de Santos.
- 3 Al-Hallaj S., Kiszynski K. (2011). Hydrogen Production, Storage and Fuel Cells. En *Hybrid Hydrogen Systems Stationary and Transportation Applications*. Green energy and Technology (pp. 31-53). London, England: Springer.
- 4 Alkaim A., Kandiel T., Hussein F., Dillert R., Bahnemann D. (2013). Solvent-free hydrothermal synthesis of anatase TiO₂ nanoparticles with enhanced photocatalytic hydrogen production activity. *Applied Catalysis A: General*, 466, 32– 37.
- 5 Antonopoulou G., Ntaikou I., Stamatelatou K., Lyberatos G. (2011). 13- Biological and fermentative production of hydrogen. En Luque R., Capello J. y Clark J. *Handbook of Biofuels Production. Processes and Technologies*. (pp 305-346). U.K., England: Woodhead Publishing Series in Energy.
- 6 ASM International, Steve Lampman. (2003). Characterization of Weathering and Radiation Susceptibility. En *Characterization and Failure Analysis of Plastics* (pp 157). Estados Unidos. ASM International the Material Information Society.
- 7 ASTM C136 / C136M-14. (2014). *Método de prueba estándar para análisis granulométrico de agregados finos y gruesos*, ASTM International, West Conshohocken, PA, Recuperado el 10 de Marzo 2010 de www.astm.org
- 8 Atkins P., De Paula J. (2013). Chemical equilibria: electrochemistry. En *Elements of Physical Chemistry*, (6a Ed., pp. 220-224). England: Ed. Oxford University Press.
- 9 Australian and New Zealand Environment and Conservation Council. (2000). *The Guidelines. Australian and New Zealand Guidelines for Fresh and Marine Water Quality*. National Water Quality Management Strategy, 1 (4): 1-7.4-3.
- 10 Ayache J., Beaunier L., Boumendil J., Ehret G., Laub D. (2010). The Different Observation Modes in Electron Microscopy (SEM, TEM, STEM). En *Sample Preparations handbook for Transmission electron microscopy Techniques* (pp 37-41). New York, Estados Unidos: Springer.
- 11 B.P. (2014). Energy Outlook 2035 Shows Global Energy Demand Growth Slowing, Despite Increases Driven by Emerging Economies, Energy Outlook 2035. Recuperado el 14 de Octubre del 2015, de <http://www.bp.com/en/global/corporate/press/press-releases/energy-outlook-2035.html>.
- 12 Basu P. (2013) Chapter 5-Pyrolysis. En *Biomass Gasification, Pyrolysis and Torrefaction. En Practical Design and Theory*, (pp 147-176). UK. England: Elsevier.
- 13 Bayarri B., Abellán M., Giménez J., Esplugas S., (2007). Study of the wavelength effect in the photolysis and heterogeneous photocatalysis. *Catalysis today*, 129 (1-2), 231-239.



-
- 14 Belleville M., Condemine C. (2012). Chapter 4. Energy harvesting by Photovoltaic Effect. En *Energy Autonomous Micro and Nano System*. USA: Willey & Sons, Inc.
- 15 Bicakova O., Straka P. (2012). Production of hydrogen from renewable resources and its effectiveness. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37 (16), 11563-11578.
- 16 Blasi A., Fiorenza G., and Freca C. (2014). Steam reforming of biofuels for the production of hydrogen-rich gas. En *Membranes for clean and renewable power applications* (cap. 6, pp 146) Italy: Woodhead Publishing Limited.
- 17 Bonelli B., Cozzolino M, Tesser R., Di Serio M., Piumetti M., Garrone E., Santacesaria E. (2007). Study of the surface acidity of TiO₂/SiO₂ catalysts by means of FTIR measurements of CO and NH₃ adsorption. *Journal of Catalysis*, 246, 293–300.
- 18 Borrel Peter. (1980). Mecanismos y experimentación en fotoquímica. En *Fotoquímica* (pp 45-60). México: El Manual Moderno.
- 19 Cano N., dos Santos L., Chubaci J., Watanabe S. (2015). Study of luminescence, color and paramagnetic centers properties of albite. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 137, 471–476.
- 20 Carballo L. (2002). *Introducción a la catálisis heterogénea* (pp 195-196). Bogotá, Colombia: Univ. Nacional de Colombia. ISBN 9587012070, 9789587012071.
- 21 Cardillo D., Tehei M., Lerch M., Corde S., Rosenfeld A., Konstantinov K. (2014). Highly porous hematite nanorods prepared via direct spray precipitation method. *Material Letters*, 117, 279-282.
- 22 Carranza-Edwards A., Centeno-García E., Rosales-Hoz L., Lozano-Santa Cruz R., (2001). Provenance of beach gray sands from western México. *Journal of south american Earth Sciences*, 14 (3), 291-305.
- 23 Casbeer E., Sharma V., Li X. (2012). Synthesis and photocatalytic activity of ferrites under visible light: A review. *Separation and Purification Technology*, 87, 1-14.
- 24 Chaubey R., Sahu S., James O., Maity S. (2013). A review on development of industrial processes and emerging techniques for production of hydrogen from renewable and sustainable sources. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 23, 443-462.
- 25 Chen X., Shen S., Guo L., Mao S. (2010). Semiconductor- based Photocatalytic Hydrogen Generation. *Chemical Reviews*, 110, 6503-6570.
- 26 Chen Y.H. et. al. (2014) Effect of nano-hematite morphology on photocatalytic activity. *Physics and Chemistry of Minerals*.
- 27 Choi W., Termin A., Hoffmann M. (1994). The Role of Metal Ion Dopants in Quantum-Sized TiO₂: Correlation between Photoreactivity and Charge Carrier Recombination Dynamics. *Journal of Physical Chemistry*, 98 (51), 13669-13679.
- 28 Chong M., Jin B., Chow C., Saint C. (2010). Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review. *Water Research*, 44 (10), 2997-3027.
- 29 Cornell R., Schwertmann U. (2003). Introduction to the Iron Oxides. En *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses* (2nd Ed. pp 1–10). Germany. Wiley-Ch.
- 30 Cortes H., Martínez P., Albeiro V. (2006). Difracción de Rayos X. En *Fundamentos de Cristalografía* (pp 79-81). Colombia: Armenia, Quindio.
-



- 31 Cruz, L. A. (2012). *Síntesis y caracterización de películas porosas para fotocatalisis heterogénea*. México: UNAM.
- 32 Da-Silva J, Cobo A. (2003). The role of the titania and silica supports in Ru-Fe catalysts to partial hydrogenation of benzene. *Applied Catalysis A: General*, 252 (1), 9–16.
- 33 Jing J., Wen-dong T., Chan-juan X., Lie-jin G. (2011). Study on photocatalytic hydrogen production in simulated organic pollutants over cadmium sulfide composite photocatalyst. *Journal of Fuel Chemistry and technology*, 39 (2), 135-139.
- 34 Dill H. (2007). Grain morphology of heavy minerals from marine and continental placer deposits, with special reference to Fe–Ti oxides. *Sedimentary Geology*, 198 (1-2), 1–27.
- 35 Dincer I., Acar C., (2014). Review and evaluation of hydrogen production methods for better sustainability. *International journal of hydrogen energy*, 40 (34), 11094–11111.
- 36 Dobbins M., Domenico J., and Dunn P. (2007) *A discussion of magnetic separation techniques for concentrating ilmenite and chromite ores*. The 6th International Heavy Minerals Conference ‘Back to Basics’, The Southern African Institute of Mining and Metallurgy.
- 37 Dom R., Subasri R., Radha K., Borse H. (2011). Synthesis of solar active nanocrystalline ferrite, MFe_2O_4 (M: Ca, Zn, Mg) photocatalyst by microwave irradiation. *Solid State Communications*, 151 (6), 470–473.
- 38 Douglas A., West D. (2002). *Fundamentos de química analítica* (6ta Ed. pp 519). México. Reverté.
- 39 Droguett Sergio (1983). Adsorción de gases en sólidos. En *Elementos de Catálisis Heterogénea* (pp 3-20). Texas, E.U: Secretaría General de la Organización de los Estados Americanos, Programa Regional de Desarrollo Científico y Tecnológico.
- 40 Drzymala J., Swatek A. (2007). Magnetic separation. En *Mineral Processing. Foundations of theory and practice of minerallurgy* (1st Ed., pp. 235-245). Polonia: Wroclaw University of Technology.
- 41 Egerton R. (2005). Electron Optics. En *Physical Principles of Electron Microscopy*. An Introduction to TEM, SEM and AEM (pp 27). New York, E.U. Springer.
- 42 EIA. (2013). *Key World Energy Statistics*. Recuperado el 14 de octubre del 2015, de <http://www.iea.org/publications/freepublications/publication/keyworld2014>
- 43 EIA. (2015). *U.S. Energy Fact Explained*. Recuperado el 14 de Octubre del 2015, de http://www.eia.gov/energyexplained/index.cfm?page=us_energy_home.
- 44 Eiroa M., Vilar A., Kennes C., Veiga M., (2006). Biological treatment of industrial wastewater containing formaldehyde and formic acid. *Water SA*, 32 (1), 115-118.
- 45 Elzea K., Trivedi N., Barker J., Krukowski S. (2006). Commodities. En *Industrial minerals & Rocks: Commodities, Markets and Uses* (pp. 455). Colorado, E.U: Society for mining, Metallurgy and Exploration, Inc. (SME).
- 46 EPA (2013). *Secondary Drinking Water Regulations: Guidance for Nuisance Chemicals*. Recuperado el 14 de octubre del 2015, de <http://water.epa.gov/drink/contaminants/secondarystandards.cfm#one>.
- 47 EPA (2014). *Inventario de Emisiones toxicas TRI. Estados Unidos*. Recuperado el 12 de noviembre del 2014 de <http://www2.epa.gov/toxics-release-inventory-tri-program>.



- 48 EPA (2014). *Basic Information about Cyanide in drink water*. Recuperado el 10 de
Diciembre del 2014, de
<http://water.epa.gov/drink/contaminants/basicinformation/cyanide.cfm#one>.
- 50 EPA. (2014a). *Climate Change. Climate Change Science*. Recuperado el 20 de
noviembre del 2014, de <http://www.epa.gov/climatechange/science/>
- 51 EPA. (2014b). *Climate Indicators. Climate Change Indicators in the United States*.
Recuperado el 20 de noviembre del 2014, de
<http://www.epa.gov/climatechange/pdfs/climateindicators-full-2014.pdf>
- 52 Eunseuk Park, Hoang Anh Le, Yeon Seok Kim, Sungmin Chin, Gwi-Nam Bae, Jongsoo
Jung. (2012) Preparation and characterization of Mn₂O₃/TiO₂ nanomaterials
synthesized by combination of CVC and impregnation method with different Mn
loading concentration. *Materials Research Bulletin* 47, 1040–1044.
- 53 FAO. (2009). *La agricultura mundial en la perspectiva del año 2050*. Recuperado el 14
de Octubre del 2015, de
[http://www.FAO.org/fileadmin/templates/wsfs/docs/Issues_papers/Issues_papers_](http://www.FAO.org/fileadmin/templates/wsfs/docs/Issues_papers/Issues_papers_SP/La_agricultura_mundial.pdf)
[SP/La_agricultura_mundial.pdf](http://www.FAO.org/fileadmin/templates/wsfs/docs/Issues_papers/Issues_papers_SP/La_agricultura_mundial.pdf)
- 54 Farias J., Albizzati E., Alfano M., (2009). Kinetic study of the photo Fenton
degradation of formic acid: Combined effects of temperatura and iron concentration.
Catalysis Today, 144 (1-2), 117-123.
- 55 Fellay C., Yan N., J. Dyson P., and Laurency G. (2009). Selective Formic Acid
Decomposition for High-Pressure Hydrogen Generation: A Mechanistic Study.
Chemistry a European Journal, 15 (15), 3752 – 3760.
- 56 Flesch Peter (2006). Light and Light Sources. En *High-Intensity Discharge Lamps* (Pp
1-50). Berlín, Germany. Springer.
- 57 Fleshman J. (2004). Hydrogen Production. En *Meyers R. Handbook of petroleum
refining processes* (3a Ed., pp 6.3). New York, E.U: McGraw-Hill.
- 58 Fontanier V., Farines V., Albet J., Baig S., Moliner J. (2006). Study of catalyzed
ozonation for advanced treatment of pulp and paper mill effluents. *Water research*,
40 (2), 303-310.
- 59 Freifelder D. (2003). Separación e identificación de materiales. En *Técnicas de
bioquímica y biología molecular. Serie de biología Fundamental* (pp 179). Barcelona,
España. Editorial Reverté.
- 60 Fujishima A., Zhang X., Tryk D. (2008). TiO₂ photocatalysis and related surface
phenomena. *Surface Science Reports*, 63 (12), 515-582.
- 61 Gálvez, J. (2001). Diseño de reactores para fotocatalisis: evaluación comparativa de
las distintas opciones. En *Eliminación de contaminantes por fotocatalisis
heterogenea. colección de documentos SIEMAT* (pp305-328). Madrid, España:
Ciemat.
- 62 Gandia L., Arzamendi G., Diéguez P. (2013). Chapter 1. Renewable Hydrogen Energy:
An Overview. En *Renewable Hydrogen Technologies. Production, purification,
Storage, Applications and Safety Renewable Hydrogen Technologies*, (pp 1-17). New
York, E.U: Ed. Elsevier.



- 63 Gogate P., Mujumdar s., Pandit A., (2003). Sonochemical reactors for waste water treatment: comparison using formic acid degradation as a model reaction. *Advances in environmental Research*, 7 (2), 283-299.
- 64 Gondal M., Hameed A., Yamani Z., Suwaiyan A., (2004). Production of hydrogen and oxygen by water splitting using laser induced photo-catalysis over Fe₂O₃. *Applied Catalysis A: General*, 268 (1-2), 159–167.
- 65 Graf D., Monnerie N., Roeb M., Schmitz M., Sattler C. (2008). Economic comparison of solar hydrogen generation by means of thermochemical cycles and electrolysis. *International Journal of Hydrogen energy*, 33 (17), 4511-4519.
- 66 Grcic I., Obradovic M., Vujevic D., Koprivanac N., (2010). Sono-Fenton oxidation of formica cid/formate ions in an aqueous solution: From an experimental design to the mechanistic modeling. *Chemical Engineering Journal*, 164 (1), 196-207.
- 67 Guerrero R., Martinez J. (2010). Updated hydrogen production costs and parities for conventional and renewable technologies. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35 (9), 3929–3936.
- 68 He F., Li J., Li T., Li G. (2014). Solvothermal synthesis of mesoporous TiO₂: The effect of morphology, size and calcination progress on photocatalytic activity in the degradation of gaseous benzene. *Chemical Engineering Journal*, 237 (1), 312–321.
- 69 Heuvel Jochen, Pardo Tasies Jorge, Quirós Conejo Salvador, Espinoza Prieto Leonardo. (1986). Radiación solar. En *Agroclimatología Tropical* (pp 52-53). San José, Costa Rica: Editorial Universidad Estatal a Distancia.
- 70 Honda. (2014). *The Zero-Emissions Electric Vehicle of the Future*. A Reality Today. Recuperado el 20 de noviembre del 2014 de <http://automobiles.honda.com/fcx-clarity/>
- 71 Hu B., Yao M., Xiao R., Chen J., Yao X., (2014). Optical properties of amorphous Al₂O₃ thin films prepared by a sol–gel process. *Ceramics International*, 40 (9), Part A, 14133–14139.
- 72 Hunt Christopher P., Moskowitz Bruce M., Banerjee Subir K. (1995). Magnetic Properties of Rocks and Minerals. En *Rock Physics and Phase Relations* (pp 189-204). Minnesota, E.U. AGU Reference Shelf 3.
- 73 Ibrahim Gaya Umar. (2014). Pathway Intermediates, Mechanism and Validation. En *Heterogeneous Photocatalysis Using Inorganic Semiconductor Solids* (pp 83). Nueva York, Estados Unidos.
- 74 IHS (2013). Formic Acid. *Chemical Economics Handbook*. Recuperado el 2 de septiembre del 2014 de <https://www.ihs.com/products/formic-acid-chemical-economics-handbook.html>.
- 75 Ismail A., Bahnemann D. (2014). Photochemical splitting of water for hydrogen production by photocatalysis: A review. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 128, 85–101.
- 76 IUPAC (2007). *Glossary of terms used in photochemistry*, (3rd Ed.).Germany: Pure Applied Chemistry.
- 77 Kakuta S., Abe T. (2009). A Novel Example of Molecular Hydrogen Generation from Formic Acid at Visible-Light-Responsive Photocatalyst. *Applied Materials and Interfaces*, 1 (12), 2707-2710.



- 78 Kaneko M, Okura I. (2002). Design, Preparation and Characterization of Highly Active Metal Oxide Photocatalysis. En *Kaneko M, Okura I. Photocatalysis* (2a.ed, pp.30-32). Nueva York, EE.UU: Science and Technology. Physics and Astronomy. Springer.
- 79 Khan M., Woo S., Yang O. (2008). Hydrothermally stabilized Fe (III) doped Titania active under visible light for water splitting reaction. *International of Hydrogen Energy*, 33 (20), 5345–5351.
- 80 Kim J., Monllor-Satoka D., Choi W., (2012). Simultaneous production of hydrogen with the degradation of organic pollutants using TiO₂ photocatalyst modified with dual surface components. *Energy & Environmental Science*, 5 (6), 7647-7656.
- 81 Klein Cornelis, Philpotts Anthony. (2013). *Earth Materials: Introduction to Mineralogy and Petrology* (Pp 182-183).New York, Estados Unidos. Cambridge University Press.
- 82 Komar P. (2005). Placer Deposits. En *Encyclopedia of Coastal Science* (pp 771-772). Netherlands: Springer.
- 83 Kondo Y., Yoshikawa H., Awaga K., Murayama M., Mori T., Sunada K., Bandow S., Iijima S. (2008). Preparation, photocatalytic activities, and dye-sensitized solar-cell performance of submicron-scale TiO₂ hollow spheres. *Langmuir*, 24. 547–550.
- 84 Lanese V., Spasiano D., M., Domma I., Lisi L., Cimino S., Andreatti 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.
- 85 Languer M., Scheffer F., Feil A., Baptista D., Migowski P., Machado G., De Moraes D., Dupont J., Teixeira S. y Weibel D. (2013). Photo-induced reforming of alcohols with improved hydrogen apparent quantum yield on TiO₂ nanotubes loaded with ultra-small Pt nanoparticles. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38 (34), 14440–14450.
- 86 Lasa H. Serrano B. Salices M. (2005). *Photocatalytic Reaction Engineering*. New York: Springer US.
- 87 Lee H. Kim J., Lee H., y Lee W. (2010). Purification of Toxic Compounds in Water and Treatment of Polymeric Materials. En Anpo M., Kamat P. *Environmental Benign Photocatalysts. Applications of Titanium Oxide-based Materials* (pp. 368). Ontario, Canada: Springer.
- 88 Lee S, Lee S., Lee H. (2001). Photocatalytic production of hydrogen from aqueous solution containing CN⁻ as hole scavenger. *Applied Catalysis A: General* 207 (1-2), 173-181.
- 89 Li J, Wang D., Guo Z., Zhu Z. (2012). Preparation, characterization and visible-light-driven photocatalytic activity of Fe-incorporated TiO₂ microspheres photocatalysts. *Applied Surface Science*, 263, 382–388.
- 90 Li Y., Wang B., Sihan L., Xiaofei D., Hu Z. (2015). Synthesis and characterization of Cu₂O/TiO₂ photocatalysts for H₂ evolution from aqueous solution with different scavengers. *Applied Surface Science*, 324, 736-744.
- 91 Linares I., Moratilla B. (2007). El hidrógeno. En Moratilla B. y Linares J., *El hidrógeno y la energía* (2, pp. 27). Madrid, España: Ed. Asociación Nacional de Ingenieros ICAI.
- 92 Litter M., Navío J.A. (1996). Photocatalytic properties of iron-doped titania semiconductors. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 98 (3),



171-181.

- 93 Lleslvuori J. (2014). *Formic Acid*. Encyclopedia of Toxicology (Third Edition), 2, 378–380.
- 94 Loges B., Boddien A., Gärtner F., Junge H., Beller M. (2010). Catalytic Generation of Hydrogen from Formic acid and its Derivatives: Useful Hydrogen Storage Materials. *Topics Catalysis*, 53, 902-914.
- 95 Mageshwari K., Mali S., Sathyamoorthy R., Patil P. (2013). Template-free synthesis of MgO nanoparticles for effective photocatalytic applications. *Powder Technology*, 249, 456–462.
- 96 MAK (2012). *Formic acid* [MAK Value Documentation, 2003]. The MAK Collection for Occupational Health and Safety. 170–180.
- 97 Manahan S. (2003). Carboxylic acids. En *Toxicological Chemistry*, (2da Ed., pp 319). E.U: Lewis Publisher.
- 98 Margineanu R., Blebea-Apostu A., Celarel A., Gomoiu C., Coste C., Dumitras D., Ion A., Dului O. (2014). Radiometric, SEM and XRD investigation of the Chituc black sands, southern Danube Delta, Romania. *Journal of Environmental Radioactivity*, 138, 72-79.
- 99 Martín P. *Definición y análisis del proceso más ventajoso para la concentración de la Ilmenita presente en la arena de la playa Ventanilla en el Estado de Oaxaca*. Tesis (Ingeniería de Minas y Metalurgia) México. UNAM, 2011, 72.
- 100 Matsuoka M., Kitano M., Takeuchi Masato, Tsujimaru K., Anpo M., Thomas J. (2007). Photocatalysis for new energy production Recent advances in photocatalytic water splitting reactions for hydrogen production. *Catalysis Today*, 122 (1-2), 51–61.
- 101 MB. (2014). *Mercedes Benz and the environment*. Recuperado el 20 de noviembre del 2014, de <http://www.mbusa.com/mercedes/benz/green>
- 102 Merkus Henk G. (2014). Measurement of Particle Size, Shape, Porosity and Zeta-potential En *Particulate Products. Tailoring Properties for Optimal Performance*. Springer Particle Technology Series. Recuperado el 31 de Julio del 2015, de http://link.springer.com/chapter/10.1007/978-3-319-00714-4_3#page-1.
- 103 Merkus Henk G. (2014). Measurement of Particle Size, Shape, Porosity and Zeta-potential En *Particulate Products. Tailoring Properties for Optimal Performance*. Springer Particle Technology Series. Recuperado el 31 de Julio del 2015, de http://link.springer.com/chapter/10.1007/978-3-319-00714-4_3#page-1
- 104 Millet P., Grigoriew S., (2013). Chapter 2 Water Electrolysis Technologies. En *Renewable Hydrogen Technologies. Production, Purification, Storage, Applications and Safety*, (pp. 19-41). U.K., England: Elsevier.
- 105 Min X., Fengchang W. (2014). A review of environmental characteristics and effects of low-molecular weight organic acids in the surface ecosystem. *Journal of Environmental Science*, 26 (5), 935-954.
- 106 Ministerio de Minas y Energía, (2002). *Guía minero ambiental de beneficio y transformación*. República de Colombia. 109.



- 107 Ministerio Secretaría General de la Presidencia. (2001). Establece *Norma de Emisión para la regulación de contaminantes asociados a las descargas de residuos líquidos a aguas marinas y continentales superficiales*. Santiago, Chile: Diario Oficial
- 108 Mital S., Tripathi M. (2012). An Overview of Commonly Used Semiconductor Nanoparticles in Photocatalysis. *High Energy Chemistry* 46 (1), 1-7.
- 109 Mittal V., Matsko N. B., (2012). Introduction to Microscopy Techniques. En *Analytical Imaging Techniques for Soft Matter Characterization*. Engineering Materials, (pp 3-9). Berlin Heidelberg, Springer.
- 110 Mokhtar Suzieana Bt, Kait Chong Fai. (2012). *Photohydrogen Production From Sea Water Using Fe/TiO₂*. AIP Conference Proceedings 1482, 525; doi: 10.1063/1.4757527
- 111 Montañez A., Mangianiello L., Mendoza N., Vega C., Mora R. (2009). Determinación de compuestos aromáticos en agua potable. Mediante screening de muestras y cromatografía líquida con detección UV. *Revista de Facultad de Ingeniería*, 24 (4), 73-82.
- 112 Montgomery J. (2007) Formic acid. En *Groundwater Chemicals Desk Reference* (4th Ed, pp 556-558). E.U: Taylor & Francis.
- 113 Mora H. (2008). Cap. 2 Técnico. En *Manual de Radioscopia* (pp 15-16). Alicante, España: Editorial Club universitario.
- 114 Morales A., Schouwenaars R., Pfeiffer H. Ramirez-Zamora R. (2013). Inactivation of *Ascaris* eggs in water using hydrogen peroxide and a Fenton type nanocatalyst (FeOx/C) synthesized by a novel hybrid production process. *Journal of Water Health*, 11 (3), 419-429.
- 115 Morales A. A. (2013). *Sistemas de inactivación de huevos Ascaris suum presentes en agua basado en nanocatalizadores de óxidos de hierro soportados en carbón activado y zeolita*. México: UNAM.
- 116 Moratilla B. (2010). Hidrógeno un presente para el futuro. *Revista del colegio de ingenieros de caminos, canales y puertos*, 89, 76-81.
- 117 Morrison T. y Boyd N. (2001). Ácidos carboxílicos. En *Química Orgánica* (5ta Ed. pp 802-834). Boston, E.U: Pearson Education.
- 118 Moustafa M. (2010). Mineralogical Characteristics of the Separated Magnetic Rutile of the Egyptian Black Sands. *Resource Geology*, 60 (3), 300-312.
- 119 Mozia S., Heciak A., Morawski A. (2010). Preparation of Fe-modified photocatalysts and their application for generation of useful hydrocarbons during photocatalytic decomposition of acetic acid. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 216, 275-282.
- 120 Munnik P., E. de Jongh P., P. de Jong K. (2015). Recent Developments in the Synthesis of Supported Catalysts. *Chemical Reviews*, 115 (14), 6687-6718.
- 121 Nakata K., Fujishima A., (2012). TiO₂ photocatalysis: Design and applications. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 13 (3), 169-189.
- 122 NASA (2015). *Global Climate Change Vital Signs of the Planet*. Recuperado el 14 de septiembre del 2015, de <http://climate.nasa.gov/>



- 123 NASA. (2013). *The Electromagnetic Spectrum*. Recuperado el 3 de septiembre del 2014 de <http://imagine.gsfc.nasa.gov/science/toolbox/emspectrum1.html>
- 124 Navarro R., Arenales J, Vaquero F., Gonzales I., Fierro J. (2013). The effect of Pt characteristics on the photoactivity of Pt/TiO₂ for hydrogen production from ethanol. *Catalysis Today*, 210 (1), 33-38.
- 125 Neubauer, Y. (2013). Biomass gasification. En Lasse Rosendahl, Wolf J., Rentizelas A., Nikolaisen L. , Daugbjerg J., Mandø M. *Biomass Combustion Science, Tecnology and Engineering*, (pp 106-129). U.K., England: Woodhead Publishing Series in Energy.
- 126 Newport. (2015). Introduction to Solar Radiation. Recuperado el 13 de septiembre del 2015 de <http://www.newport.com/Introduction-to-SolarRadiation/411919/1033/content.aspx>
- 127 Ni M., Leung M., Leung D., Sumathy K. (2007). A review and recent developments in photocatalytic water-splitting using TiO₂ for hydrogen production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 11 (3), 401-425.
- 128 NIH. (2015). *Formic acid*. ChemIDplus a TOXNET database. Recuperado el día 16 de octubre del 2015, de <http://chem.sis.nlm.nih.gov/chemidplus/rn/64-18-6>
- 129 Nomikos G., Panagiotopoulou P., Kondarides D., Verykios X. (2014). Kinetic and mechanistic study of the photocatalytic reforming of methanol over Pt/TiO₂ catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*, 146, 249-257.
- 130 OECD. (2013). *CO₂ emissions from fuel combustion. The Organization for Economic Co-operation and Development*. Recuperado el 5 de julio del 2014, de <http://www.oecd.org/statistics/>
- 131 Ohtani B. (2013). Principle of photocatalysis and design of active photocatalysts. En *New and Future Developments in Catalysis*, (pp 121-144), U.K., England: Elsevier.
- 132 OSHA (2006). Chemical sampling. Formic Acid. Recuperado el 18 de noviembre del 2014, de https://www.osha.gov/dts/chemicalsampling/data/CH_242800.html
- 133 Pai M., Banerjee A., Tripathi A., Bharadwaj S. (2012). 14 – Fundamentals and Applications of the Photocatalytic Water Splitting Reaction. En *Functional Materials. Preparation, Processing and Application* (pp 579–606). Londres, Inglaterra: Elsevier.
- 134 Pant K., Gupta R. (2008). Fundamentals and Use of Hydrogen as a Fuel. En Gupta Ram B. *Hydrogen Fuel. Production, Transport, and Storage* (pp.7). E.U: CRC Press Taylor & Francis Group.
- 135 Parrino F., Camera-Roda G., Loddo V., Palmisano G., Augugliaro V., (2014). Combination of ozonation and photocatalysis for purification of aqueous effluents containing formic acid as probe pollutant and bromide ion. *Water Research* 50, 189-199.
- 136 Parthasarathy P., Narayanan K. (2014). Hydrogen production from steam gasification of biomass: Influence of process parameters on hydrogen yield- A review. *Renewable Energy*, 66, 570-579.



- 137 Pattanaik P., Sahoo M. (2014). TiO₂ photocatalysis: progress from fundamentals to modification technology. *Desalination and Water Treatment* 52, 6567–6590.
- 138 Patyk-Kara N., Lalomov A., Bochneva A., Fedorov O., Chefranov R. (2009). Prerequisites for the Formation of Titanium–Zirconium Deposits in the Transural Placer Region: A Regional Geological-Evolutionary Model. *Lithology and mineral Resources*, 44 (6), 544-554.
- 139 Paxson Frederic L. (2014). A text Book of Organic Chemistry: Monocarboxylic acids. En *The last American Frontier* (pp 350). New York, Estados Unidos: Macmillan company
- 140 Pelaez M., Nolan N., Pillai S., Seery M., Falaras P., Kontos A., Dunlop P., Hamilton J., Byrn, O'Shea K., Entezarig M., Dionysiou D. (2012). A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications. *Applied Catalysis B: Environmenta*, 125, 331-349.
- 141 Petrii OA. (2009). Chemistry, Electrochemistry and Electrochemical Applications. Hydrogen. En *Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering, Encyclopedia of Electrochemical Power Sources*. Recuperado el 10 de marzo 2015, de <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780444527455008686>
- 142 Preethi V., Kanmani S. (2013). Photocatalytic hydrogen production. *Materials Science In Semiconductor Processing* 16 (3), 561-575.
- 143 Premaratne W., Rowson N. (2004). Recovery of titanium from beach sand by physical separation. *The European Journal of Mineral Processing and Environmental Protection*, 4 (3), 183-193.
- 144 PROFEPA (2010). *Norma Oficial Mexicana NOM-052-SEMARNAT-2005, que establece las características, el procedimiento de identificación, clasificación Y los listados de los residuos peligrosos*. Recuperado el 18 de junio del 2014 de http://www.profepa.gob.mx/innovaportal/v/325/1/mx/normas_oficiales_mexicanas.html
- 145 Puangpetch T., Chavadej S., Sreethawong T. (2011). Hydrogen production over Au-loaded mesoporous-assembled SrTiO₃ nanocrystal photocatalyst: Effects of molecular structure and chemical properties of hole scavengers. *Energy Conversion and Management*, 52 (5), 2256-2261.
- 146 Ragaini V., Pirola C., Elli A., (2004). Separation of some light monocarboxylic acids from wáter in binary solutions in a reverse osmosis pilot plant. *Desalination*, 171, 21-32.
- 147 Ramírez-Zamora. (2012). *Proceso de producción de un nanocatalizador tipo Fenton de nanopartículas de óxido de hhierro soportadas en materiales porosos para la oxidación de contaminantes presentes en agua*. MX/a/2012/000450. México.
- 148 Ranade V., Vinay M., (2014). Advanced Physico-chemical Methods of Treatment for Industrial Wastewaters. En *Industrial Wastewater Treatment, Recycling and Reuse*, (pp. 110). UK., England: Elsevier.
- 149 Rawal, S., Chakraborty A., Lee W. (2009). Heterojunction of FeOOH and TiO₂ for the Formation of Visible Light Photocatalyst. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 30(11), 2613-2616.



- 150 Reddy J., Lalitha K., Reddy P., Sadanandam G., Subrahmanyam M., Kumari V. (2013). Fe/TiO₂: A Visible Light Active Photocatalyst for the Continuous Production of Hydrogen from Water Splitting Under Solar Irradiation. *Catalysis Letters*, 144, 340-346.
- 151 Riis T., F. Hagen E., J. S. Vie P. and Ulleberg O. (2006). Introduction. En *Hydrogen production R&D: Priorities and Gaps*, (pp.6). Paris, Francia: EIA-Hydrogen Co-ordination group.
- 152 Ristolainen M., Alen R., (1998). *Characterization of effluents from TCF bleaching of softwood kraft pulp*. TAPPI, 81 (9).
- 153 Robertson J., Xiong K., Clark S., (2006). Band gaps and defect levels in functional oxides. *Thin Solid Films* 496 (2006) 1 – 7.
- 154 Rouquerol F., Kenneth S., Rouquerol J. (2014). Assessment of Surface Area by Gas Adsorption. En *Adsorption by Powders and Porous Solids* (2nd Ed., 237–268). U.K., Elsevier.
- 155 S. Van Gosen Bradley, L. Fey David, K. Shah Anjana, L. Verplanck Philip, M. Hoefen Todd (2014). Mineral Deposit Models for Resource Assessment. En *Deposit Model for Heavy-Mineral Sands in Coastal Environments. Scientific Investigations Report 2010–5070–L*. U.S. Department of the Interior U.S. Geological Survey. Recuperado de <http://pubs.usgs.gov/sir/2010/5070/l/>
- 156 Schulze Darrell G. (1988). Separation and concentration of iron containing phases. En *Iron in soils and Clay Minerals*. Stucki J. W. Vol.217, Goodman B.A. y Schwertmann U. (pp 69). Bad Windsheim, Alemania. Series C mathematical and Physical Sciencies.
- 157 SCT (2011). *NORMA Oficial Mexicana NOM-002-SCT/2011, Listado de las substancias y materiales peligrosos más usualmente transportados*. Recuperado el 10 de Diciembre del 2014 de http://dof.gob.mx/nota_detalle.php?codigo=5231404&fecha=27/01/2012
- 158 SE. *Oro y Plata* (2012). México. Recuperado el 9 de Diciembre del 2014. http://www.economia.gob.mx/files/comunidad_negocios/industria_comercio/informacionSectorial/minero/targets_mineros_0713.pdf
- 159 SEMARNAT (1997). *Norma Oficial Mexicana NOM-001-SEMARNAT-1996, Que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales*. México: Diario Oficial de la Federación.
- 160 SEMARNAT (1998). *Norma Oficial Mexicana NOM-002-SEMARNAT-1996, que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales a los sistemas de alcantarillado urbano o municipal*. México: Diario Oficial de la Federación.
- 161 SEMARNAT (1998). *Norma Oficial Mexicana NOM-003-SEMARNAT-1997, Que establece los límites máximos permisibles de contaminantes para las aguas residuales tratadas que se reúsen en servicios al público*. México: Diario Oficial de la Federación.
- 162 SEMARNAT (2014). *Empresas autorizadas para el manejo de residuos peligrosos*. Recuperado el 18 de junio 2014 de <http://tramites.semarnat.gob.mx/images/stories/menu/empresas/rubro1.pdf>



- 163 SENER. (2014a). *Balance Nacional de Energía 2012*. Recuperado el 18 de noviembre del 2014, de [http://sener.gob.mx/res/PE_y_DT/pub/2012/Balance%20Nacional%20de%20Energia%202012%20\(Vf\).pdf](http://sener.gob.mx/res/PE_y_DT/pub/2012/Balance%20Nacional%20de%20Energia%202012%20(Vf).pdf).
- 164 SENER. (2014b). *Estrategia Nacional de Energía 2013-2027*. Recuperado el 18 de noviembre del 2014, de http://www.sener.gob.mx/res/PE_y_DT/pub/2013/ENE_2013-2027.pdf.
- 165 Serrano B., Coello A., Martínez R., (2004). Fractional distribution of the placer black sand from Mejías Beach. *Minería y Geología*, Nos. 1-2, 2004
- 166 Sharaf O., Orhan M. (2014). An overview of fuel cell technology: Fundamentals and applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 32, 810-853.
- 167 Sharpe A.G. (1993). Las configuraciones electrónicas y algunas propiedades físicas. En *Química Inorgánica* (pp 89). Barcelona, España. Ed. Reverté.
- 168 Siemon U., Bahnemann D., Testa J., Rodríguez D., Litter M., Bruno N. (2001). Heterogeneous photocatalytic reactions comparing TiO₂ and Pt/TiO₂. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 148, 247–255.
- 169 SIGMA ALDRICH. (2010). Material Safety Data Sheet. Formic acid. Recuperado el 15 de octubre del 2015, de <http://www.criver.com/files/pdfs/emd/accugenix/formic-acid-msds.aspx>
- 170 Simonsen M. (2014). Heterogeneous Photocatalysis. En *Chemistry of Advanced Environmental Purification Processes of Water. Fundamentals and Applications*, (pp 135–170). U.K, England: Elsevier.
- 171 Sinamora A.-J, Hsiung T.-L, Chang F.-C, Yang T.-C, Liao C.-Y, Wang P. (2012). Photocatalytic splitting of seawater and degradation of methylene blue on CuO/nano TiO₂. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37 (18), 13855-13858.
- 172 Slayter Elizabeth M., Slayter Henry S. (2000). Microscopes: definitions and brief history. En *Light and Electron Microscopy* (pp 2-3). United Kingdom, England. Cambridge university Press.
- 173 Song S., Sheng Z., Liu Y., Wang H., Wu Z. (2012). Influences of pH value in deposition-precipitation synthesis process on Pt-doped TiO₂ catalysts for photocatalytic oxidation of NO. *Journal of Environmental Sciences*, 24 (8), 1519–1524.
- 174 Sreethawong T., Yoshikawa S. (2012). Impact of photochemically deposited monometallic Pt and bimetallic Pt–Au nanoparticles on photocatalytic dye-sensitized H₂ production activity of mesoporous-assembled TiO₂–SiO₂ mixed oxide nanocrystal. *Chemical Engineering Journal*, 197, 272–282.
- 175 Stefanita Carmen-Gabriela. (2012). Traditional Magnetism. En *Magnetism. Basics and Applications* (pp 1-38). Massachusetts, E.U. Springer.
- 176 Stucki J.W., Goodman B.A, U. Schwertmann. (1985). Separation and concentration of iron-containing phases. En *Iron in Soils and Clay Minerals*. (pp 63-80). Windsheim, Germany. Series C: Mathematical and Physical Sciences Vol.217.
- 177 Summers W., Hocevar S., (2008). Hydrogen Production. En A. Leon, *Hydrogen Technology*, (pp 15-79). Berlín, Germany: Springer.



- 178 Sun Q., Leng W., Li Z., Xu Y. (2012). Effect of surface Fe₂O₃ clusters on the photocatalytic activity of TiO₂ for phenol degradation in water. *Journal of Hazardous Materials*, 229–230, 224–232.
- 179 Sun X., Ohta S., Liu W. (2015). Hydrogen Element and Hydrogen Gas. En *Hydrogen Molecular Biology and Medicine* (pp. 8). New York, E.U: Elsevier.
- 180 Sung S., Hyun H. y Sung C. (2012). The effect of the morphological characteristics of TiO₂ supports on the reverse water-gas shift reaction over Pt/TiO₂ catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 119-120, 100-108.
- 181 Svoboda Jan (2004) Principles of Magnetic Treatment. En *Magnetic Techniques for the Treatment of Materials* (pp. 4-5). USA, Kluwer Academic Publishers, Springer.
- 182 Thompson G., Swain J., Kay M., Foster C.F. (2001). The treatment of pulp and paper mill effluent: a review. *Bioresource Technology*, 77 (3), 275-286.
- 183 TOYOTA. (2014). Fuel cell vehicle. Inovation 2014. A vehicle running on hydrogen. Recuperado el 18 de noviembre del 2014, de http://www.toyota-global.com/innovation/environmental_technology/fuelcell_vehicle/
- 184 Truong Q., Liu J-Y., Chung C-C., Ling Y. (2012). Photocatalytic reduction of CO₂ on FeTiO₃/TiO₂ photocatalyst. *Catalysis Communications* 19, 85-89.
- 185 Twidell John, Weir Tony. (2006) Components of radiation. En *Renewable Energy Resources Second Edition* (Pp 87). New York, Estados Unidos. Taylor and Francis.
- 186 U.S Department of Energy (2013). Report of the Hydrogen Production Expert Panel: A Subcommittee of the Hydrogen & Fuel Cell Technical Advisory Committee. Recuperado el 14 de octubre del 2015, de http://www.hydrogen.energy.gov/pdfs/hpep_report_2013.pdf
- 187 U.S. Code of Federal Regulations. (2012). Title 40, Part 440: Ore mining and Dressing Point Source Category. USA: U.S. Government Publishing Office.
- 188 U.S. Geological Survey. (2015). Titanium mineral concentrates. Mineral Commodity Summaries. Recuperado el 14 de septiembre 2015 de <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/titanium/mcs-2015-timin.pdf>
- 189 Verma H. R. (2007). X ray Fluorescence (XRF) and Particle-Induced X-ray Emission (PIXE). En *Atomic and Nuclear Analytical Methods. XRF, Mössbauer, XPS, NAA and Ion-Beam Spectroscopic Techniques* (pp 2). Berlín, Alemania: Springer.
- 190 W. F. Pickering. (1980) Métodos de determinación de estructuras. Química analítica moderna. Barcelona, España. Reverté.
- 191 Wang S., Lian J., Zheng W., Jiang Q. (2012). Photocatalytic property of Fe doped anatase and rutile TiO₂ nanocrystal particles prepared by sol-gel technique. *Applied Surface Science*, 263, 260–265.
- 192 Wang S., Shiraishi F., Nakano K., (2002). A synergistic effect of photocatalysis and ozonation on decomposition of formic acid in an aqueous solution. *Chemical Engineering Journal*, 87 (2), 261-271.
- 193 Wang X., Li XY. (2013). Concurrent photocatalytic hydrogen production and organic degradation by a composite catalyst film in a two-chamber photo-reactor. *Water science and technology* 67(12), 2845-2849.



- 194 Wang X., Peng W., Li X. (2014). Photocatalytic hydrogen generation with simultaneous organic degradation by composite CdS-ZnS nanoparticles under visible light. *International Journal of Hydrogen Energy*, 39 (25), 13454–13461.
- 195 Wang Y., Wang B., Liu S., Duan X., Zongyuan H., (2015). Synthesis and characterization of Cu₂O/TiO₂ photocatalysts for H₂ evolution from aqueous solution with different scavengers. *Applied Surface Science*, 324 (1), 736-744.
- 196 Wei P., Liu J., Li Z. (2013). Effect of Pt loading and calcination temperature on the photocatalytic hydrogen production activity of TiO₂ microspheres. *Ceramics International*, 39 (5), 5387–5391.
- 197 WHO (2003). Iron in Drinking-water Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality. Recuperado el 14 de octubre del 2015 de http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/chemicals/iron.pdf.
- 198 Wieczorek-Ciurowa K., Kozak A. J. (1999). The thermal decomposition of Fe(NO₃)₃·9H₂O. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 58, 647-651.
- 199 World Bank Group (1998). Base Metal and Iron Ore Mining. En *Pollution Prevention and Abatement Handbook*. Recuperado el 14 de octubre del 2015, de http://www.ifc.org/wps/wcm/connect/dfb46d00488557b9bd94ff6a6515bb18/mining_PPAH.pdf?MOD=AJPERES
- 200 Xing J., Hang Y., Bo J., Wang Y., Gui H. (2013). The size and valence state effect of Pt on photocatalytic H₂ evolution over platinized TiO₂ photocatalyst. *International Journal of Hydrogen*, 39 (3), 1237–1242.
- 201 Xu J., Xu Z., Zhang M., Xu J., Fang D., Wei R. (2015). Impregnation synthesis of TiO₂/hydroniumjarosite composite with enhanced property in photocatalytic reduction of Cr(VI). *Materials Chemistry and Physics*, 152, 4–8.
- 202 Xu Y., Schoonen M. (2000). The absolute energy positions of conduction and valence bands of selected semiconducting minerals. *American Mineralogist*, 85, 543–556.
- 203 Yang J-K., Kim W., Park J. (2006). Chemical bonding states and energy band gap of SiO₂-incorporated La₂O₃ films on n-GaAs (001). *Thin Solid Films*, 494 (1-2), 311 – 314.
- 204 Yang X., Xiao T., Edwards P. (2011). The use of products from CO₂ photoreduction for improvement of hydrogen evolution in water splitting. *International journal of Hydrogen Energy*, 36, 6546-6552.
- 205 Yasaka Y., Wakai C., Matubayasi N., Nakahara M. (2010). Controlling the Equilibrium of Formic Acid with Hydrogen and Carbon Dioxide Using Ionic Liquid. *Journal of Physical Chemistry*, 114 (10), 3510–3515.
- 206 Yurdakal S., Augugliaro V., Sanz J., Soria J., Sobrados I., Torralvo M. (2014). The influence of the anatase nanoparticles boundaries on the titania activity performance. *Journal of Catalysis*, 309, 97-104.
- 207 Zeitsch J. (2000). I. Properties of formic acid. En *The chemistry and technology of furfural and its many by-products*. Sugar Series (13, 1-358). Germany: Elsevier.



-
- 208 Zent A., S. Ichimura A., Quinn R., K. Harding H. (2008). The formation and stability of the superoxide radical (O_2^-) on rock-forming minerals: Band gaps, hydroxylation state, and implications for Mars oxidant chemistry. *Journal of Geophysical Research: Planets*, 113 (E9), 1-13.
- 209 Zhang X, Yang M, Zhao J, Guo L. (2013). Photocatalytic hydrogen evolution with simultaneous degradation of organics over $(CuIn)_{0.2}Zn_{1.6}S_2$ solid solution. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38 (36), 15985-15991.
- 210 Zhang Y., Li Z. (2009). Photocatalytic degradation of formic acid with simultaneous production of hydrogen over Pt and Ru-loaded CdS/Al-HMS photocatalysts. *Desalination*, 249 (3), 1017–1021.
- 211 Zhou M., Yu J., Cheng B., Yu H. (2005). Preparation and photocatalytic activity of Fe-doped mesoporous titanium dioxide nanocrystalline photocatalysts. *Materials Chemistry and Physics*, 93 (1), 159–163.
- 212 Zhu A., D Zhang F., Lui W., Sun Z., (2005). Structural studies of iron doped TiO_2 nanocomposites by Mossbauer spectroscopy, X-ray diffraction and transmission microscopy. *Physics B Condensed Matter*, 364 (1-4), 199-205.
- 213 Zunic V., Vukomanovic M., D. Škapin S., Suvorov D., Kovac J. (2014). Photocatalytic properties of TiO_2 and TiO_2/Pt : A sol-precipitation, sonochemical and hydrothermal approach. *Ultrasonics Sonochemistry*, 21 (1), 367-375.



7. Anexos

A. Síntesis del fotocatalizador de referencia

Para el fotocatalizador de referencia se utilizó la impregnación seca o incipiente y los cálculos de la sal precursora para sintetizar 1 g de catalizador de Pt/TiO₂ con 1% m/m Pt son los siguientes:

$$m_{\text{TiO}_2} = (0.99) * (1\text{g}) = 0.99 \text{ g}_{\text{TiO}_2} \quad \text{Ec (5)}$$

$$m_{\text{Pt}} = (0.01) * (1\text{g}) = 0.01 \text{ g}_{\text{Pt}} \quad \text{Ec (6)}$$

$$0.01 \text{ g}_{\text{Pt}} * (1 \text{ mol Pt} / 1 \text{ mol H}_2\text{Cl}_6\text{Pt} \cdot \text{H}_2\text{O}) (409.81 \text{ g H}_2\text{Cl}_6\text{Pt} \cdot \text{H}_2\text{O} / 195.09 \text{ g}_{\text{Pt}}) = 0.02103 \text{ g} \quad \text{Ec (7)}$$

Donde m_{TiO_2} es la masa de P25 a impregnar y m_{Pt} es la masa de metal soportado. Específicamente se utilizó un volumen de poro de 0.121 cm³/g del TiO₂ determinado por el equipo BELCAT-B para establecer el volumen de ácido isopropílico necesario para disolver los 0.02103 g H₂Cl₆Pt•H₂O.

$$V_p = 0.121 \text{ cm}^3/\text{g} * (0.99\text{g}) = 0.11979 \text{ cm}^3 \quad \text{Ec (8)}$$

B. De los tratamientos térmicos para el fotocatalizador de referencia

Las técnicas de análisis térmico son utilizadas para la caracterización de los materiales debido a que se basan en la detección de los cambios que tiene la materia con sus alrededores y las transformaciones de sus fases involucradas en función de la temperatura. Dentro de estos tratamientos están la calcinación y reducción en donde se monitorean las reacciones entre en la superficie del material sólido y el gas para desarrollar un perfil continuo de las transformaciones ocurridas.

Calcinación

En el proceso de calcinación se da la pérdida de enlaces químicos de compuestos presentes en la superficie además de que puede ocurrir una alteración del material debido al crecimiento de partículas provenientes de pequeños cristales, ocasionando que el área superficial y el volumen de poro sean menores. El fenómeno de crecimiento de cristal es causado por la velocidad de remoción establecida por la temperatura y flujo de aire que afecta la deposición de cristales en los poros o morfología del soporte. Es decir, a una baja velocidad de remoción, los cristales de precursor se depositan en la parte más honda del poro mientras que a una mayor velocidad se da un gradiente de temperatura y la vaporización ocurre desde sitios profundos lo cual hace que el precursor se deposite en la entrada.



En el presente trabajo la calcinación fue utilizada para remover del material las disoluciones de sales de cloruro de platino comúnmente utilizadas en la impregnación, sin embargo se ha reportado que éstas no son removidas fácilmente y permanecen en la superficie después de la calcinación envenenando el material. Ésta es una de las razones de que algunos autores como Wei et. al (2013) hayan estudiado el efecto de la calcinación en la actividad de Pt/TiO₂, encontrando así una relación entre la temperatura de calcinación y la producción fotocatalítica de hidrógeno.

Reducción

De la misma manera que la calcinación la temperatura de reducción tiene influencia en la dispersión, aglomeración de las partículas de sal precursoras que se encuentran en la superficie.

En la reducción a temperatura programada ocurre la siguiente serie de pasos: el transporte del reactivo gaseoso hacia la interface del material sólido, la adsorción del reactante, procesos interfaciales, desorción y transporte de los productos gaseosos. Para esto se utilizan equipos que pueden tener configuraciones en donde el agente reductor es continuamente alimentado o simplemente es recirculado, el seguimiento de las reacciones generalmente se lleva a cabo mediante la medición de la presión del agente reductor por medio de un detector de conductividad térmica y el agua resultante es condensada en una trampa de nitrógeno. En la Figura 7.1 se muestra el esquema general del proceso térmico al que se sometió el pre fotocatalizador de referencia Pt/TiO₂.

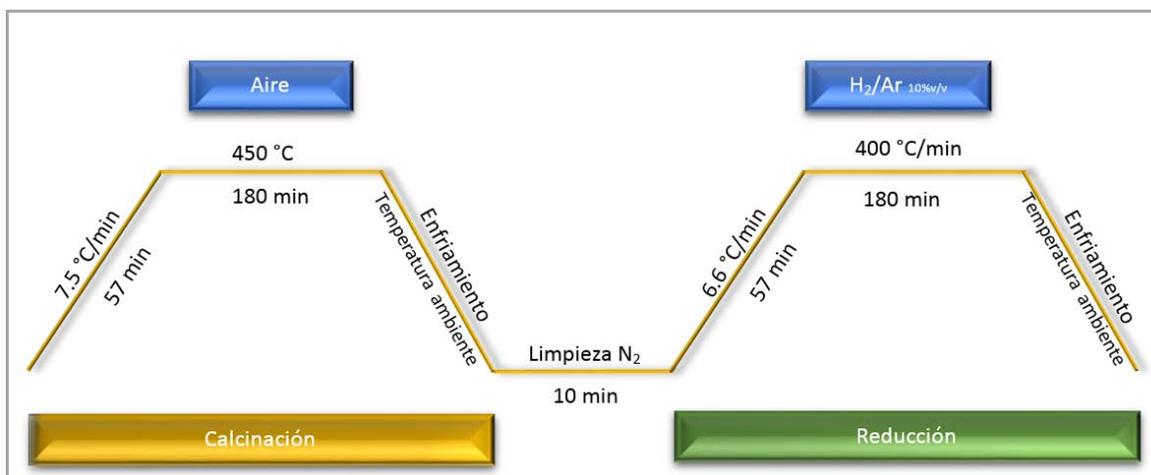


Figura 7.1 Diagrama de proceso de calcinación y reducción para el Pt/TiO₂.



C. Del análisis de granulometría y separación magnética

Según Merkus (2014) las técnicas de determinación del tamaño de partícula pueden ser agrupadas en:

- i) Técnicas que determinan el tamaño relacionado a una señal derivada de la detección de una propiedad del material (microscopía y análisis de imágenes).
- ii) Técnicas en donde un conjunto de señales se convierte matemáticamente en una distribución de tamaño utilizando un tipo de modelo para el comportamiento de las partículas (dispersión dinámica de luz y difracción laser).
- iii) Técnicas basadas en la separación física de diferentes tamaños de partículas cuantificadas por peso o radiación electromagnética (tamizado o sedimentación).

Dentro de estas técnicas el tamizado es un proceso en el que una gran cantidad de material puede ser separada físicamente en clases para determinar sus propiedades de acuerdo al tamaño de sus partículas. El proceso es relativamente barato y pueden utilizarse equipos manuales como pantallas de alambre tejidas, láminas de tamizado electroformadas o pantallas de placas de metal perforadas. También existen equipos de agitación que pueden ser acoplados a la serie de tamices con el objetivo de automatizar el proceso, sin embargo estos aditamentos pueden incrementar demasiado los costos (Merkus; 2014; Drzymala et al., 2007). El método de prueba estándar para el análisis granulométrico para agregados finos y gruesos se encuentra descrito en la Norma ASTM C136 Activo / C136M y en el caso de que el material sea más fino que el tamiz No. 200 (75 mm) se recomienda el método de prueba C117 (ASTM INTERNATIONAL, 2015).

En este análisis los resultados del método de prueba se calcularon de la siguiente manera: Para cada tamiz utilizado se registró el peso del material que se retuvo sobre la malla (PR), con estos valores y el del total de muestra analizada (PT) se obtuvo el porcentaje acumulado retenido (PAR) mediante la siguiente ecuación:

$$PAR = (PR/PT) * 100 \quad \text{Ec (9)}$$

Utilizando el valor de cada porcentaje acumulado retenido por el número de tamiz correspondiente se calculó el porcentaje que atraviesa la malla (PP):

$$PP = 100 - PAR \quad \text{Ec (10)}$$

A continuación se presenta el ejemplo de cálculo para la muestra de arena cernida con el número de tamiz 100:



$$\text{PAR} = (86.6210 \text{ g} / 106.5835 \text{ g}) * 100 = 81.2705\%$$

$$\text{PP} = 100 - \text{PAR} = 100\% - 81.2705\% = 18.7294\%$$

Separación magnética

En el proceso de la separación magnética es necesario que la partícula sea magnetizada por un campo magnético, debe haber un gradiente de campo magnético a través del volumen de la partícula y la fuerza magnética sobre la partícula debe ser mayor que otras fuerzas en competición.

La partícula sea magnetizada por un campo magnético

Un material magnético es aquel que puede ser magnetizado por un campo magnético y se clasifica en diamagnético, paramagnético, anti ferromagnético, ferrimagnético y ferromagnético según su respuesta magnética (Stefanita Carmen-Gabriela, 2012). De acuerdo a la ecuación 10 ésta respuesta puede ser caracterizada por la susceptibilidad magnética χ :

$$M = \chi H \tag{Ec (11)}$$

M es la magnetización y H la intensidad del campo magnético aplicado. Valores de susceptibilidad magnética para algunos materiales son presentados en la Tabla 7.1.



Tabla 7.1. Valores de susceptibilidad magnética según el tipo de material magnético. [A. (Drzymala, 2007) y B. (Hunt, 1995)]

Mineral	Formula química	Susceptibilidad ^A $\chi_w(10^{-6} \text{ cm}^3 / \text{g})$	Mineral	Formula química	Susceptibilidad ^A $\chi_w(10^{-6} \text{ cm}^3 / \text{g})$
Diamagnético					
Diamante	C	-6.17	Plata	Ag	-2.41
Grafito	C	-44	Oro	Au	-1.79
Azufre	S	-6.09	Bismuto	Bi	-16.8
Cobre	Cu	-1.08	Estibnita	Sb ₂ S ₃	-3.17
Esfalerita	ZnS	-3.27	Cinabar	HgS	-2.99
Molibdenita	MoS ₂	-6.05	Galena	PbS	-4.40
Argentita	Ag ₂ S	-3.71	Cuprita	Cu ₂ O	-1.76
Agua	H ₂ O	-9.07	Zincita	ZnO	-4.29
Corundum	Al ₂ O ₃	-3.80	Caserita	SnO ₂	-2.33
Cuarzo	SiO ₂	-6.20	Fluorita	CaF ₂	-4.51
Halita	NaCl	-6.49	Cerusita	PbCO ₃	-2.88
Silvita	KCl	-6.54	Anidrita	CaSO ₄	-4.47
Magnesita	MgCO ₃	-4.83	Barita	BaSO ₄	-3.84
Calcita	CaCO ₃	-4.80	Anglesita	PbSO ₄	-2.89
Paramagnético					
FeCO ₃		1000 ±200	UO ₂		29657
CuSO ₄ ·5H ₂ O		76.7	KMnO ₄		251.3
FeSO ₄		844	Pt		2537
NiSO ₄ ·7H ₂ O		201	NiS		2388
MnO		860	MoO ₃		37.7
CoS		2827	Al		207.3
Anti ferromagnético					
		Susceptibilidad ^A $\chi_w 10^{-6} \text{ (cgs)}$			Susceptibilidad ^B $\chi_w 10^{-8} \text{ (m}^3/\text{Kg)}$
Hematita	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	3586			10-760
Goetita	$\alpha\text{-FeOOH}$	-			26-280
Lepidocrocita	$\gamma\text{-FeOOH}$	-			40-70
Cromita	FeCr ₂ O ₄	-			63-2,500
Pirrotita	FeS	1074			25-69000
	Cr ₂ O ₃	1960			-
Tenorita	CuO	238.6			-
Alabandita	MnS	3850			-
Pirolusita	MnO ₂	2280			-
Ilmenita	FeTiO ₃	-			46-80000
Siderita	FeCO ₃	11300			-
Ferrimagnético					
					Susceptibilidad ^B $\chi_w 10^{-8} \text{ (m}^3/\text{Kg)}$
Magnetita	Fe ₃ O ₄				20000-110000
Maghemita	Fe ₂ O ₃				40,000-50,000
Titanomagnetita	Fe _{2.4} Ti _{0.6} O ₄				2,500-12,000
Titanomagemita		57,000		$\text{Fe}_{(3-x)}\text{Ti}_{x}\text{O}_4$, $R=8/[8+z(1+x)]$	
Ulvoespinela	Fe ₂ TiO ₄				100
Hierro	Fe				50000
Ferromagnético					
		Magnetización remanente ^A (Br) (Tesla)			Energía magnética ^A (BH) _{max} (kJ/m ³)
Alnico 12 (13.5Ni; 8Al; 24.5Co; 2Nb)		1.20			76.8
PrCo ₅		1.20			286
NdCo ₅		1.22			295
Sm (Co _{0.65} Fe _{0.28} Cu _{0.05} Zr _{0.02}) _{7.7}		1.20			264
Fe; 23Cr; 15Co; 3V; 2Ti		1.35			44



Es importante mencionar que los materiales señalados como ferromagnéticos en la Tabla 7.1 son materiales que exhiben los valores más elevados de magnetización dentro del grupo de paramagnéticos aún en ausencia de un campo magnético (Drzymala et al., 2007). Para que la separación magnética sea posible las partículas deben tener diferentes susceptibilidades.

Debe haber un gradiente de campo magnético a través del volumen de la partícula

Un gradiente de campo magnético indica una variación de campo a través del volumen de la partícula, el cual genera que la fuerza resultante sea diferente de cero (Stucki, 1985).

La fuerza magnética sobre la partícula debe ser mayor que otras fuerzas en competición.

Un separador magnético debe de cumplir con lo siguiente:

$$F_{\text{mag}}^m \geq F_{\text{comp}}^{\text{im}} \quad \text{Ec (12)}$$

$$F_{\text{mag}}^n \geq F_{\text{comp}}^{\text{in}} \quad \text{Ec (13)}$$

En donde F_{mag}^m es la fuerza magnética actuando sobre las partículas magnéticas y $F_{\text{comp}}^{\text{im}}$ la suma de las fuerzas en competición como son la fuerza gravitacional, inercial, interpartícula de origen electrostático o electromagnético, etc. Por otro lado F_{mag}^n es la fuerza magnética actuando en partículas de magnetismo más débil y $F_{\text{comp}}^{\text{in}}$ las respectivas fuerzas en competición.

Se debe tener especial consideración en la fuerza magnética ejercida a las partículas ya que si ésta es mucho mayor a las fuerzas de competición es posible que se tenga una pobre selectividad de los compuestos extraídos de la muestra (Svodoba, 2004).



D. Del análisis de área superficial

Siempre y cuando exista una buena disponibilidad de reactivos interaccionando con el fotocatalizador se podrá obtener la suficiente cantidad de productos. Para que esto suceda la superficie del fotocatalizador deberá ser lo más grande posible y así la transferencia de los pares electrón hueco será favorecida.

Experimentalmente el procedimiento más común para determinar el área superficial de un material a analizar está basado en la adsorción y condensación de N₂ a una temperatura de nitrógeno en estado líquido. Este proceso de adsorción de capas simples o multicapa ha sido estandarizado por la American Society of Testing Materials (ASTM).

La muestra primero es limpiada con nitrógeno a 140°C y posteriormente enfriada con ayuda de un contenedor de nitrógeno líquido. La presión parcial del nitrógeno se incrementa gradualmente y la cantidad de N₂ adsorbido a cada presión al llegar al equilibrio se determina. Cada molécula de N₂ ocupa un área superficial de 0.162 nm² y con la medición del número total de moléculas en la monocapa, se puede calcular el área superficial.

Bajo este principio se determinaron los valores presentados en la Tabla X. A continuación se presentan los cálculos para la fracción magnética y para el fotocatalizador de referencia Pt/TiO₂.

Área superficial de fracción magnética mediante método Langmuir (Ecuación linealizada)

$$1/V = 1/(KV_mP) + 1/V_m \quad \text{Ec (14)}$$

En donde V es el volumen de gas adsorbido a la presión P, V_m el volumen máximo que puede adsorberse al completarse la monocapa y K una constante de Multiplicando en la ecuación por la presión del adsorbato

$$P/V = 1/V_m b + 1/V_m * P \quad \text{Ec (15)}$$

Y graficando la ecuación 15 con 1/V en el eje de las abscisas versus P⁰/P en el eje de las ordenadas (isoterma) se obtienen 1/V_m como pendiente y (1/V_mb) como ordenada al origen.

En el caso de la fracción magnética con el valor del V_m obtenido se calculó el área superficial tal como se muestra a continuación:

$$S_{BET} = V_m a_m N_A / M \quad \text{Ec (16)}$$

S_{BET} = área superficial específica de acuerdo al método BET (m²/g)

V_m = monocapa de adsorbato (moles)

a_m = área sección transversal de adsorbato (N: 0.162*10⁻¹⁸ m²)

N_A = número de Avogadro (6.022*10²³ mol⁻¹)



M=masa de adsorbente (g)

$$V_m=0.0656\text{mL}=6.56\cdot 10^{-5}\text{ L}$$

$$P_o= 1\text{ atm}$$

$$T_o=273\text{ K}$$

$$R= 0.082\text{ Latm / molK}$$

$$N_m= (1\text{ atm}\cdot 0.0\text{ L})/(273\text{ K}\cdot 0.082\text{ Latm / molK})= 2.93\cdot 10^{-6}\text{ mol N}_2$$

$$S=(0.162\cdot 10^{-18}\text{ m}^2\cdot 6.022\cdot 10^{23}\text{ mol}^{-1}\cdot 4.77\cdot 10^{-4}\text{ mol N}_2)/ 1\text{g cat}= \mathbf{0.285\text{ m}^2/\text{g}}$$

Área superficial del fotocatalizador de referencia mediante método BET.

$$P/[V(P^0-P)] = (1/V_{mc})+[(c-1)/(V_{mc})](P-P^0) \quad \text{Ec (17)}$$

que considera P^0 como la presión parcial del gas y c como constante.

El cálculo de área superficial para el fotocatalizador de referencia es el siguiente:

$$V_m=10.673\text{ mL}=0.01067\text{ L}$$

$$P_o= 1\text{ atm}$$

$$T_o=273\text{ K}$$

$$R= 0.082\text{ Latm / molK}$$

$$N_m= (1\text{ atm}\cdot 0.01067\text{ L})/(273\text{ K}\cdot 0.082\text{ Latm / molK})= 4.77\cdot 10^{-4}\text{ mol N}_2$$

$$S_{\text{BET}}=(0.162\cdot 10^{-18}\text{ m}^2\cdot 6.022\cdot 10^{23}\text{ mol}^{-1}\cdot 4.77\cdot 10^{-4}\text{ mol N}_2)/ 1\text{g cat}= \mathbf{46.452\text{ m}^2/\text{g}}$$

E. Análisis espectroscópico

Un átomo tiene dispuestos alrededor electrones que al sufrir los efectos de la fuerzas del núcleo presentan trayectorias de movimiento conocidas como orbitas. Cada una de estas orbitas cuenta con diferentes energías. Si el electrón permanece en su órbita particular entonces la energía se puede considerar constante, sin embargo, cuando el electrón cambia de orbita su energía también sufrirá un cambio. Para que el electrón sea capaz de cambiar de orbita es necesaria la absorción o emisión de energía.

La absorción sucede cuando al suministrar energía al átomo algunos de los electrones que lo rodean son excitados, cambiando así a orbitales de mayor energía en donde son poco estables. Debido a esta inestabilidad los electrones buscarán regresar a su estado fundamental liberando la energía en forma de radiación electromagnética.

La radiación electromagnética es un campo con una componente eléctrica y otra magnética (ambas oscilantes) que puede propagarse en el vacío a la velocidad de la luz. Calor, luz visible, Rayos X o Rayos gamma son las manera es que puede apreciarse la radiación electromagnética.

Para explicar cómo las moléculas absorben energía es necesario considerar que cuentan con una energía interna total definida como la suma de energía electrónica, vibratoria y rotatoria. Es conocido que la energía solo puede tomar valores definidos que son



múltiplos de paquetes pequeños de energía denominados cuantos. En términos de cuantos la energía electrónica es mayor a la energía vibratoria la cual a su vez es superior a la rotatoria, por lo tanto el tipo de excitación en la molécula dependerá de la magnitud del cuanto.

La magnitud del cuanto E se encuentra relacionada con la frecuencia de radiación ν , mediante la ecuación Ec (18):

$$E = h\nu \quad \text{Ec (18)}$$

En donde h es la constante de Planck cuyo valor es 6.62×10^{-27} erg.s La frecuencia de radiación es equivalente a la relación de la velocidad de la luz en el vacío c , 3×10^{10} cms⁻¹ respecto a la longitud de onda λ según la ecuación Ec (19).

$$\nu = \frac{c}{\lambda} \quad \text{Ec (19)}$$

Entonces, la energía del cuanto estará relacionada con la longitud de onda de la siguiente manera:

$$E = \frac{hc}{\lambda} \quad \text{Ec (20)}$$

Asumiendo lo anterior es cómo se puede considerar que a ciertas longitudes de onda se tendrán diferentes tipos de excitación asociados a las moléculas de una sustancia en particular.

En el caso de la fotocatalisis heterogénea es imprescindible que la energía suministrada sea adecuada para dar lugar a la transición de los electrones del material semiconductor por lo tanto el análisis espectroscópico del fotocatalizador es fundamental para determinar la influencia de sus propiedades químicas en los resultados actividad.

F. De la Fluorescencia de Rayos X (FRX)

Para determinar la concentración de ilmenita en la muestra se consideró que al ser una mezcla de óxidos compleja, el hierro se encuentra como óxido mezclado con el TiO₂ (FeO.TiO₂) de acuerdo a la siguiente relación de masas atómicas:

$$(1 \text{ mol TiO}_2 / 1 \text{ mol FeO}) * (71.844 \text{ g FeO} / 79.866 \text{ g TiO}_2) = 0.899 \quad \text{Ec (21)}$$

Los resultados el análisis de FRX reportan un total de 10.15% de TiO₂ con el cual se calculó el porcentaje de FeO.

$$10.154 \% \text{ TiO}_2 * 0.899 = 9.128 \% \text{ FeO} \quad \text{Ec (22)}$$



$$10.154 \% \text{TiO}_2 + 9.128 \% \text{FeO} = 19.282 \% \text{FeTiO}_3 \quad \text{Ec (23)}$$

El total de la muestra de fracción magnética contiene 19.282 % FeTiO₃, esta cantidad es proporcional a la cantidad de hierro presente (77.730 %FeOx) como se muestra a continuación:

$$(77.730 \% \text{Fe} / 100 \% \text{FeO}) * (9.128 \% \text{FeO}) = 7.095 \% \text{Fe de la muestra en} \quad \text{Ec (24)}$$

Por otro lado el resto de hierro como magnetita o hematita se determinó de la siguiente manera:

$$(69.943\% \text{Fe} / 100 \% \text{Fe}_2\text{O}_3) * (77.583\% \text{Fe}_2\text{O}_3) = 54.263 \% \text{Fe de la muestra} \quad \text{Ec (25)}$$

G. De la Difracción de Rayos X (DRX)

Para el entendimiento de la estructura cristalina mediante la difracción de Rayos X se pueden considerar los dos planos de las Figuras 7.2 y 7.3, los Rayos son reflejados por los átomos existentes en el cristal, la distancia que necesita recorrer el rayo incidente hasta la superficie reflejante y posteriormente al frente de onda emergente es mayor en la Figura 7.3 que en la Figura 7.2. El incremento de la distancia se conoce que se puede calcular como $2d \sin \theta$, considerando a d como la distancia entre planos y θ como el ángulo de incidencia.

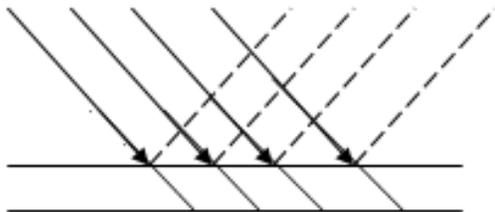


Figura 7.2 Representación esquemática de la reflexión de Rayos X y transmisión.

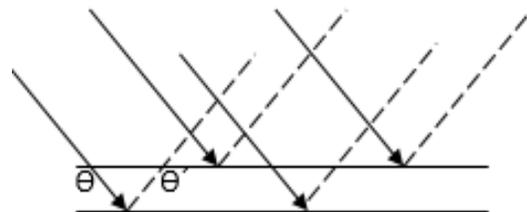


Figura 7.3 Reflexión de los Rayos X por planos sucesivos de átomos, ángulos de incidencia y reflexión iguales.

De acuerdo a la ley de Bragg si se utiliza una radiación monocromática de una longitud de onda conocida, se obtendrán Rayos reflejados intensos solamente para ciertos valores de θ y de d .

Si se hace girar un cristal en todas direcciones se tendrá como respuesta Rayos reflejados de diferente intensidad a diferentes ángulos atribuidos a diversos conjuntos de planos reflectantes en el cristal. Por lo tanto es posible predecir la disposición de los átomos dentro del cristal y calcular las distancias mediante la ecuación de Bragg.

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad \text{Ec (26)}$$



En donde n es un número entero y λ la longitud de onda de la radiación incidente. Otro tipo de información adicional se puede obtener mediante la difracción de los Rayos debido a la estructura del cristal, por ejemplo el diámetro promedio de partícula. El diámetro de partícula d_p o tamaño de cristal es el volumen de material en donde se puede aplicar la operación de simetría de traslación y se calcula mediante la Ec. 27, también conocida como ecuación de Scherrer

$$d_p = k\lambda / B \cos\theta \quad \text{Ec (27)}$$

Aquí λ es la longitud de la onda de radiación debida a la fuente $\text{CoK}\alpha$ ($\lambda = 1.7900300 \text{ \AA}$), θ el ángulo de difracción (ángulo de Bragg), k es la constante de Scherrer cuyo valor es aproximado a 1 y B representa la anchura del pico de difracción evaluada a media altura en radianes. Los valores de B y el tamaño promedio de cristal de las especies identificadas se presentan en la Tabla 7.2.

Para evaluar la distancia interplanar se utilizó la ley de Bragg (Ec. X). Esta distancia es la longitud perpendicular entre planos sucesivos y se encuentra relacionada con los índices (h, k, l) o número de planos atravesados de un átomo a otro en las direcciones a, b y c (Figura 7.4). Debido a que el sistema evaluado de la FM es una combinación de óxidos, cada uno de ellos presenta una estructura cristalina propia con diferentes parámetros de red (a, b, c).

La ecuación 28 se utilizó para la ilmenita ya que posee una estructura trigonal o también conocida como romboédrica, la ecuación 27 para la magnesioferrita y hematita debido a que son sistemas cúbicos y para maghemita se utilizó la ecuación correspondiente a la estructura tetragonal.

Cúbico

$$d_{hkl} = a / (h^2 + k^2 + l^2)^{1/2} \quad \text{Ec (28)}$$

Romboédrico o trigonal

$$d_{hkl} = l / [(h^2 + k^2)/a^2 + l^2/c^2]^{1/2} \quad \text{Ec (29)}$$

A continuación se presentan los valores del tamaño de cristal y parámetros de red de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (Tabla 7.2) en el siguiente ejemplo de cálculo.



Tabla 7.2 Resultados del cálculo de parámetros de red para (γ -Fe₂O₃).

2 θ	θ	λ (Å)	sen (θ)	d (Å°)	h	k	l	a
43.48	21.74	1.79	0.37	2.42	3	1	0	7.64

Para obtener la distancia entre planos de cristal se consideró el pico con valor de 2 θ de 43.48 en el difractograma con una longitud de onda λ de 1.79 Å°.

$$2d \text{ sen}\theta = n\lambda \quad \text{Ec (30)}$$

$$2 * d * (\text{sen}(21.74)) = (1) * (1.79 \text{ Å}^\circ) \quad \text{Ec (31)}$$

$$d_{hkl} = (1.79 \text{ Å}^\circ) / (2 * \text{sen}(21.74))$$

$$d_{hkl} = 2.416 \text{ Å}^\circ$$

Respecto al diámetro de partícula se consideró una constante de Scherrer de 0.94 y una anchura del pico de difracción evaluada a media altura de 0.00697 rad.

$$d_p = k\lambda / B \cos\theta \quad \text{Ec (32)}$$

$$d_p = (0.94) * (1.79 \text{ Å}^\circ) / (0.00697 * \cos(21.74)) \quad \text{Ec (33)}$$

$$d_p = 249.21 \text{ Å}^\circ \sim 24.92 \text{ nm}$$

Para determinar la distancia geometría de cristal cubica y un valor de parámetros de red de (h k l) como (3 1 0). Debido a que en los sistemas cristalinos cúbicos a=b=c al igual que a=b=g=90°, es posible determinar el valor de a.

$$d_{hkl} = a / (h^2 + k^2 + l^2)^{1/2} \quad \text{Ec (34)}$$

$$a = 2.416 \text{ Å}^\circ * (3^2 + 1^2 + 0^2)^{1/2}$$

$$a = 7.64 \text{ Å}^\circ$$

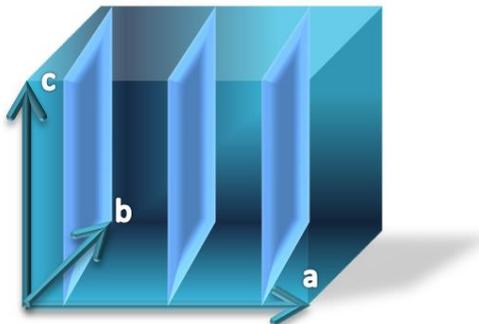


Figura 7.4 Conjunto de planos (3 1 0) en un sistema cristalino cúbico.



H. De la espectroscopia de reflectancia difusa UV-Vis.

Existen varios modelos para explicar la intensidad de la radiación reflejada difusa, el más aceptado es el de Kubelka y Munk, Fuller y Griffiths, en donde demuestran la ecuación siguiente:

$$F(R) = (1 - R_d^2) / 2R_d = \alpha / s \quad \text{Ec (35)}$$

En donde R_d es la relación existente entre la reflectancia de la muestra y la de un material de referencia (I/I_0), α es el coeficiente de absorción y s el coeficiente de dispersión. Si se considera que el coeficiente de dispersión S es independiente de la longitud de onda entonces se tiene que el coeficiente de absorción es proporcional a la función Kubelka-Munk.

$$F(R) s = \alpha \quad \text{Ec (36)}$$

Sustituyendo α en la ecuación X para la determinación óptica de la energía de banda se obtiene la ecuación X en donde $h\nu$ es la energía del fotón en eV y E_g es la energía de banda prohibida.

$$\alpha \propto (h\nu - E_b)^n / h\nu \quad \text{Ec (37)}$$

$$[F(R) h\nu]^{1/n} = (h\nu - E_b) \quad \text{Ec (38)}$$

De esta manera se realizaron los cálculos para la determinación de energía de banda de la FM de la muestra de arena.

Para una absorción de energía con una longitud de onda de 1022 nm el equipo de UV-Vis reportó un valor de $F(R)$ de 8.30 el cual se sustituyó en la Ec. 38, para dicha ecuación se conoce que la variable n toma un valor de 0.5 en el caso de una transición directa permitida y 2 para una transición indirecta permitida.

Para una transición indirecta de la arena negra se determinó la energía de banda bajo está considerando la velocidad de aceleración de la luz como $3 \cdot 10^8$ m/s, frecuencia de radiación ν de $2.94 \cdot 10^{14}$ y constante de Plank de $4.135 \cdot 10^{-15}$ se tiene el valor de $(h\nu F(R))^2$.

$$(h\nu F(R))^2 = ((4.135 \cdot 10^{-15}) * (2.94 \cdot 10^{14}) * (8.30))^2 \quad \text{Ec (39)}$$

Graficando el grupo de valores de $[F(R) h\nu]^n$ vs $h\nu$ y extrapolando una línea recta que cruce con el eje de las ordenadas se obtiene la E_b .

I. Del análisis de hidrógeno producido

Para llevar a cabo la detección se utilizan sistemas compuestos por un recipiente con el gas portador (fuente móvil), reguladores de presión, filtros, inyector, columna cromatográfica, detector (TCD para cuantificación de hidrógeno) y un procesador de la información Figura 7.5.

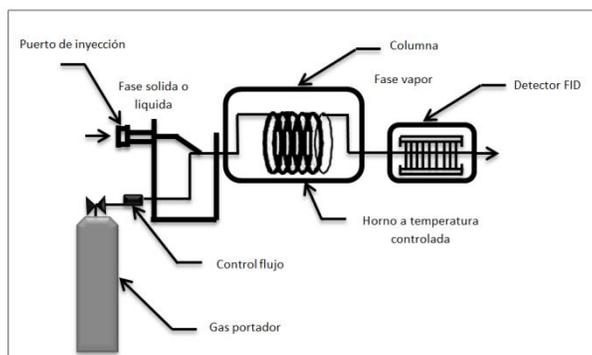


Figura 7.5 Diagrama de un cromatógrafo de gases (Barquero, 2006).

En las reacciones analizadas en el presente trabajo se utilizaron dos cromatógrafos de gases (Shimadzu para los experimentos realizados en el IIngen y Agilent 4900 Micro GC para los experimentos realizados en la UMKC) en donde la muestra a la salida del reactor en fase gas fue acarreada con gas inerte (Ni ó Ar) a través de una columna empacada (MS5A) y analizada en ambos equipos por detectores de conductividad térmica. En cada reacción se obtuvieron diferentes señales de conductividad a específicos tiempos de retención en la columna, en donde para conocer las cantidades de hidrógeno producido se utilizó la curva de calibración de cada cromatógrafo, las cuales fueron desarrolladas utilizando inyecciones de hidrógeno con concentraciones conocidas y relacionando el área total del pico con la respuesta de conductividad.

En el caso de la calibración de hidrógeno producido en el Laboratorio de la UMKC se realizó la inyección de gas puro al sistema de reacción durante 15 minutos para permitir el desplazamiento de otros compuestos dentro del reactor, posteriormente se acopló al cromatógrafo Agilent 4900 Micro GC y se obtuvo el siguiente cromatograma.

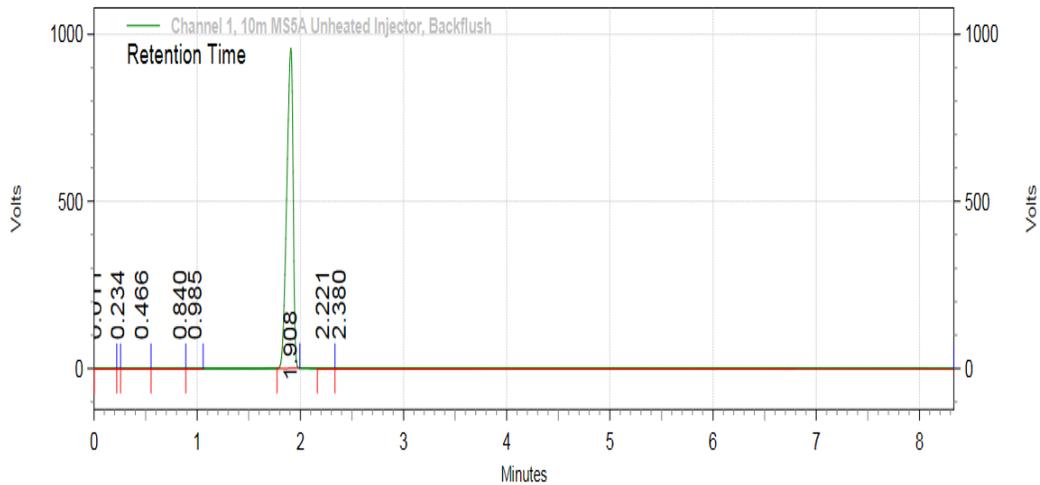


Figura 7.6 Tiempo de retención para hidrógeno puro identificado mediante cromatógrafo Agilent 4900 Micro GC.

El área del pico de hidrógeno integrada manualmente fue de 405 860 276 y utilizando la ecuación de los gases ideales considerando la temperatura (T) de 278.15 K, 1 atm de presión (P) así como la constante de los gases ideales (R) de 0.082 Latm/molK se obtuvo la concentración de hidrógeno en mol/L.

$$n/V = P/RT$$

Ec (40)

$$n/V = 1 \text{ atm} / (0.082 \text{ Latm/molK} * 278.15 \text{ K}) = 0.041 \text{ mol/L}$$

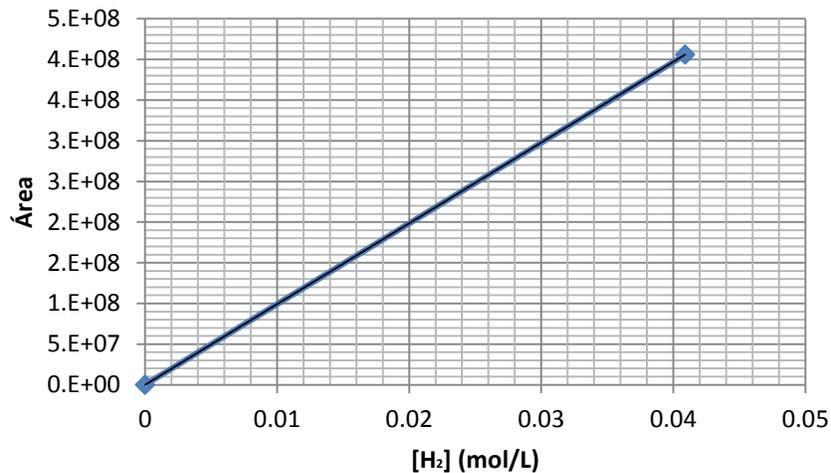


Figura 7.7 Calibración respuesta hidrógeno del cromatógrafo Agilent 4900 micro GC.

J. De análisis de Carbono Orgánico Total (COT)

El carbono orgánico total es la cantidad de carbono que contienen los compuestos orgánicos. Suele utilizarse como indicador no específico de la calidad del agua [mg/L].



Para el análisis del Carbono Total primero se introduce una micromuestra en un tubo de combustión catalítica mantenido a 960°C, que vaporiza el agua, la muestra es quemada y como resultado el carbono total es convertido a CO₂. En una corriente de aire la materia orgánica se convierte en CO₂ y H₂O. El agua se condensa, y la corriente de gas se pasa, a través de una celda de flujo continuo, a un analizador de infrarrojo (IR). La cantidad de CO₂ registrada es proporcional al contenido de carbono de la muestra. Posteriormente se mide el Carbono Inorgánico: para lo cual se utilizan dos métodos (jeringa de inyección o en el tubo de combustión); por acidificación de la muestra con una pequeña cantidad de HCl se obtiene un pH debajo de 3, haciendo que todos los carbonados se conviertan a CO₂. El CO₂ es volatizado por burbujeo de aire o nitrógeno y posteriormente medido por el infrarrojo.

Finalmente diferencia COT = CT – por CI

K. Colorimetría

La colorimetría es una técnica analítica que se basa en la comparación del color de una serie de patrones contra una muestra problema hasta que son igualadas. Posteriormente se evalúa la longitud de la solución atravesada y mediante la ecuación de la ley de Beer que involucra la absorbancia se determina la concentración del analito.

L. Absorbancia

La absorbancia (A) indica la cantidad de luz absorbida por la muestra, y se define de la siguiente manera:

$$A = \log \frac{1}{T} = -\log T = -\log \frac{I_t}{I_o} \quad \text{Ec (41)}$$

En donde I_t es la intensidad transmitida y I_o es la intensidad incidente, cuando ambos valores son iguales la transmitancia es del 100% e indica que la muestra no absorbe a una determinada longitud de onda. La cantidad de luz absorbida dependerá de la distancia de la luz a través de la solución del cromóforo y de su concentración.

M. Ley de Lambert-Beer

La absorbancia de una solución es directamente proporcional a su concentración (c) que también depende de la distancia que recorre la luz por la solución (l) y de ϵ , una constante de proporcionalidad denominada coeficiente de extinción (específica de cada cromóforo). La ley de Lambert-Beer se cumple para soluciones diluidas; para valores de c altos, ϵ varía con la concentración, debido a fenómenos de dispersión de la luz, agregación de moléculas, cambios del medio, etc.



$$A = \log \frac{I_t}{I_o} = \varepsilon * c * l$$

Ec (42)

N. Del análisis estadístico

El cálculo de los efectos principales se determinó comparando la variación de uno de los factores cuando los otros dos se encontraron constantes.

Tabla 7.3. Condiciones constantes dosis de catalizador y tiempo de reacción.

Matriz de variables FM				Respuesta	
Exp.	Ácido fórmico (% v/v)	Dosis de catalizador (g/L)	Tiempo de reacción (h)	μmol H ₂	Efecto del cambio de volumen de ácido fórmico
1	1	1	8	27.39	60.38-27.39=32.99
8	20	1	8	60.38	
5	1	0.1	2	2.40	8.07-2.4=5.67
2	20	0.1	2	8.07	
4	1	0.1	8	7.18	13.21-7.18=6.03
6	20	0.1	8	13.21	
9	1	1	2	2.05	14.00-2.05=11.95
3	20	1	2	14.00	
Efecto (medio) principal de volumen de ácido fórmico= 14.16					

Tabla 7.4. Condiciones constantes volumen de ácido fórmico y tiempo de reacción.

Matriz de variables FM				Respuesta	
Exp.	Ácido fórmico (% v/v)	Dosis de catalizador (g/L)	Tiempo de reacción (h)	μmol H ₂	Efecto del cambio de la cantidad de fotocatalizador
4	1	0.1	8	7.18	27.39-7.18=20.21
1	1	1	8	27.39	
2	20	0.1	2	8.07	14.00-8.07=5.93
3	20	1	2	14.00	
5	1	0.1	2	2.40	2.05-2.40=-0.35
9	1	1	2	2.05	
6	20	0.1	8	13.21	60.38-13.21=47.17
8	20	1	8	60.38	
Efecto (medio) principal de la cantidad de fotocatalizador= 18.24					



Tabla 7.5. Condiciones constantes volumen de ácido fórmico y dosis de fotocatalizador.

Matriz de variables FM				Respuesta	
Exp.	Ácido fórmico (% v/v)	Dosis de catalizador (g/L)	Tiempo de reacción (h)	$\mu\text{mol H}_2$	Efecto del cambio del tiempo de irradiación
2	20	0.1	2	8.07	13.21-8.07=5.14
6	20	0.1	8	13.21	
9	1	1	2	2.05	27.39-2.05=25.35
1	1	1	8	27.39	
5	1	0.1	2	2.40	7.18-2.40=4.78
4	1	0.1	8	7.18	
3	20	1	2	14.00	60.38-14.00=46.38
8	20	1	8	60.38	
Efecto (medio) principal del tiempo de irradiación= 20.41					

Al ser un análisis incompleto de la influencia de los factores respecto a la variable de respuesta se calculó la interacción entre los tres factores analizados.

Interacción entre el volumen de ácido fórmico (A) y la dosis de catalizador (B). El tiempo de irradiación ha sido señalado como (C).

$$\text{Interacción AB (+)} = (60.38 - 27.39) - (13.21 - 7.18) / 2 = 13.48$$

$$\text{Interacción AB (-)} = (14.00 - 2.05) - (8.07 - 2.40) / 2 = 3.14$$

$$\text{Interacción AB} = (13.48 - 3.14) = 10.34$$

$$\text{Interacción ABC} = (13.48 - 3.14) / 2 = 5.17$$



O. Revisión de publicaciones para la producción de hidrógeno

Tabla 7.6. Condiciones de reacción para la producción de H₂ utilizando ácido fórmico (AF) como agente de sacrificio.

Fotocatalizador	Método de síntesis	Cantidad de catalizador	Concentración de AF	Tipo de lámpara	Tiempo de irradiación	pH	Evolución de H ₂	Eficiencia cuántica	Referencia
Pt/CdS-TNT	Fotodeposición	0.2 g	20 %v/v	Vis (420 nm) 150 W	3 h	-	852.5 μmol/h	-	(H.M. Yen 2014)
Pt- (CuIn) _{0.2} Zn _{1.6} S ₂	Hidrotermal	0.2 g	10 %v/v	Xe (420 nm) 300 W	10 h	-	144 μmol/h	-	(Zhang et al. 2013)
Pd-CN	Impregnación	0.02 g	10 mL	Xe (420 nm) 150 W	2 h	-	71 TON	-	(Cai, 201)
CdS	Hidrotermal	0.1 g	5 %v/v	Hg (420 nm) 400 W	2 h	-	122 μmol/h	21.4% ^a	(Yuexiang 2012)
Au/SrTiO ₃	Sol-gel	0.2 g	2.5 %v/v	Hg 176 W	5 h	<3	647 μmol/h* ^g	-	(Puangpetch et. al, 2011)
CdS/Na ₂ Ti ₂ O ₄ (OH) ₂	Sonicación	0.2 g	20 %v/v	Xe (420 nm) 500 W	8 h	0.2	111.3 μmol/h	20% ^a	(Jing et al., 2011)
CdS-ZnS/Ru	Microemulsión/ Fotodeposición	0.15 g	10 %v/v	Xe (420 nm) 300 W	4 h	7	266 μmol /h	-	(Wang et al., 2014)
Pt/CuO ₂	Fotodeposición	0.1 g	2.5 mol/dm ³	Halógeno (420 nm)	8 h	5	12.4 μmol/h	-	(Kakuta et al., 2009)
MoS ₂ /Ag/TiO ₂	Fotodeposición	-	10 %v/v	Xe (420 nm) 300 W	-	-	30 μmol/h* m ²	12%	(Wang et al., 2013)
CdS/Al-HMS	Intercambio/ Impregnación	0.2 g	H ₂ O/ HCOOH 4: 1	Xe (420 nm) 350 W	6 h	7	7.63 mL/h	2% ^a	(Zhang et al., 2009)

a= eficiencia cuántica aparente

Tabla 7.7. Condiciones de reacción para la producción de H₂ mediante fotocatalizadores de Pt/TiO₂ sintetizados por el método de impregnación.

Fotocatalizador	Método de síntesis	Temperatura de calcinación	Tiempo de calcinación	%Pt	Concentración de contaminante	Tipo de lámpara	Tiempo de reacción	Producción de H ₂	Referencias
Pt/TiO ₂	Comercial	-	-	0.57	100 mL MeOH	Xe (355 nm) 222 W	1 h	10.5 μmol/h	(Anzel Falch, 2013)
Pt/TiO ₂	Hidrolisis térmica/Sonicación	-	-	0.4	75 mL EDTA	Xe (365 nm) 1000 W	1 h	870 μmol/h	(Alkaim et al., 2013)
Pt-MoO ₃ /TiO ₂	Comercial Impregnación	450 °C	5 h	0.1	20% m/m MeOH	Xe 75 W	1 h	16 μmol/h	Bao Jun Ma, 2013
Pt/TiO ₂	Comercial	-	-	2.1	25% v/v MeOH	Fluorescente (365 nm) 15W	8 h	2789 μmol/h	(E. Pulido Melián, 2013)
Pt/TiO ₂	Fotodeposición	500 °C	6 h	0.2	100 mL MeOH	Xe 300 W	1h	377 μmol/h	(Xing et al., 2013)
Pt/TiO ₂	Sol-gel	500 °C	4 h	0.6	20 mL MeOH	Hg (365 nm) 300 W	5 h	1385 μmol/h	(Sreethawong & Yoshikawa, 2012)
Pt/TiO ₂	Sol-gel Fotodeposición	500 °C	4 h	0.75	150 mL DEA/E.Y	Xe (400 nm) 300 W	5 h	1.54 cm ³ /h* ^g	(Sreethawong & Yoshikawa, 2012)



Tabla 7.8. Condiciones de reacción para la producción de H₂ mediante fotocatalizadores de Fe/TiO₂ sintetizados por el método de impregnación.

Fotocatalizador	Método de síntesis	Temperatura de calcinación	Tiempo de calcinación	%Fe	Concentración de contaminante	Tipo de lámpara	Tiempo de reacción	Producción de H ₂	Referencias
Fe/TiO ₂	Impregnación	500 °C	1 h	20	1 mol /dm ³ ácido acético	Hg (365 nm) 146 W/m ²	27 h	0.013 mmol/mol CH ₃ COOH	(Moza et al. 2011)
Fe/TiO ₂	Sol-gel /Impregnación	350°C	3 h	0.5	50 mL H ₂ O	Lutron LX-101 ^a solar	15 h	270 μmol/h	(Reddy et al., 2014)
Fe/TiO ₂	Impregnación	550°C	1 h	0.2	2 mL Glicerol 8 mL H ₂ O	Halogeno 368 W/m ²	2 h	5 mL	(Mokhtar 2012)



P. Equipos utilizados para evaluación fotocatalítica en condiciones solares

Tabla 7.9. Características generales del equipo de molienda.

	Descripción
Equipo	SFM-3 Desk-Top High Speed Vibrating Ball Miller
Recipiente	Teflón
Esferas	Diversos tamaños teflón
Carcasa	Acero inoxidable
Tapa	Roscada

Tabla 7.10. Características generales del simulador solar

	Descripción
Simulador	Newport
Potencia de la lámpara Xe	50-500 W
Carcasa de lámpara modelo	67005
Tamaño de haz de salida	33 mm
Transmitancia de la lente	200-2500 nm
Tipo de condensador	F/1 esfera sílice fundida
Fuente de poder	Newport serie 757

Tabla 7.11. Características generales del equipo de cromatografía

	Descripción
Equipo	Agilent 4900 Micro GC
Columna	10 m, MS5A
Temperatura de la columna	120 °C
Presión de la columna	50 KPa
Volumen de loop	10 mL
Detector	TCD
Gas acarreador	Argón
Tiempo de inyección	100 ms