



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE
MÉXICO**

FACULTAD DE QUÍMICA

FOTO-OXIDACIÓN CATALÍTICA DE GLICEROL

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

INGENIERO QUÍMICO

PRESENTA

ARTURO SÁNCHEZ TAVIRA

DIRIGIDA POR:

Dra. REYNA NATIVIDAD RANGEL

Dr. RAMIRO BAEZA JIMÉNEZ



TOLUCA, ESTADO DE MÉXICO, MARZO 2016

ÍNDICE TEMÁTICO

TESIS.....	1
ÍNDICE TEMÁTICO	2
ÍNDICE DE FIGURAS.....	4
ÍNDICE DE TABLAS.....	6
ACRÓNIMOS Y SIMBOLOGÍA.....	7
RESUMEN	9
CAPITULO 1: INTRODUCCIÓN	10
1.1. JUSTIFICACIÓN	12
1.2. HIPÓTESIS.....	12
1.3. OBJETIVO GENERAL.....	12
1.4. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	12
CAPITULO 2 ANTECEDENTES.....	13
2.1. Glicerol, una Molécula Versátil (Productos de valor agregado)	14
2.1.1. Oxidación del Glicerol	17
2.1.2. Procesos de Reformado de Glicerol.....	19
2.2. Foto-Catálisis.....	24
2.2.1. Foto-Catalizadores	25
2.2.2. Proceso Foto-catalítico	29
2.2.3. Eficiencia del Proceso Foto-catalítico	34
2.2.4. Cinética de las reacciones foto-catalíticas (Variables de reacción)	35
2.2.5. Fuentes de Radiación en Foto-Catálisis	36
2.2.6. Co-Catalizadores	37
2.3. Foto-oxidación	37
2.3.1. Foto-Oxidación del Glicerol.....	37
2.3.2. Sub-Producto de la Foto-Oxidación del Glicerol.....	39
2.3.3. Catalizadores para la Foto-Oxidación del Glicerol	40
2.4. Diseño de reactores	40
2.4.1. Reactores Foto-Catalíticos	41
2.4.2. Reactores en suspensión (reactores de tres fases).....	41

CAPITULO 3 METODOLOGÍA	42
3.1. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	43
3.1.1. Equipos e instrumentos utilizados	43
3.2. Foto-oxidación del Glicerol (Sistema experimental).....	44
3.2.1. Técnicas analíticas.....	46
3.2.1.1. Espectroscopia UV-Vis.....	46
3.2.1.2. Carbón Orgánico Total (COT)	47
3.2.1.3. Espectroscopia en el Infrarrojo	47
CAPITULO 4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN	49
4.1. Foto-oxidación catalítica de glicerol	50
4.1.1. Efecto de la concentración del catalizador	50
4.1.2. Efecto del Flujo de Oxígeno	52
4.1.3. Efecto de la temperatura	55
4.1.4. Efecto de la variación de la Concentración Inicial	56
4.1.5. Efecto del pH en el medio de reacción	58
CAPITULO 5 CONCLUSIONES.....	60
5.1. Conclusiones	61
BIBLIOGRAFÍA.....	62
ANEXOS	65
ANEXO 1.- Propiedades Físicas de los materiales	66
ANEXO 2.- Determinación de la concentración del Glicerol	67
A2.1.- Comportamiento Hipsocrómico del glicerol.	67
ANEXO 3.- Curva de calibración para la especie: Gliceraldehído.....	68
ANEXO 4.- Diagrama de Diseño del reactor foto-catalítico	70
ANEXO 5.- Espectrogramas del Infrarrojo Medio	72
ANEXO 6.- Espectroscopia UV-Vis.....	80

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Estructura química del glicerol	14
Figura 2. Productos del glicerol con valor agregado. ^{5,7}	16
Figura 3 Proceso de Oxidación y foto-oxidación de glicerol. ^{7 8}	18
Figura 4 Condiciones térmicas de reformado. ¹⁹	20
Figura 5 Reactor catalítico ¹²	24
Figura 6 Posiciones de bandas de diversos semiconductores y sus correspondientes energías de banda (band gap). La primera parte corresponde a soluciones acuosas a pH=1 ³ , mientras que la segunda a un pH=0 ²⁶	27
Figura 7 Bandas de valencia para diversos semiconductores a diferentes pH. ²⁷	28
Figura 8 Representación de la transferencia electrónica y transferencia energética. ²⁸	29
Figura 9 Representación de los procesos de excitación y acoplamiento basal. ²⁸	30
Figura 10 (a) Estados de energía discretos, (b) Bandas energéticas y (c) Diagrama de banda energético. ²³	31
Figura 11 Niveles de energía de donadores y aceptores. ²³	31
Figura 12 Foto-excitación en una partícula catalítica. ²⁸	33
Figura 13 Mecanismo del proceso foto-catalítico de alcoholes. ³⁷	38
Figura 14 Ruptura foto-oxidativa del agua y biomasa ³⁸	38
Figura 15 Elementos para la producción de foto-catalizadores	40
Figura 16 Foto-reactor anular (a) y foto-reactor cilíndrico (b).	41
Figura 17. Diagrama de flujo por bloques para la Metodología Experimental.....	43
Figura 18. Reactor Foto-catlítico Anular con Chaqueta	45
Figura 19. Diagrama de Flujo de Proceso	45
Figura 20. Espectro electromagnético en las regiones de Microondas, Infrarrojo, visible y ultravioleta	48
Figura 21. Gráfico de concentraciones para Gliceraldehído (GAD)-Comportamiento masa del catalizador.....	51
Figura 22. TOC – Tendencia masa del catalizador	52
Figura 23. Secuencia de imágenes – Dispersión y trayectoria de la corriente de Oxígeno	53
Figura 24. Estudio de la reacción de fotooxidación catalítica de glicerol con una concentración de 100 mM, m _{cat} = 20 mg,y flujos de a) 20, b) 50, c) 100 y d) 200 ml O ₂ / min.	54
Figura 25. TOC – Tendencia Flujo de oxígeno.....	54
Figura 26. Estudio la variación de la Temperatura en la reacción de fotooxidación catalítica de glicerol con Se utilizó una concentración de 100 mM y 200 mg de catalizador TiO ₂ por litro de soln.	55
Figura 27. TOC – Tendencia Temperatura	56
Figura 28. Estudio la variación de la concentración inicial de la reacción de fotooxidación catalítica de glicerol con Temperaturas promedio de 25°C, y 20 mg de catalizador TiO ₂	57
Figura 29. TOC – Efecto de la concentración inicial del glicerol sobre el % remanente de COT	58
Figura 30. Variación del pH en el seguimiento de la reacción a diferente masa del catalizador	59
Figura 31. Tendencia general del pH a lo largo del tiempo en todas las reacciones.....	59
Figura 32. Comportamiento Hipsocrómico del glicerol	67
Figura 33. Espectro UV del patrón de Gliceraldehído a diferentes concentraciones.....	68

Figura 34. Curva de calibración para determinar la concentración del Gliceraldehído por espectroscopia UV/Vis	69
Figura 35. Espectro IR de la muestra de reacción a un tiempo de 300 min. (a) La línea negra representa el espectro al inicio del Test [Gly]=100 mM, (b) la línea rosa representa el espectro al final del Test IR con posibles productos de reacción.....	73
Figura 36. Espectro en el Infrarrojo para una muestra de reacción a una [Gly] ₀ =50mM, V _{rxn 0} =100 ml, m _{cat} =20mg TiO ₂ , t _{rxn} =220 min y T=25°C.(24)	75
Figura 37. Seguimiento de la reacción de foto-oxidación a distintos tiempos mediante Espectroscopia en el infrarrojo y espectroscopia UV.Vis(24).	77
Figura 38. Espectro en el infrarrojo para el glicerol (1,2,3-Propanetriol) - NIST	78
Figura 39. Espectro en el infrarrojo para el Gliceraldehído - NIST.....	78
Figura 40. Espectro en el Infrarrojo para la Dihidroxiacetona (1,3-Dihidroxiopropanona) - NIST	79
Figura 41. Espectrograma UV-vis para la reacción de foto-oxidación (3) – Tendencia #1	80
Figura 42 . Espectrograma UV-vis para la reacción de foto-oxidación (25) – Tendencia #2	81
Figura 43. Espectrograma UV-vis para la reacción de foto-oxidación (8) – Tendencia #3	82

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Condiciones de operación óptimas para la oxidación parcial del glicerol	23
<i>Tabla 2 Propiedades físicas de los materiales y productos de reacción.</i> ⁴³	66
Tabla 3. Rangos de absorción para grupos funcionales: Aldehídos, Cetonas y Alcoholes y enlaces de grupos orgánicos. ⁴⁴	72
Tabla 4. Número de onda y porcentaje de Transmitancia para la muestra de reacción al final de la prueba en el espectro de infrarrojo ⁴⁴	74
Tabla 5. Número de onda y porcentaje de Transmitancia para la muestra de reacción.....	75

ACRÓNIMOS Y SIMBOLOGÍA

ACRÓNIMOS

ReFoCAC	Reactor Foto-Catalítico Anular con Chaqueta
COT	Carbono Orgánico Total
UV-Vis	Ultravioleta Visible
MTBE	Metil Ter-Butil Éter
ETBE	Etil Ter-Butil Éter
eV	Electrón Volt
NHE	Electrodo Normal de Hidrógeno “Normal Hydrogen Electrode”
pH	Potencial Hidrógeno
SC	Semiconductor
IR	Infrarrojo
GAD	Gliceraldehído
DHA	Dihidroxiacetona

SIMBOLOGÍA

E_g	Energía de la brecha de banda / Banda prohibida
E°	Potencial del Electrodo Estándar
S_0	Singlete con spin cuántico cero
n	Número cuántico principal
m_l	Número cuántico magnético
l	Número cuántico azimutal
m_s	Número cuántico de espín
E_{CB}	Energía en la banda de conducción
E_{VB}	Energía en la banda de valencia
E_d	Nivel energético del donador
E_a	Nivel energético del aceptor
E_{id}	Energía de ionización del donador
E_{ia}	Energía de ionización del aceptor
VB	Banda de Valencia
CB	Banda de conducción
A	Agente oxidante
D	Agente reductor
QY	Rendimiento Cuántico
λ	Longitud de onda [nm]
h	Contante de Plank (6.63×10^{-34} Js)
c	Velocidad de la luz (3×10^8 m/s)
h_{VB}^+	Huecos generados en la banda de valencia
e_{CB}^-	Electrones transportados a la banda de conducción
Φ	Rendimiento Cuántico
K_{CT}	Velocidad de los procesos de transferencia de carga
K_R	Velocidad de recombinación del par “electrón-hueco
n_s	Número de electrones
ξ	Eficiencia fotónica
A	Absorbancia [U.A.]

ε	Coeficiente de absortividad molar
c	Concentración molar
ΔH_{rxn}	Entalpia de reacción
[Gly]	Concentración de Glicerol
P_{cp}	Probabilidad de encontrar una partícula catalítica en suspensión

RESUMEN

El presente trabajo de investigación tuvo como objetivo general determinar la factibilidad de oxidar selectivamente al glicerol en condiciones atmosféricas. Para ello se empleó un Reactor Foto-Catalítico Anular con Chaqueta (ReFoCAC) equipado con un agitador, una bomba de recirculación y una lámpara UV de 8 W y 254 nm de longitud de onda. Las variables que se investigaron son: concentración inicial de glicerol, la masa del catalizador, el tiempo de irradiación, flujo volumétrico de oxígeno, temperatura del medio de reacción y el pH durante el tiempo de reacción. El catalizador empleado fue el dióxido de Titanio (TiO_2 – Degussa P25). Las variables de respuesta que se obtuvieron fueron: el contenido de carbono orgánico total (COT) y la concentración del producto de reacción (gliceraldehído).

Se diseñó y construyó el reactor ReFoCAC con una relación específica de 20:1 entre la altura “libre” de volumen de reacción y el ánulo del reactor. Se determinó la agitación óptima para distribuir de manera más eficiente tanto reactivos como productos en el volumen del reactor. Se estudió y se determinó el producto de reacción: el gliceraldehído. Para ello se realizaron análisis tanto cualitativos como cuantitativos utilizando las técnicas de espectroscopia en el infrarrojo y espectroscopia UV-Vis. Una vez realizados dichos análisis se prosiguió al estudio de las variables y su comportamiento, determinando los rangos de operación para la obtención de un máximo en la concentración del producto de reacción. Se estudió la reacción de foto-oxidación catalítica de glicerol mediante el efecto de la masa del catalizador de TiO_2 en proporciones de 0, 5, 10, 20, 30, 50 mg por cada 100 ml de solución reactante. Se realizaron experimentos variando la temperatura (11, 25, 30 y 43°C) del medio de reacción. El efecto del flujo volumétrico de oxígeno se estudió en el rango de 20 - 200 ml /min. Se concluyó que esta variable favorece la mineralización del glicerol y por lo tanto no es conveniente realizar el proceso con oxígeno. La concentración inicial del glicerol se varió en el rango de 50-500 mM.

A partir de los resultados obtenidos se concluyó que es factible la utilización del reactor ReFoCAC para el estudio de las variables de reacción así como también la obtención de subproductos económicamente viables, como lo es el gliceraldehído. A pesar de que se utilizó el glicerol grado reactivo, se comprobó la posibilidad de re-utilizar dicho producto, que por lo general en la actualidad está siendo obtenido posterior a la transesterificación de ácidos grasos para la obtención del Biodiesel.

CAPITULO 1:

INTRODUCCIÓN

“Ten en cuenta que el gran amor y los grandes logros requieren grandes esfuerzos”

Dalai Lama



INTRODUCCIÓN

Las necesidades energéticas y de consumo a nivel global han generado que se busquen nuevas alternativas para el correcto uso de los sub-productos generados en distintos procesos industriales. Bajo este contexto el glicerol, subproducto en la síntesis de biodiesel, emerge como una importante plataforma para la obtención de compuestos de alto valor agregado. Las diversas características tanto físicas como químicas del glicerol, tales como su baja volatilidad, el que sea no tóxico, no inflamable y sumamente versátil, hacen de la molécula del glicerol un candidato prometedor para su uso como vector energético y con aplicaciones bastas a nivel industrial.

El uso de dicha molécula trae consigo diversas ventajas, ya que se puede utilizar como núcleo generador de moléculas. Bajo este último aspecto diversas materias primas de gran valor económico como Gliceraldehído, 1,3-dihidroxiacetona, ácido oxálico, ácido fórmico, etc. son obtenidas; a su vez, el hidrógeno puede ser generado cuando el proceso químico se establece a condiciones en donde se alcanza la mineralización total y, por lo tanto, la obtención de un combustible a partir de los residuos del biodiesel.

Una manera conveniente e innovadora de generar productos y subproductos útiles es a partir de la oxidación parcial del glicerol mediante foto-oxidación catalítica. Dicha técnica trae consigo considerables ventajas energéticas, en la cual, la fuente de energía para llevar a cabo la reacción química es mediante la radiación electromagnética UV (en comparación de los procesos térmicos actuales, como el reformado con vapor, gasificación, combustión y reformado auto-térmico), así como el uso de dióxido de titanio (TiO_2) como foto-catalizador y comparando los resultados de aquellos obtenidos mediante el uso de un medio oxidante con el oxígeno.

En el presente trabajo se expone la factibilidad de realizar la oxidación selectiva de glicerol hacia gliceraldehído mediante fotocatalisis heterogénea.

1.1. JUSTIFICACIÓN

Los procesos químicos actuales para la obtención de los derivados de glicerol son energéticamente ineficientes en base a las proyecciones de consumo energético que la población actual utiliza y lo que en un futuro será demandado, muchos de estos procesos son sustentablemente ineficientes ya que utilizan catalizadores dañinos para el medio ambiente.

Al aprovechar las propiedades foto-catalíticas del dióxido de Titanio y utilizarlas en un compuesto subproducto de la transesterificación de ácidos grasos, los beneficios para la obtención de más moléculas que sean de valor económico, y por lo tanto precursoras de diversos procesos, pueden llegar a genera un impacto positivo en la actual sociedad.

1.2. HIPÓTESIS

La molécula de glicerol puede oxidarse selectivamente en condiciones atmosféricas de presión y temperatura, con luz UV y un foto-catalizador.

1.3. OBJETIVO GENERAL

Oxidar de manera selectiva a la molécula de glicerol en condiciones atmosféricas.

1.4. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1. Oxidar la molécula de glicerol sin llegar a punto de mineralización, de tal manera que se obtengan o identifiquen subproductos de valor económico.
2. Estudiar el efecto de diferentes variables de proceso (masa del catalizador, tiempo de radiación, concentración inicial de glicerol, flujo de oxígeno) en la velocidad de oxidación de glicerol.

CAPITULO 2

ANTECEDENTES

“Sin teoría revolucionaria, no hay movimiento revolucionario”

Vladimir Ilich Uliánov – Lenin



2.1. Glicerol, una Molécula Versátil (Productos de valor agregado)

Glicerol, molécula formada por tres grupos hidroxilos, ($-OH$), también llamado propanetriol o glicil alcohol ¹, considerada como el triol más simple de éste grupo; se puede obtener directamente de fuentes naturales o a partir de materias primas derivadas del petróleo, se encuentra presente en todas las grasas y aceites naturales y, además, es un importante intermediario en el metabolismo de los organismos vivos.² Es un compuesto no volátil, no tóxico, no inflamable, sin color ni olor, y altamente versátil, llegando a ser considerado como el siguiente vector energético del futuro³.

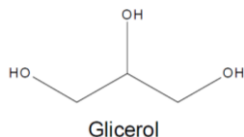


Figura 1. Estructura química del glicerol

El Glicerol es altamente estable bajo condiciones normales de temperatura y presión, además es compatible con una gran variedad de materiales industriales, es no corrosivo, y además, no se conocen efectos ambientales adversos.

La estructura química del glicerol, al tener tres grupos hidroxilos, le proporciona características únicas, ya que se vuelve una molécula hidrofílica, responsable de su alta solubilidad en el agua y en muchos otros compuestos y grupos funcionales. Existen 126 conformeros posibles para la molécula, uno de los cuales posee tres puentes intramoleculares de hidrógeno, creando a su vez diversos puentes intermoleculares de hidrógeno, lo cual ofrece un beneficio energético sustancial y con la capacidad de solvatación intermolecular.⁴

Los procesos químicos que generan un mayor impacto en la sociedad son aquellos que son sustentables y sostenibles, y por lo tanto no comprometen a la naturaleza ni a los seres humanos. La gran versatilidad de una molécula se puede llegar a medir por su capacidad de reaccionar y generar productos de valor agregado, e incluso por sus propiedades intrínsecas (tanto físicas como químicas), que en vez de dañar al medio ambiente pueda a llegar a contribuir a preservarlo y, a su vez, pueda ser parte de una nueva cadena de suministro.

En la actualidad se pueden llegar a contar más de 1500 usos del glicerol, la industria alimenticia, energética, cosmética y farmacéutica son solo algunos ejemplos en donde el glicerol es usado como humectante, edulcorante o solvente.

Las trayectorias de las reacciones que se pueden lograr para la obtención de productos de gran valor económico a partir del glicerol pueden llegar a ser muy diversas, en la Figura 2 se muestran diferentes productos de reacción de diferentes métodos de síntesis química. Por ejemplo, el reformado de glicerol es una técnica usada con el objetivo de llegar a la mineralización total, produciendo monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO₂), e Hidrógeno (H₂). Los procesos de reformado a partir del glicerol suelen ser variados en base a sus condiciones de reacción.

La hidrogenólisis del glicerol se alcanza cuando se genera la ruptura de la molécula por la adición de un átomo de hidrógeno. La hidrogenación catalítica rompe el triol en un punto específico de la

molécula, cuyo fenómeno está íntimamente relacionado con el catalizador usado, el producto resultante pueden ser⁵: dioles como es el caso del propilenglicol, o también llamado 1,2-PD, con un valor de crecimiento en el mercado del 4% anual, utilizado en la industria farmacéutica, resinas, detergentes, cuidado personal, anticongelante, etc. 1,3-PD, es otro diol comúnmente producido a partir de la catálisis con Degussa P25 y acroleína para la fabricación de poliésteres. A partir del glicerol ambos compuestos pueden ser obtenidos mediante el uso del gas de síntesis a 473K y 32 MPa y utilizando un complejo de rutenio como catalizador⁶.

La deshidratación del glicerol es un método que se basa en la extracción, equivalente a una molécula de agua, para la formación de cetonas y aldehídos. Una de las moléculas de mayor importancia que se puede obtener de la deshidratación de glicerol es la acroleína. La acroleína es una molécula que funge como precursor para la obtención de esteres, polímeros y detergentes. La deshidratación ácida del glicerol para la obtención de acroleína es una ruta tanto sustentable como económicamente viable al usar anhídrido ftálico y ácido bencensulfónico así como glicerol, en comparación del proceso comercial en el cual se utilizan derivados del petróleo basados en óxido de propileno y un catalizador de bismuto (Bi) soportado en una mezcla a base de molibdeno (Mo).

El proceso de pirólisis del glicerol se divide en dos vertientes principales, la primera que es a “bajas temperaturas” (entre los 673 y 873K) dan como resultado combustibles líquidos, y la segunda que es a “altas temperaturas” (>1023K) y se generan productos en fase gas. La diferencia entre un proceso de pirólisis y la gasificación es que en el segundo se necesita un flujo de oxígeno. Los productos de reacción más comunes a partir de dichas técnicas suelen ser hidrocarburos de cadenas corta, tales como acetaldehído, acroleína y formaldehído.

Las reacciones de transesterificación a partir del glicerol se han estudiado para la obtención de esteres o éteres para su procesamiento de nuevos surfactantes. Los esteres monoglicéridos son comúnmente obtenidos mediante: (i) la hidrólisis de triglicéridos, (ii) la glicerólisis de triglicéridos y (iii) la esterificación directa de glicerol con ácidos grasos. Estos componentes son comúnmente usados como emulsificantes en la industria farmacéutica, cosmética y alimenticia.

La eterificación mediante glicerol se logra a través de la catálisis ácida homogénea (ácido p-toluensulfónico) o la catálisis ácida heterogénea (zeolitas). Los compuestos oxigenados resultantes tienen el potencial de ser utilizados como sustitutos de los aditivos utilizados comúnmente con la gasolina, tales como Ter-butil Metil Éter (MTBE) o el Ter-butil Etil Éter (ETBE). Por otro lado, cuando se lleva a cabo una reacción de eterificación selectiva mediante la oligomerización de glicerol y la esterificación o transesterificación de glicerol de los oligómeros con ácidos grasos o metil éteres se pueden obtener poligliceroles, cuya aplicación compete estrechamente con el uso de polietilenglicoles.

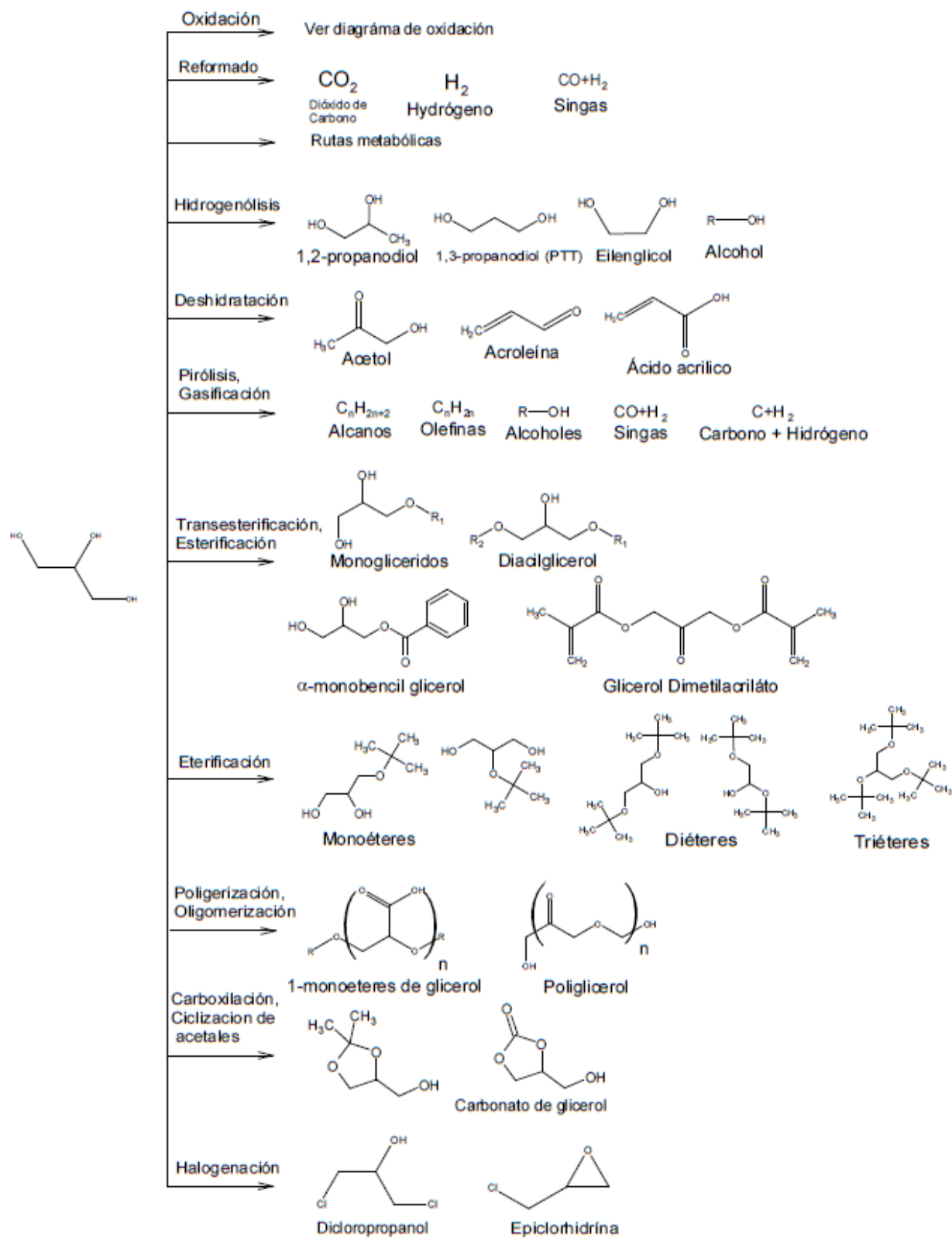


Figura 2. Productos del glicerol con valor agregado. ^{5,7}

El proceso de carboxilación se refiere a la adición de un grupo carbonilo a la molécula de glicerol. Un ejemplo de esta reacción es la síntesis de carbonato de glicerol a partir del glicerol y carbonato de etileno (en general un carbonato dialquilado) y obteniendo a su vez como subproducto el etilenglicol. Los productos de la reacción de carboxilación de glicerol se utilizan como membranas para la separación y purificación de gases, espumas tipo poliuretano y surfactantes.

2.1.1. Oxidación del Glicerol

Los procesos oxidativos de glicerol mediante un catalizador se logran en base a la utilización de aire como fuente oxidativa (por la ausencia de su costo), oxígeno (O_2), peróxido de hidrógeno (H_2O_2), lejía y permanganato de potasio ($KMnO_4$).

La reacción de oxidación del glicerol requiere tomar en cuenta una gran cantidad de grupos funcionales como productos de la reacción, debido a los dos grupos hidroxilos primarios y uno secundario. Se sabe que dependiendo al tipo de catalizador utilizado, en base a los diversos sitios de oxidación, el número de sitios oxidados en el estado estable, el grado de oxidación así como los subproductos obtenidos de las reacciones secundarias, se pueden obtener una gran variedad de productos.

Las principales trayectorias oxidativas del glicerol mostradas en la *Figura 3* demuestran la gran versatilidad oxidativa de dicha molécula, ya que muchos de estos productos son esenciales para la obtención y creación de diversos productos de alto valor agregado, como es el caso de la molécula de dihidroxiacetona (DHA) con un valor en el mercado de 150 USD\$/kg⁷ y utilizada para la fabricación de cosméticos y bloqueadores solares.

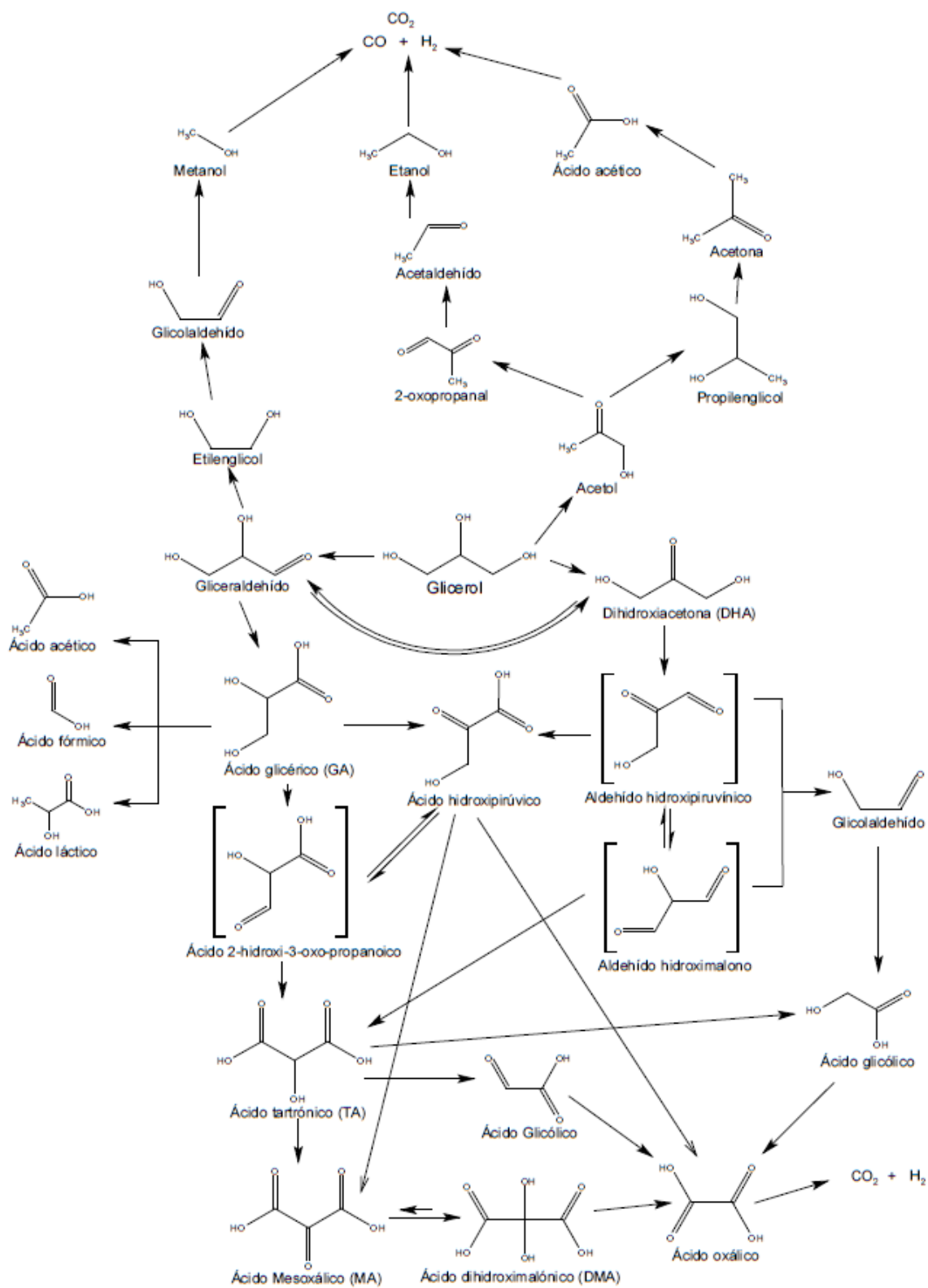


Figura 3 Proceso de Oxidación y foto-oxidación de glicerol.^{7 8}

La principal desventaja de los procesos oxidativos es el uso de reactivos estequiométricamente dañinos para el medio ambiente, como el antes mencionado permanganato de potasio, así como el ácido nítrico y ácido crómico, además de su alto costo y niveles bajos de rendimientos para la reacción. Otra desventaja del uso de las soluciones de glicerol, proveniente de los subproductos de la transesterificación de aceites naturales para la obtención de biodiesel, es que puede llegar a ser económicamente más riesgoso que el proveniente de reacciones químicas de oxidación, esto es debido a que su obtención está en función de la magnitud de la cosecha de un cultivo y que a su vez se encuentra fuertemente relacionado con las condiciones climatológicas (como lo son las inundaciones o sequías).

Uno de los retos más grandes que enfrenta la oxidación catalítica de glicerol son los procesos selectivos versus procesos no selectivos. La falta de procesos industrializados en base a la oxidación de glicerol se basa principalmente en la baja selectividad resultante. Dicha selectividad se logra con mayor eficiencia mediante el uso de catalizadores, los cuales, a partir de sus características químicas se pueden obtener productos específicos. Por lo tanto, dichos procesos están en función de qué tipo de catalizador se use, así como de las condiciones de reacción, tales como catálisis básica o catálisis no básica⁹, temperatura, presión, etc.

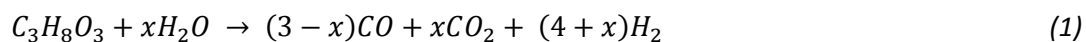
2.1.2. Procesos de Reformado de Glicerol

Es necesario considerar los procesos de reformado debido a que los procesos oxidación avanzada consideran la degradación total de contaminantes, y en general de moléculas orgánicas, a partir de estos últimos se pueden obtener diversas moléculas que por medios térmicos es poco probable obtenerlos. Se mencionaran sólo algunas reacciones térmicas con las cuales se pueden obtener Hidrógeno, dióxido de carbono, monóxido de carbono y moléculas diversas a partir del glicerol.

Para el presente estudio se analizarán principalmente los procesos oxidativos enfocados en la generación de hidrógeno y, por lo tanto, se considerarán los procesos de reformado para dicha síntesis.

Los procesos de reformado de glicerol se dividen principalmente en:^{10 11 12 13 14 15 16 17}

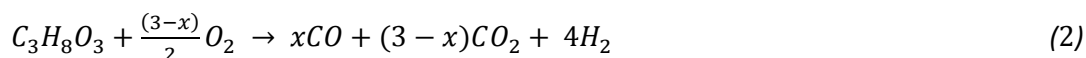
- a) Reformado de vapor (del inglés “Steam Reforming”), con $T > 500\text{K}$.



- b) Reformado acuoso de glicerol (del inglés “wáter aqueous reforming of glicerol”)

Es la misma reacción que el reformado de vapor, sin embargo, se utilizan temperaturas de $T \approx 270\text{ }^\circ\text{C}$ y $P \approx 60\text{ bar}$.¹⁷

- c) Oxidación parcial catalítica (Catalitic Partial Oxidation) o gasificación (Gasification)



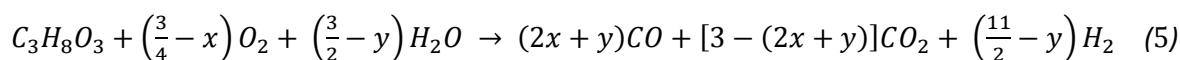
d) Combustión de glicerol (Combustion)



e) Reformado acuoso con peróxido de hidrógeno (Hydrogen Peroxide Aqueous Reforming)



f) Reformado auto-térmico (Autothermal reforming)



Con ($\Delta H_{rxn} = 0$)

g) Reformado auto-térmico Oxidativo (Oxidative Autothermal Reforming)

Se representa por la misma reacción que el reformado auto-térmico, ec (5), sin embargo, el aumento en las cantidades estequiométricas en el vapor del agua (en “y”) ocasiona que la entalpia de reacción sea mayor a cero ($\Delta H_{rxn} > 0$).¹⁸

A continuación se muestra la relación energética que se suministra o se obtiene de los procesos de reformado:¹⁹



Figura 4 Condiciones térmicas de reformado.¹⁹

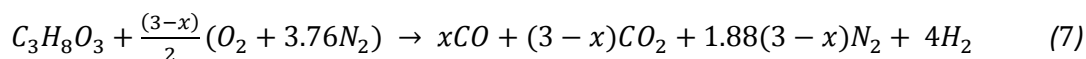
La Figura 4 muestra claramente como los distintos procesos de reformado son benéficos o ineficientes en términos energéticos, sin embargo, cada uno posee características particulares que generan ventajas o desventajas conforme el uso y objetivo al que se quiera llegar, ya sea la eficiencia, selectividad, razón de flujo con respecto al dióxido de carbono generado o el flujo de hidrógeno obtenido.

En los procesos de reformado, el uso de catalizadores es de suma importancia para la selectividad de un producto dado, ya que la manera en que cada uno se quimisorbe es distinto.

La reacción de interés en la presente tesis es la oxidación parcial del glicerol. Se dice que la reacción es “parcial” debido a los coeficientes sub-estequiométricos del oxígeno, con valores para “x” de (0, 1, 2 y 3). Debido a que usualmente no se usaría oxígeno grado reactivo para llevar a cabo la reacción, sino que se utilizaría aire, de tal manera que se pueda simular un ambiente más real del medio reactivo, la reacción de oxidación parcial puede expresarse de la siguiente manera:



Por estequiometria se puede expresar como:



Normalmente las condiciones de reacción para los procesos de oxidación parcial suelen ocupar grandes cantidades de energía (500-1500K) a presión atmosférica, a pesar de que en las rutas oxidativas se generan diversas reacciones altamente exotérmicas.²⁰

Las posibles reacciones que se llevan a cabo en la reacción de la oxidación parcial son²⁰:

Sin ninguna adición de algún otro reactivo ocurre la descomposición del glicerol, con un requerimiento energético de ($\Delta H_{298.15}^o = 340.2 \text{ KJ/mol}$):



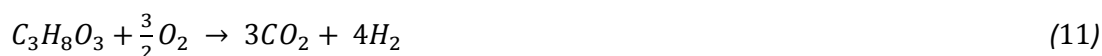
Pueden llegar a ocurrir reacciones de combustión entre el glicerol y el oxígeno, generando un desprendimiento energético de ($\Delta H_{298.15}^o = -1565.0 \text{ KJ/mol}$) con $T < 1000K$:



Sin embargo, el suministro insuficiente de oxígeno en el lecho catalítico de la reacción ocasiona reacciones parciales con un desprendimiento energético de ($\Delta H_{298.15}^o = -31.8 \text{ KJ/mol}$) con $T < 1000K$:



Cuando en el lecho catalítico se introduce o el medio reacciona con el oxígeno suficiente y necesario, se genera una reacción altamente exotérmica ($\Delta H_{298.15}^o = -597.7 \text{ KJ/mol}$) con $T < 1000K$:



También se suelen generar reacciones de deshidrogenación ($\Delta H_{298.15}^o = -38.64 \text{ KJ/mol}$):



Así como reacciones de deshidratación ($\Delta H_{298.15}^o = -24.9 \text{ KJ/mol}$):



Ya que este medio reactivo ocurre a altas temperaturas y usualmente con catalizadores dopados de Pt, se suelen generar reacciones de descomposición térmica en dichas condiciones:





Es importante considerar que cuando en los mecanismos se produce monóxido de carbono o dióxido de carbono en presencia de hidrógeno, existen reacciones de metanización, generando como producto H_2O y metano:



Al producirse agua en un medio con monóxido de carbono, se genera una de las reacciones con mayor influencia en los medios reactivos de oxidación parcial, la reacción de desplazamiento de vapor de agua (WGSR), de tal manera que se produzca hidrógeno y además se consuman cantidades de monóxido de carbono:



Normalmente, los reactores de reformado son seguidos por reactores de desplazamiento de vapor de agua para favorecer la formación de hidrógeno y disminuir el contenido de monóxido de carbono hasta los niveles deseados.

Algunas reacciones, como la descomposición de C_2H_4 (polimerización), metano y de Boudouar Ec.(24), pueden generar la formación de carbono, lo cual tiene grandes implicaciones en el medio reactivo, ya que tiende a desactivar al lecho catalítico y bloquear al reactor.

Las reacciones (23) y (25) llegan a ser menos favorables a altas temperaturas, mientras que (22) y (24) dependen del catalizador usado: ¹⁹



Si el catalizador tiene propiedades ácidas, el medio reactivo es propenso a la formación de coque mediante la reacción (23)

Reformado seco de metano ($\Delta H_{298.15}^0 = 247.0 \text{ KJ/mol}$):



Gasificación de carbono ($\Delta H_{298.15}^0 = 90.0 \text{ KJ/mol}$):



Por lo tanto, es de vital importancia el suministro del oxígeno necesario para el lecho catalítico de la reacción, de tal manera que se minimicen las reacciones de deshidratación y descomposición.

Se ha demostrado que la presencia de compuestos inertes como el nitrógeno en el lecho catalítico, no juega un rol importante en la modificación de la conversión y eficiencia de la reacción, sino todo lo contrario, llega a favorecer el rendimiento de la reacción.²⁰ De hecho, este aspecto es de vital importancia, ya que la utilización directa de aire como reactivo, no influye de manera negativa al medio.

La influencia de la presión no es de soslayar al momento de llevar a cabo reacciones de oxidación parcial, ya que entre mayor sea la presión del medio reactivo, menor será la conversión y eficiencia de la reacción²⁰. Esta característica ayuda al momento de realizar las reacciones, ya que la reacción se vuelve más segura, menos costosa y en condiciones ambientales, por lo tanto es de considerar la presión atmosférica del lugar en donde se lleve a cabo la reacción. La relación $O_2/C_3H_8O_3$ juega un rol de importancia, ya que influye en el rendimiento de la reacción, así como la formación de especies de CO y CO_2 .

Por lo tanto, es de suma importancia encontrar las condiciones de operación óptimas. Wang^{20 21} encontró las condiciones de operación óptimas para la reacción de la oxidación parcial del glicerol. Tomando en cuenta todos los aspectos anteriores, dichas condiciones son:

Tabla 1. Condiciones de operación óptimas para la oxidación parcial del glicerol

Parámetro	Condición
Temperatura (K)	1000-1100
Presión (atm)	1
Relación molar $O_2/C_3H_8O_3$	0.4-0.6
Conversión $C_3H_8O_3$ (%)	100
Rendimiento H_2 (%)	78.93-87.31
Concentración H_2 (%)	51.27-53.79
Concentración CO (%)	36.60-40.65
Concentración CH_4 (%)	0.14-2.46

Adhikari et. al.¹⁷ han reportado temperaturas de 800K con una selectividad de hasta el 56% con respecto al hidrógeno.

A continuación se muestra un medio reactivo utilizado para procesos de oxidación parcial y reformado auto-térmico¹²:

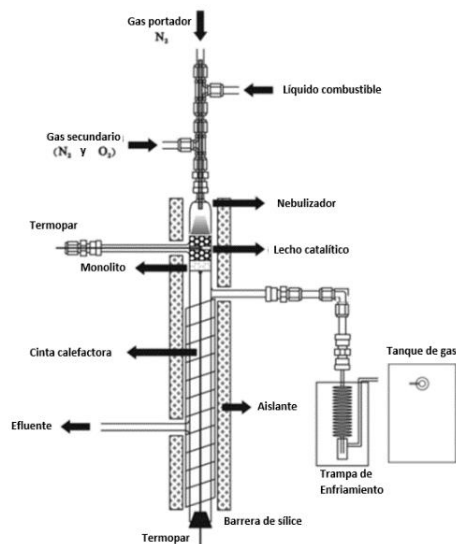


Figura 5 Reactor catalítico¹²

Regresando a los aspectos sustentables, se ha demostrado la factibilidad de la reacción de oxidación parcial del glicerol en solución acuosa usando el crudo de glicerol. Skrzyńska et. al.⁹ encontraron que en dichas condiciones se alcanza una conversión de hasta el 36.7% en un medio catalítico de Pt soportado en alúmina. Sin embargo, en dicho estudio se utilizaron bajas temperaturas (60°C – 100°C), por lo que se obtuvieron productos de una oxidación como ácido oxálico, ácido fórmico, ácido glicólico y ácido glicérico.

Como se puede observar en las condiciones de operación óptimas, la energía requerida es muy alta, por lo que es necesario encontrar nuevos medios para eficientar energéticamente la producción de hidrógeno por este medio. Una alternativa muy viable para llevar a cabo la oxidación parcial es el uso de un medio foto-catalítico.

2.2. Foto-Catálisis

La foto-química se encarga del estudio de las reacciones que se llevan a cabo mediante la irradiación de fotones a una determinada longitud mediante una fuente de emisión, de tal manera que se genere un intercambio electrónico entre el sustrato (especie química reactiva) y un foto-catalizador (Normalmente un material semiconductor).



Una de las reacciones mayormente investigadas en el campo de la foto-catálisis para la producción de hidrógeno, y a su vez pionera en dicho campo, es la reacción de la ruptura foto-catalítica del agua⁸:



Sin embargo, a pesar de que la reacción es ecológica y económicamente viable, en la actualidad se buscan nuevas alternativas para el aprovechamiento de los subproductos de diversos procesos. En este caso el glicerol cumple con dicho requisito, por lo que el estudio y la búsqueda de una reacción foto-química aplicable a nivel industrial a partir del glicerol es de suma importancia.

2.2.1. Foto-Catalizadores

A grandes rasgos un foto-catalizador es una sustancia (normalmente un semiconductor) que acelera la velocidad de una reacción foto-inducida interactuando con el sustrato para la generación de los productos.²²

Se le llama foto-sensibilizador al sustrato que absorbe radiación electromagnética y subsecuentemente inicia un proceso foto-químico o foto-físico en otro sistema (en este caso el glicerol), recuperándose por completo al sustrato. Cuando ocurre una alteración química en el foto-sensibilizador éste tiende a equivaler a un foto-catalizador.²²

En foto-catálisis, las características de mayor relevancia que ostenta un semiconductor es que posea su banda de valencia llena y una banda de conducción vacía³. Estos fenómenos están íntimamente relacionados con el modelo de enlace de electrones y espacios vacíos (holes)²³. Dicho modelo menciona que a una temperatura de cero absoluto no existen electrones libres que conduzcan corriente eléctrica, sin embargo, a cualquier otra temperatura, la energía térmica generará una pequeña fracción de electrones covalentes que se desprenderán de la banda de valencia, llegando a ser “electrones de conducción” y, por lo tanto, portadores de carga eléctrica.

Es imperante la necesidad de encontrar nuevos y mejores foto-catalizadores que se encuentren dentro de un rango aceptable para el aprovechamiento de las longitudes de onda que rigen el espectro solar, ya que, en su mayoría, los foto-catalizadores utilizados en la actualidad son funcionales en la región UV, la cual abarca cerca de un ca.4% del espectro solar, mientras que la luz visible abarca cerca de un ca.46%.²⁴

Existen diversas dificultades al momento de encontrar un foto-catalizador adecuado para un medio de reacción, las principales son:^{25 26}

- Potenciales adecuados del borde de banda energética (Band-edge energy – “BEE”)
- Energía de la brecha de banda (band-gap energy - E_g) menor a 3 eV
- Estabilidad en la reacción foto-catalítica
- Alta actividad catalítica.
- Foto-estable y reusable
- Químicamente y biológicamente inerte
- Costo (que sea barato)

Los óxidos metálicos son semiconductores que son estables bajo la acción lumínica, los cuales consisten en una banda de valencia localizada mayor o igual a +3V, con mayor contribución de los orbitales $2p$ de los átomos de oxígeno. Para que un material semiconductor tienda a absorber radiación ultravioleta, y por lo tanto, dejándolo con un pequeño porcentaje del espectro visible, debe tener localizado el valor inferior de la banda de conducción en un potencial más negativo que el potencial de reducción del hidrógeno, correspondiente a $E^{\circ}=0$ V vs NHE “electrodo normal del hidrógeno” a $\text{pH}=0$, provocando que la brecha de banda del material sea más grande que 3 eV ³.

Las Figura 6 y Figura 7 muestran las diferentes posiciones de banda para diversos óxidos metálicos y otros semiconductores a diferentes pH de solución.^{3 26}

Normalmente suele utilizarse una sustancia (hole scavenger) en el medio de reacción que pueda inhibir, desactivar o remover las impurezas, de tal manera que se prevengan los subproductos no deseados. Esta sustancia reacciona rápidamente e irreversiblemente con los huecos (holes) foto-generados incrementando el tiempo de vida de los electrones de la banda de conducción.⁸ También puede considerarse el proceso inverso, donde el “hole scavenger” reacciona con los electrones generados para alargar el tiempo de vida de los espacios foto-generados (holes).

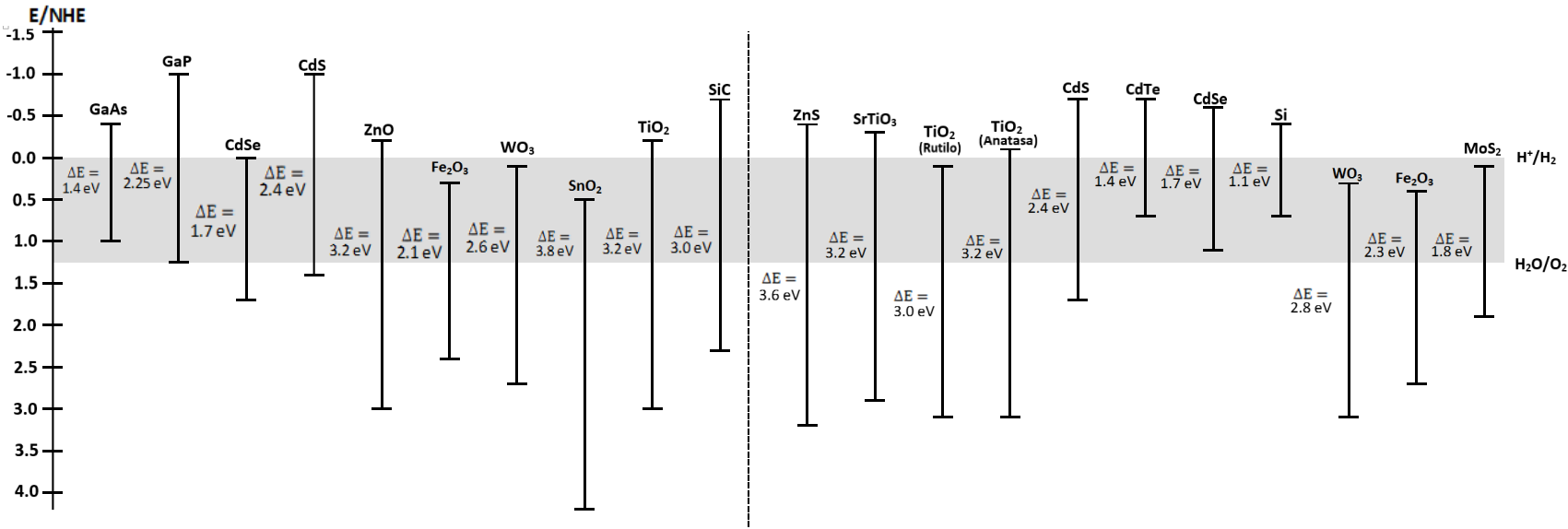


Figura 6 Posiciones de bandas de diversos semiconductores y sus correspondientes energías de banda (band gap). La primera parte corresponde a soluciones acuosas a pH=1³, mientras que la segunda a un pH=0²⁶.

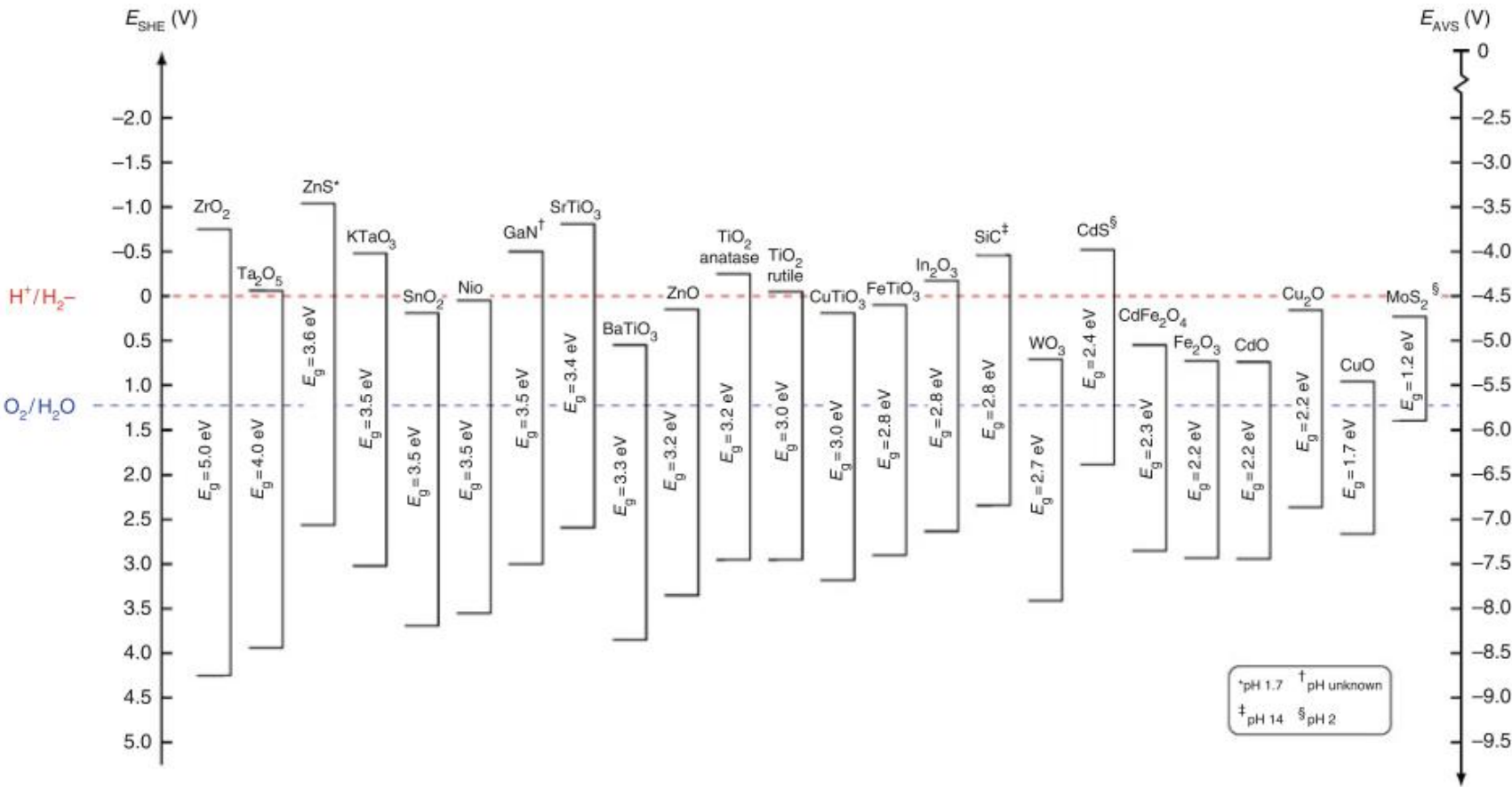


Figura 7 Bandas de valencia para diversos semiconductores a diferentes pH.²⁷

2.2.2. Proceso Foto-catalítico

Los procesos foto-catalíticos se pueden dividir en dos diferentes tipos, dependiendo la fase en la que se encuentre el foto-catalizador: heterogénea y homogénea.

Dependiendo en donde ocurra la foto-excitación inicial sobre el foto-catalizador, se pueden llevar a cabo dos procesos distintos ²⁸:

- Foto-reacción catalizada: aquella que ocurre en una molécula adsorbida y tiende a interactuar con el “estado basal” del substrato catalítico.
- Foto-reacción sensibilizada: Ocurre cuando la foto-excitación inicial se lleva a cabo en el substrato catalítico y dicho catalizador transfiere un electrón o energía hacia el “estado basal” de la molécula.

En este tipo de reacciones ocurren diversos fenómenos electrónicos tanto en el substrato como en la molécula que se desea transformar. Por ejemplo, mediante el análisis de cambios de “población” electrónica en los orbitales moleculares, se pueden observar, en el siguiente esquema, las diferentes interacciones entre un centro reactivo en el estado excitado y otro centro reactivo en el estado basal para los procesos de transferencia electrónica y transferencia energética.

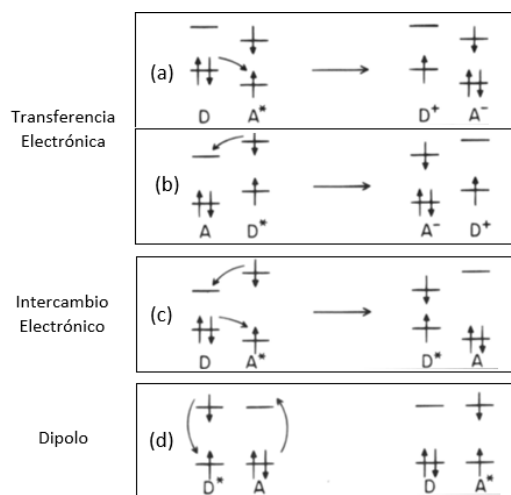


Figura 8 Representación de la transferencia electrónica y transferencia energética.²⁸

La transferencia electrónica, o también considerada como reacción de un solo electrón, un solo electrón actúa en todo el proceso transfiriéndose desde un orbital ocupado del reductor (D) hasta el orbital desocupado del oxidante (A) (a), por otro lado, en la misma molécula oxidante (D) podría resultar la excitación inicial (D*) transfiriendo dicho electrón a la molécula reductora (b). En ambos casos se generan especies iónicas, en la que se superpone solo un orbital.

La transferencia energética puede generarse mediante un intercambio electrónico o por el acoplamiento resonante Dipolo-Dipolo. En el primer caso, dos electrones independientes, uno por parte de la molécula oxidante y otro del reductor en estado basal, se transfieren entre los orbitales, generando una doble sobre-posición de orbitales entre los centros activos (c). Por último está el

acoplamiento resonante Dipolo-Dipolo, en el que ambos centros activos intercambian electrones entre sí mismo, pasando del estado basal al estado excitado y viceversa (d).

Estos procesos de “excitación” y “acoplamiento basal o des-excitación” pueden representarse en un diagrama de nivel energético molecular dependiendo de su intensidad.

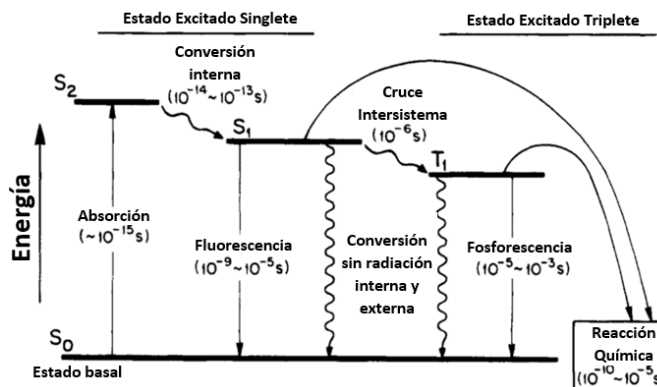


Figura 9 Representación de los procesos de excitación y acoplamiento basal.²⁸

En este caso S_0 representa el nivel de energía del singlete (estado electrónico en el que número del spin cuántico es cero) en el estado basal de una molécula a temperatura ambiente en solución. S_2 , S_1 y T_1 representan los estados vibracionales basales para los tres estados electrónicos excitados para la condición del triplete de la molécula. El diagrama representa los diferentes estados energéticos desde el momento en que se absorbe el fotón y conforme se disipa la energía debida a la relajación vibracional, en la cual la energía de excitación vibracional se pierde a partir de la transferencia energética al ambiente, ocasionado por las diversas colisiones en el sistema de dicho estado excitado²², hasta alcanzar la reacción foto-química, cuyo proceso de relajación ocurre entre los 10^{-12} y los 10^{-9} s²⁸.

Los fenómenos anteriores, con apoyo en el modelo de enlace de electrones y espacios vacíos, pueden explicar, en menor medida, el comportamiento de las reacciones foto-catalíticas. De estas aseveraciones surge lo que es el modelo de banda energética. Dicho modelo está íntimamente ligado con el principio de exclusión de Pauli, ya que, al establecer que ningún átomo puede tener dos electrones con el mismo conjunto de números cuánticos (n , m_l , l , m_s) (Figura (a)), estos niveles tienden a llenarse desde el de menor energía hasta el de mayor energía (la cual se encontrará vacía), por lo tanto, podemos dividir las secciones electrónicas energéticas de un átomo en dos partes (Figura (b)), una totalmente llena, la cual contiene en su parte más exterior o más energética a la banda de valencia, y la segunda, totalmente vacía, con su componente inferior como la banda de conducción.

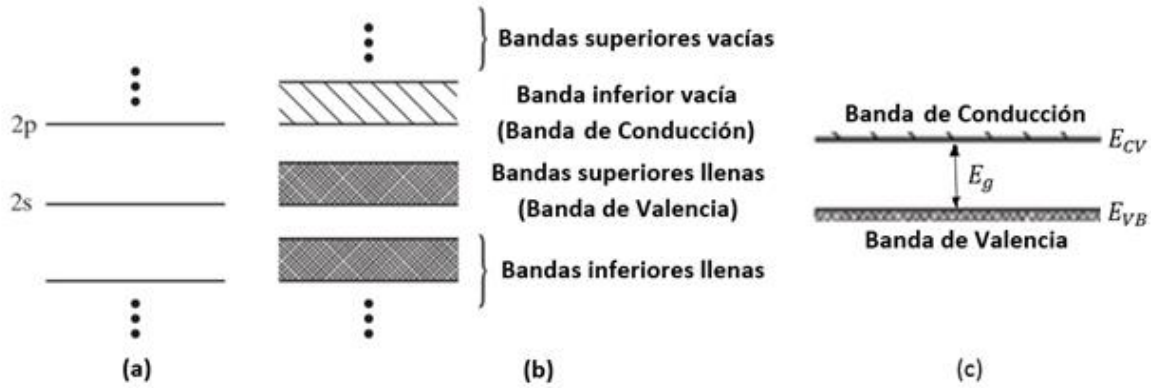


Figura 10 (a) Estados de energía discretos, (b) Bandas energéticas y (c) Diagrama de banda energético.²³

El ancho de banda puede calcularse mediante la expresión:

$$hv = h \frac{c}{\lambda} \quad (31)$$

Donde hv es el ancho de banda expresado en (eV), h es la constante de plank (6.63×10^{-34} Js), c es la constante de la velocidad de la luz (3×10^8 m/s) y λ es la longitud de onda en (nm).

Cabe destacar que en las reacciones foto-catalíticas los donadores y aceptores pueden expresarse mediante el modelo de banda energética. En este modelo se expresa el nivel energético del donador (E_d) y el nivel energético del aceptor (E_a). Para ello, el donador le toma cierta energía de ionización liberar el electrón extra del átomo hacia el electrón de conducción, por lo tanto, el electrón donador, antes de ser liberado, debe ocupar un estado previo por debajo de la energía de la banda de conducción²³. Por lo tanto las energías de ionización se pueden expresar como:

Energía de ionización del donador:

$$E_{id} = E_{VC} - E_d \quad (32)$$

Energía de ionización del aceptor:

$$E_{ia} = E_a - E_{VB} \quad (33)$$

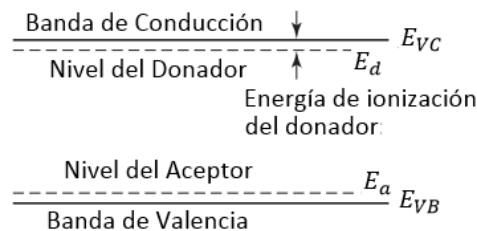


Figura 11 Niveles de energía de donadores y aceptores.²³

Cuando se hace incidir radiación electromagnética sobre un semiconductor con igual o mayor energía que la de la brecha de banda, E_g , en este preciso momento se promueve la transferencia electrónica desde la banda de valencia, VB, hacia la banda de conducción, CB, dejando un espacio vacío (hole).

Tanto el “hueco” como el electrón generado (el par “hueco-electrón”) tienen la capacidad de desplazarse libremente por toda la configuración de la banda de valencia y la banda de conducción correspondiente del semiconductor ²⁶. Las reacciones llevadas a cabo mediante foto-catálisis se pueden decir que son reacciones de óxido-reducción parciales. Parciales por que el intercambio electrónico se lleva a cabo entre el catalizador y los reactivos (y no sólo entre reactivos), en donde los espacios vacíos (holes) generados en la banda de valencia (h_{VB}^+) son fuertemente oxidantes, mientras que los electrones transportados a la banda de conducción (e_{CB}^-) son altamente reductores ³.

Termodinámicamente hablando, para que una reacción foto-catalítica se lleve a cabo, la energía mínima del fotón requerida es la diferencia entre las energías de la parte superior de la banda de valencia y la parte inferior de la banda de conducción. Por lo tanto, para que este tipo de reacciones se lleve a cabo, el valor inferior de la banda de conducción debe estar localizado en un potencial más negativo que el potencial de reducción de las especies químicas que serán reducidas, mientras que el valor superior de la banda de valencia debe ser más positivo que el potencial de oxidación de las especies químicas que serán oxidadas. De hecho, la brecha de banda o banda energética, es una medida de la fuerza del enlace químico ³.

En general el proceso de foto-oxidación catalítica puede ser considerado como un proceso de “cuatro fases”, siendo la cuarta fase la fase electrónica provista por la fuente de irradiación UV, mientras que las otras tres fases se refieren a: la fase líquida (solución), sólida (catalizador) y la fase gaseosa correspondiente al oxidante (oxígeno).

La foto-excitación de una partícula catalítica conlleva diferentes efectos posteriores a la transferencia electrónica, desde la banda de valencia a la banda de conducción, para poder llevar a cabo la reacción foto-catalítica ²⁸. Estos efectos se mencionan a continuación:

- Procesos de recombinación. Estos procesos pueden llevarse en la superficie de la partícula catalítica (trayectoria A) o en un elemento de volumen de dicha partícula (trayectoria B). La recombinación sucede cuando los electrones ubicados en la banda de conducción se transfieren a la banda de valencia por una pérdida energética. Esta pérdida energética se expresa en forma de calor ^{22 26}.



- Procesos de oxidación y reducción: El proceso de reducción ocurre cuando una especie oxidante recibe el electrón excitado de la superficie catalítica (trayectoria C), mientras que el proceso de oxidación se presenta cuando un “espacio vacío o hole” migra a la superficie y, por lo tanto, el electrón del reductor se “combina” con el espacio vacío de la superficie (trayectoria D).

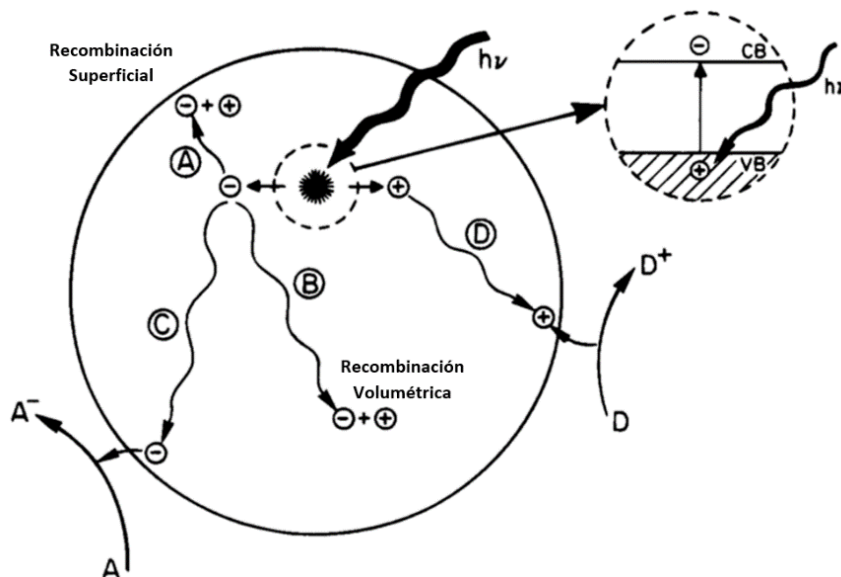
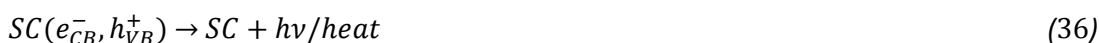


Figura 12 Foto-excitación en una partícula catalítica. ²⁸

La concentración de estos pares “electrón-hueco” sobre la partícula catalítica dependen de la luz incidente y las características electrónicas del material y es altamente deseable que se prevengan los procesos de recombinación. ²⁶

En general, la conversión de luz o radiación electromagnética es energía química, depende del proceso de foto-sensibilización de un semiconductor, el cual ocurre cuando un cambio foto-químico o proceso foto-físico sucede en una molécula como resultado de la absorción inicial de radiación por otra entidad molecular llamada foto-sensibilizador (o foto-catalizador) ²². Por lo tanto, este sistema tiene la capacidad de sensibilizar dos reacciones redox heterogéneas de manera simultánea. En la siguiente secuencia se muestra el proceso foto-reactivo usual llevado a cabo por un semiconductor (SC), un agente oxidante (A) y un reductor (D). ^{3 29}



La ecuación anterior se puede desglosar de la siguiente manera:



El primer paso del proceso foto-catalítico es la formación de los portadores de carga generados por la incidencia de radiación electromagnética ($h\nu$), cuya energía debe ser igual o mayor a la correspondiente banda energética del semiconductor, de tal manera que se genera un substrato con estados excitados (e_{CB}^-, h_{VB}^+) altamente reactivos. Posteriormente, las cargas generadas migran a la superficie para recombinarse, aceptar o donar electrones

2.2.3. Eficiencia del Proceso Foto-catalítico

La eficiencia del proceso foto-catalítico depende de diversos factores controlables como:

- Las características de la luz absorbida del sistema

Los procesos de transferencia electrónica son más eficientes cuando se han pre-adsorbido las especies en la superficie de la partícula catalítica²⁸. Sin embargo, la manera en la que se mide la eficiencia del proceso foto-catalítico es mediante el “rendimiento cuántico” (QY), el cual se define como el número de eventos que ocurren por fotón absorbido en un sistema a una longitud de onda específica.

$$\Phi = \frac{\text{Número de eventos}}{\text{Número de fotones absorbidos}} \quad (40)$$

Para una reacción foto-química se expresa mediante:

$$\Phi = \frac{\text{Cantidad de reactivo consumido o producto formado}}{\text{Número de fotones absorbidos}} \quad (41)$$

Si se considera la expresión en forma de velocidades, se representa como:

$$\Phi = \frac{N_{comp} (mol/m^3s)}{N_{fotón} (mol/m^3s)} \quad (42)$$

El valor del rendimiento cuántico considera todos los efectos considerados bajo la excitación de una partícula catalítica, tales como, los procesos de recombinación, oxidación y reducción²⁸. Se representa mediante:

$$\Phi \propto \frac{K_{CT}}{K_{CT}+K_R} \quad (43)$$

Donde K_{CT} representa la velocidad de los procesos de transferencia de carga, y K_R la velocidad de recombinación del par “electron-hole”, tanto volumétrico como superficial. Se puede observar que para un proceso “ideal”, es decir, sin recombinación, el valor del rendimiento cuántico es igual a 1. Tanto el número de electrones (n_s) que reaccionaron, como el número de fotones (p_s) absorbidos deben medirse al mismo tiempo, y en las mismas condiciones.

Sin embargo, la eficiencia cuántica tiende a ser ineficiente, debido a que no se considera el hecho de que la partícula catalítica es semi-porosa o en dado caso porosa, por lo que la incidencia de la radiación sobre dicha superficie se vuelve irregular y por lo tanto no uniforme para la activación de los sitios activos. Para un proceso en el que se considera una superficie irradiada uniformemente, se puede expresar como:

$$d(\text{rate}) = \Phi_\lambda \rho(S) dS \quad (44)$$

Por lo que la velocidad de reacción total se expresa como:

$$\mathcal{R} = \text{Rate} = \int_S \Phi_\lambda \rho(S) dS \quad (45)$$

Donde Φ_λ es el rendimiento cuántico real a una longitud de onda λ sobre el elemento de superficie irradiado uniformemente independiente del flujo de fotones, $\rho(S)$ es la radiación incidente sobre una unidad de superficie, y dS es el elemento unitario de superficie. Por lo que el rendimiento cuántico se determina mediante: ²²

$$\Phi = \frac{\int_S \Phi_\lambda \rho(S) dS}{\int_S \rho(S) dS} \quad (46)$$

Si en el medio catalítico se llegan a formar muchos sub-productos, el rendimiento cuántico suele medirse en función de una especie en específico ²⁸.

Sin embargo, la eficiencia del proceso se puede expresar mediante:

$$\xi = \frac{R^V}{R_{ph}^V} \quad (47)$$

Donde R^V es igual a la tasa volumétrica de desaparición correspondiente a un reactivo dado, mientras que R_{ph}^V es la tasa volumétrica de fotones absorbidos por el catalizador. A esta expresión también se le conoce como eficiencia fotónica ³⁰.

2.2.4. Cinética de las reacciones foto-catalíticas (Variables de reacción)

Se sabe que en las reacciones foto-químicas con procesos oxidativos, la cinética de la reacción suele seguir un mecanismo tipo Langmuir-Hinshelwood, la cual a su vez es dividido en dos categorías, dependiendo del proceso de adsorción, estas categorías son: la competitiva y no competitiva ²⁶. En el primer caso, el modelo describe que, tanto el oxígeno como el compuesto orgánico son adsorbidos en el mismo sitio activo del catalizador, mientras que en el segundo caso ambos compuestos son adsorbidos separadamente en diferentes sitios activos (prefiriéndose este último en la utilización de TiO_2). Sin embargo hasta la fecha no se tiene muy en claro toda la cinética de la reacción, ya que los mecanismos difieren mucho con los parámetros cinéticos.

Los parámetros cinéticos que describen por completo a un sistema de foto-catalítico son:²⁶

- Concentración inicial de los compuestos orgánicos: la cual puede ocasionar un comportamiento de saturación en el medio reactivo y, por lo tanto, el intercambio electrónico y la generación de pares electrón-hueco disminuye.
- Dosificación o masa del catalizador: Se considera un rango óptimo, para diversos sistemas foto-catalíticos, así como foto-reactores, de 0.15 a 8 g de catalizador/L de solución o medio reactivo. Sin embargo Chen et. al. ³¹ propusieron una ecuación que considera la influencia de la dosis del catalizador en la velocidad de degradación foto-catalítica:

$$r_i = K[1 - \exp(-\varepsilon\beta C_{cat}H)] \quad (48)$$

Donde

$$K = \frac{k_1 A f(C_i) I_0^\beta}{\varepsilon \beta} \quad (49)$$

A = Área iluminada de la ventana del reactor

C_{cat} = Concentración del catalizador

ε = Coeficiente de absorción de la luz del catalizador en suspensión

k_1 = Constante de proporcionalidad

β = Parámetro cinético

- Oxígeno disuelto: El óptimo para prevenir el acumulamiento y saturación de electrones en la superficie catalítica.
- Intensidad luminosa: Para controlar los procesos de recombinación y generación de pares electrón-hueco.
- Tiempo de irradiación: Mejora en la conversión de la reacción.
- Temperatura de la reacción. Refleja la dependencia de la velocidad de degradación debida a la energía de activación. Cabe mencionar que la mayoría de las reacciones foto-catalíticas se llevan a cabo a temperatura ambiente.
- Presión del medio reactivo: impacto en la conversión y eficiencia de la reacción.
- pH de la solución: Impacto en la banda energética del semiconductor, llegando a inhibir la reacción.
- Estructura cristalina del catalizador: Impacto en los sitios activos del catalizador y diferentes bandas energéticas para la misma molécula con diferente estructura.
- Tamaño de partícula: Efectos en la transferencia de masa entre la partícula catalítica y la molécula orgánica.

2.2.5. Fuentes de Radiación en Foto-Catálisis

Se sabe que diferentes tipos de arreglos físicos de las lámparas, sus horas de uso, su forma y el uso de distintas fuentes de radiación pueden generar diversas longitudes de ondas, tales como lámparas Xenón, mercurio, sodio, gases raros (neón, argón), etc. dichas lámparas generan resultados distintos en las mismas condiciones de reacción. Esto resulta ser lógico debido a las características intrínsecas de las vibraciones moleculares de los compuestos que las componen, su tiempo de vida, su configuración. La lámpara utilizada para la foto-oxidación catalítica del glicerol corresponde a una longitud de onda del ultravioleta cercano 254 nm (dicho rango se encuentra entre los 200 y 400 nm).

Debido a las características mencionadas del foto-catalizador de óxido de titanio, éste óxido en su fase de anatasa posee un band gap de 3.2eV y, por lo tanto, puede participar en las reacciones foto-catalíticas en la región del ultravioleta cercano, 388 nm, más específicamente en la región UVA de 315 a 400 nm.³²

2.2.6. Co-Catalizadores

Cuando un metal noble es cargado sobre la superficie de una partícula catalítica, los electrones foto-generados migran desde la partícula catalítica base hacia el metal noble co-catalizador, debido a que el nivel Fermi de energía del metal noble siempre es menor que el semiconductor del foto-catalizador, por lo tanto, se logran retener los electrones fotogenerados de tal manera que los reactantes interactúen con dicho medio, se oxiden, y se produzcan intermediarios que formen parte para la generación de productos.

Algunos metales nobles co-catalizadores que han sido utilizados con gran eficacia son: el platino (Pt), oro (Au), Rutenio (Ru), Paladio (Pd), plata (Ag) y Rodio (Rh)²⁴.

Las características físicas de un foto-catalizador afectan en gran medida tanto a la separación de carga, como la transferencia de electrones foto-generados. Estas características son principalmente la cristalinidad (forma y estructura de la partícula catalítica) y la morfología (propiedades superficiales como: el tamaño de la partícula, área superficial, estructura superficial y sitios de reacción activos)²⁴

2.3. Foto-oxidación

La foto-oxidación es una reacción promovida por la pérdida de uno o más electrones de una especie química, como resultado de la foto-excitación electrónica por ondas electromagnéticas. Dicha especie, foto-inducida, reacciona con una especie oxigenada ($\cdot OH$, $O_2^- \cdot$, $HOO \cdot$, H_2O_2), bajo la influencia de la luz, de tal manera que se generen nuevos productos oxigenados ($C_xH_yO_z$, CO_2 , CO , etc.).²²

2.3.1. Foto-Oxidación del Glicerol

La foto-oxidación de glicerol o foto-oxidación catalítica del glicerol es la conversión del glicerol mediante la irradiación electromagnética, de tal manera que el catalizador sea excitado y, al mismo tiempo, se genere un "hueco", para que pueda promover la ruptura oxidativa del glicerol.^{8 33 34 35 36 37} Este hecho tiene grandes implicaciones, ya que dicho proceso oxidativo se eficienta de manera energética al evitar el uso de condiciones de reacción muy severas (1000-1100K).²⁰ De hecho existen estudios que demuestran la factibilidad de este medio catalítico en condiciones foto-reactivas para la obtención de hidrógeno mediante el crudo de glicerol³⁵.

El mecanismo propuesto por Rossetti³⁷ para reacciones foto-catalizadas de alcoholes en Pt/TiO₂ puede ayudar a comprender como se llevan a cabo dichas reacciones extrapolándolas al triol (glicerol). A continuación se muestra el mecanismo propuesto:

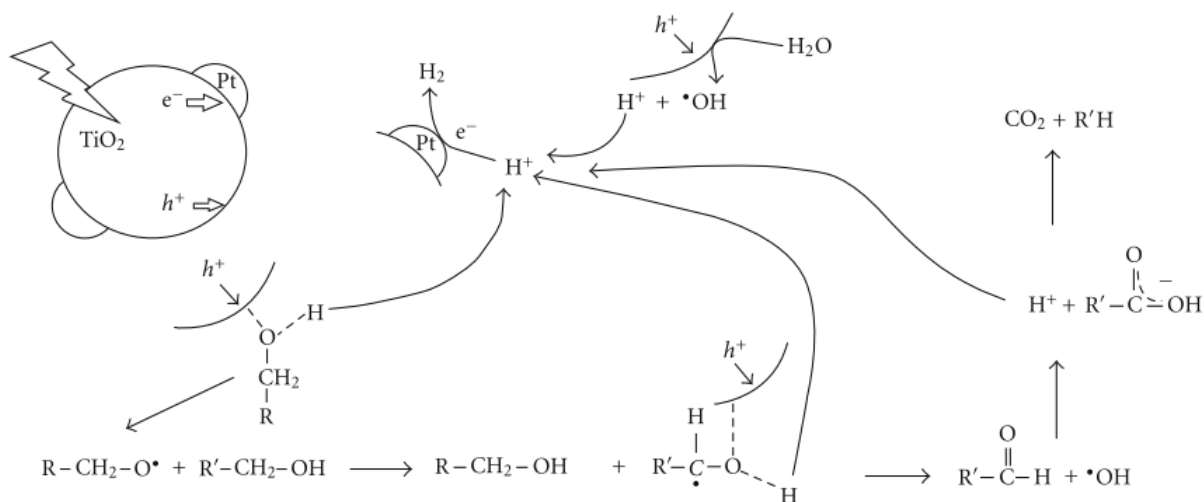


Figura 13 Mecanismo del proceso foto-catalítico de alcoholes.³⁷

A pesar de que el mecanismo propuesto es útil para seguir la trayectoria del proceso de foto-catalítico de un alcohol, se tendrían que tomar diversas consideraciones en base a la influencia del oxígeno en la trayectoria oxidativa del glicerol.

Kondarides et. al.³⁸ propusieron un proceso foto-catalítico que resume los pasos esenciales de la foto-reacción de una especie orgánica (C_xH_yO_z), y por lo tanto, aplicable al glicerol.

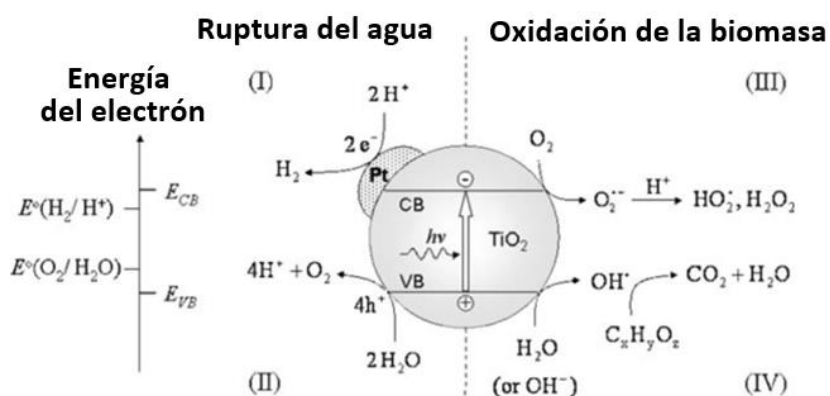


Figura 14 Ruptura foto-oxidativa del agua y biomasa³⁸

El proceso inicia cuando los espacios vacíos (holes) foto-generados actúan directa o indirectamente para la generación de radicales hidroxilo (•OH), y liderando a su vez la formación de CO₂ y H₂O (IV).

En el caso del oxígeno, éste se consume mediante su quimisorción sobre la partícula catalítica aprovechando los electrones foto-generados (III). Enfocándose en el esquema de los alcoholes, ver *Figura 13*, puede observarse que el potencial oxidativo de los espacios vacíos (holes) genera el desprendimiento de un protón (H^+), el cual influye directamente para la generación de hidrógeno (I) y la reducción del oxígeno (II). Kondarides,⁸ Augugliaro,³³ Kampus,³⁴ y Li³⁶, han reportado el proceso de foto-oxidación del glicerol en medio acuoso, obteniendo mayores velocidades y rendimientos para la generación de hidrógeno y productos de valor económico en comparación de un medio en el que solamente se use agua, este hecho es debido a que la reacción irreversible del glicerol con los huecos (holes) foto-generados así como el oxígeno resultante por la ruptura del agua así como la supresión del efecto recombinante y la irreversibilidad del hidrógeno y los subproductos generados, han ocasionado que este tipo de reacciones sean preferibles, al mismo tiempo que la ruptura del agua incrementa la velocidad de generación de H_2 .

Hasta el momento no existen estudios que se enfoquen totalmente en el uso de reacciones de foto-oxidación catalizada de glicerol al 100%, y esto se debe a que concentraciones altas en un medio fotocatalítico ocasionan que el catalizador se sature y por lo tanto la generación de pares electrón-Hueco disminuya.

Debido a que el glicerol, al ser un subproducto del biodiesel, este tiende a tener diversas impurezas como alcoholes, iones potasio o sodio así como ésteres de ácidos grasos, por lo que se simulan condiciones de reacción que podrían utilizarse de manera más directa en la vida real, sin procesos de separación exhaustivos. De hecho Skaf et. al.³⁹ encontraron que la velocidad de reacción para la generación de hidrogeno debida a soluciones de glicerol era 2.5 veces mayor que la resultante en glicerol crudo (como sub-producto directo del biodiesel) en presencia de un catalizador de Pt/TiO₂, y 4 veces mayor en CuO/TiO₂.

En la actualidad normalmente se llevan a cabo las reacciones de oxidación en fase acuosa, y se ha deducido que la cantidad de hidrógeno producido en ciertas condiciones tiende a ser directamente proporcional al porcentaje de glicerol agregado a la solución.³⁴ Bajo este hecho sería interesante observar el fenómeno contrario, en donde el glicerol actuara como solvente, mientras que el agua actuara como soluto, de tal manera que el agua, mediante su ruptura foto-catalítica, fomentara la generación de protones y a su vez se favoreciera el uso de una mayor cantidad de glicerol.

2.3.2. Sub-Producto de la Foto-Oxidación del Glicerol

Los subproductos generados de la foto-oxidación del glicerol normalmente difieren de aquellos procesos llevados a cabo de manera térmica, cuya ruta de reacción sólo coincide en la formación del Gliceraldehído, Glicolaldehído y ácido acético. Ver *Figura 3 Proceso de Oxidación y foto-oxidación de glicerol.*^{7 8}

Ya que el monóxido de carbono es un producto de la oxidación parcial, ya sea por medios fotocatalíticos o térmicos, es importante destacar que dicha molécula debe ser separada del hidrógeno de manera óptima, ya que las celdas de combustión tienden a envenenarse en los electrodos de Pt.²⁰

2.3.3. Catalizadores para la Foto-Oxidación del Glicerol

En general se suelen usar una gran variedad de elementos útiles para la generación de foto-catalizadores, desde semiconductores hasta metales nobles dopados con elementos específicos según requiera el producto de la reacción y las características del foto-catalizador.

Clasificación de elementos en la tabla periódica:

- Foto-catalizadores:** Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Se, Br, Kr
- Principales co-catalizadores:** Fe, Ni, Pd, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Te, I, Xe
- No metales:** N, O, F, S, Cl, Ar

1	H																		He																																
2	Li	Be										B	C	N	O	F			Ne																																
3	Na	Mg										Al	Si	P	S	Cl			Ar																																
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br		Kr																																
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I		Xe																																
6	Cs	Ba	*	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At		Rn																																
7	Fr	Ra	**	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Uut	Fl	Uup	Lv	Uus		Uuo																																
			<table border="1"> <tr> <td>* Lantánidos</td> <td>La</td> <td>Ce</td> <td>Pr</td> <td>Nd</td> <td>Pm</td> <td>Sm</td> <td>Eu</td> <td>Gd</td> <td>Tb</td> <td>Dy</td> <td>Ho</td> <td>Er</td> <td>Tm</td> <td>Yb</td> <td>Lu</td> </tr> <tr> <td>** Actínidos</td> <td>Ac</td> <td>Th</td> <td>Pa</td> <td>U</td> <td>Np</td> <td>Pu</td> <td>Am</td> <td>Cm</td> <td>Bk</td> <td>Cf</td> <td>Es</td> <td>Fm</td> <td>Md</td> <td>No</td> <td>Lr</td> </tr> </table>																	* Lantánidos	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	** Actínidos	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr
* Lantánidos	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu																																				
** Actínidos	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr																																				

Figura 15 Elementos para la producción de foto-catalizadores

Kampus et. al.³⁴ propusieron una configuración del foto-catalizador en forma de nanotubo (en vez de nano-partículas) de Pt/TiO₂ dopado con nitrógeno, de tal manera que, las características aunadas al Pt/TiO₂ y el dopaje incrementarían la eficiencia del proceso foto-catalítico (en un 20%), así como la mejora del ancho de banda del foto-catalizador, N-Pt/TiO₂-nanotubo, en un 12%.

2.4. Diseño de reactores

2.4.1. Reactores Foto-Catalíticos

Se han propuesto diferentes arreglos para llevar a cabo la foto-oxidación catalítica del glicerol^{33 40}. A continuación se muestra el arreglo propuesto por Augugliaro et. al.³³:

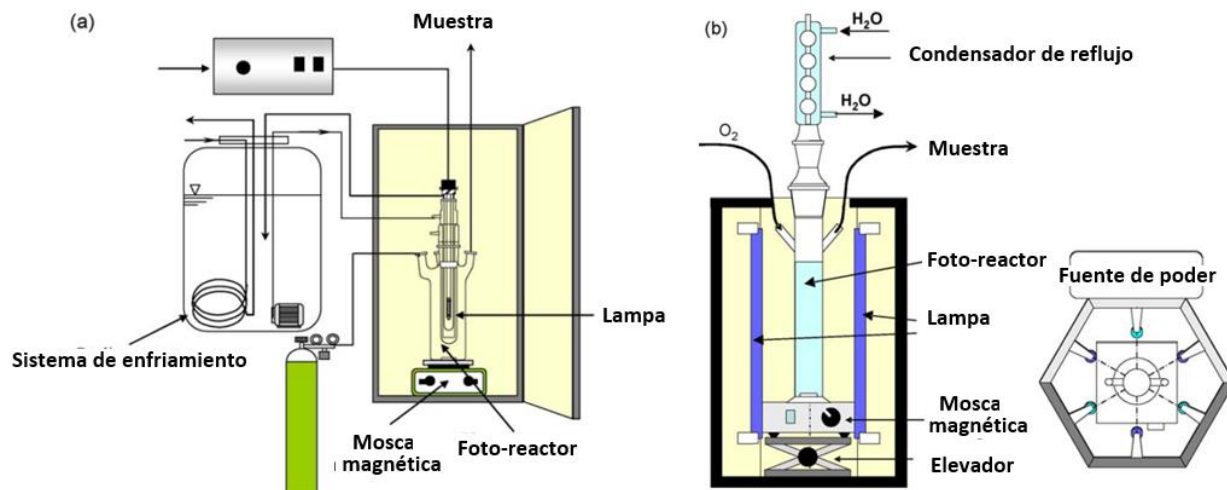


Figura 16 Foto-reactor anular (a) y foto-reactor cilíndrico (b).

2.4.2. Reactores en suspensión (reactores de tres fases)

Cuando una corriente de gas se conecta a un sistema de reacción catalítico en suspensión se forman tres fases, las partículas en suspensión son el catalizador y por lo general tanto el gas como la solución son los reactantes (aunque también pueden contener inertes), a este tipo de reactores se le conoce como reactores en suspensión.

El diseño de reactores en suspensión asume que la fase líquida se encuentra perfectamente mezclada, las partículas catalíticas están uniformemente distribuidas y la fase gaseosa transportada tiene un modelo de flujo tipo tapón.

CAPITULO 3

METODOLOGÍA

“El científico no tiene por objeto un resultado inmediato. Él no espera que sus ideas avanzadas sean fácilmente aceptadas. Su deber es sentar las bases para aquellos que están por venir”

Nikola Tesla



3.1. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

El presente capítulo pretende informar acerca de la metodología utilizada, los reactivos y productos obtenidos, los materiales y equipos utilizados en la presente investigación.

La reacción de foto-oxidación catalítica de glicerol se llevó a cabo en un Reactor Foto-Catalítico Anular con Chaqueta (ReFoCAC), mediante el cual se estudiaron las siguientes variables: la masa del catalizador, flujo de Oxígeno, Temperatura del medio reactivo así como la Concentración inicial glicerol en la solución.

Para alcanzar el objetivo general así como los objetivos específicos, se plantearon las siguientes etapas que se presentan en la figura 17 a manera de diagrama de flujo.

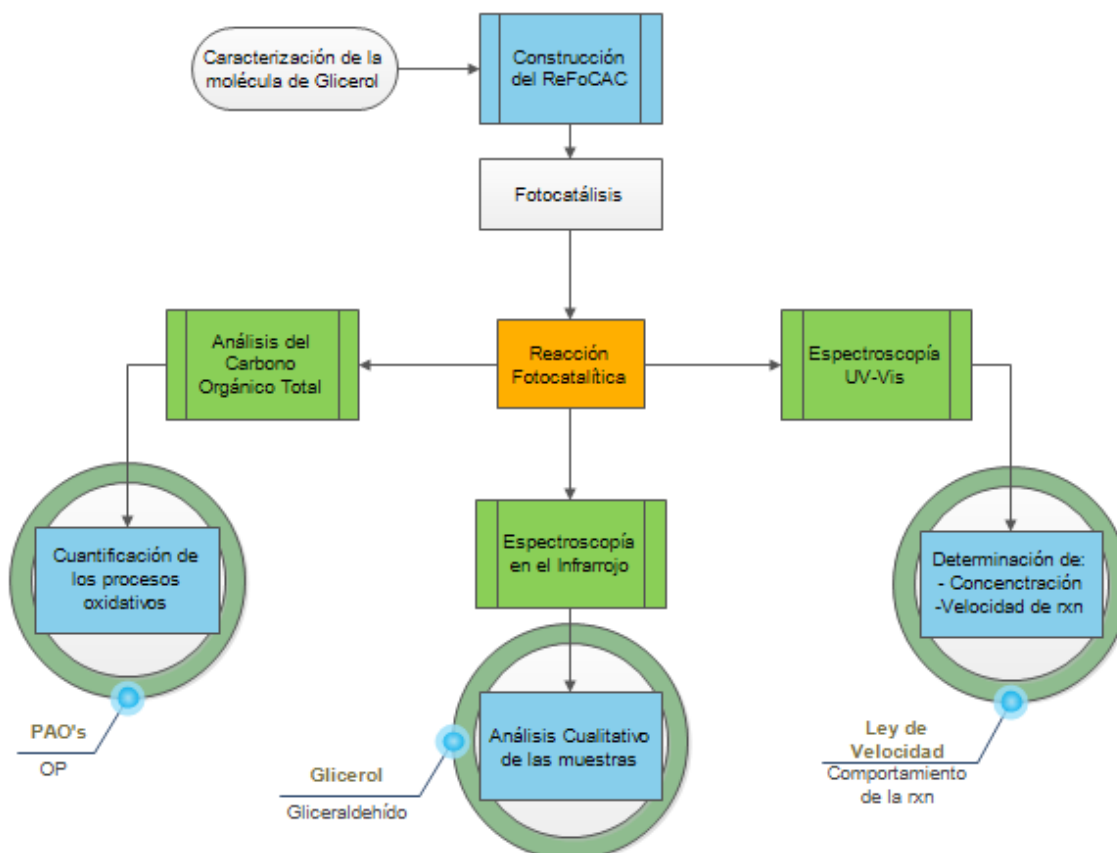


Figura 17. Diagrama de flujo por bloques para la Metodología Experimental

3.1.1. Equipos e instrumentos utilizados

Los instrumentos utilizados para realizar la reacción de foto-oxidación catalítica del glicerol se presentan a continuación:

- Reactor ReFoCAC KMAX
- Reactor ReFoCAC Pyrex
- 2 Soportes Universales
- 2 Parrillas para agitación/calentamiento
 - Marca: Thermo Scientific
 - Modelo: Cimarec
 - Rango de calentamiento: 5-540°C
 - Frecuencia de agitación (stirr): 12 (1200 rpm)
- 2 Agitadores cilíndricos con aspas
- Jeringa para inyección de oxígeno
- Regulador de Flujo de Oxígeno
- 2 Vasos de Precipitados de 10 ml
- 1 Micropipeta de 100 -1000 μL
- 1 Micropipeta de 10 -100 μL

Equipos de laboratorio utilizados

- Potenciómetro
- Espectrofotómetro UV-vis
- Espectrofotómetro Infrarrojo
- Centrifuga

3.2. Foto-oxidación del Glicerol (Sistema experimental)

Para llevar a cabo la reacción de Foto-oxidación catalítica de Glicerol utilizando el catalizador de Dióxido de Titanio (TiO_2) se empleó un Foto-reactor Catalítico Anular con Chaqueta tipo Batch de vidrio Pyrex y con agitación continua.

El reactor fue diseñado con base en una geometría específica para obtener el máximo rendimiento de la reacción en base a la hidrodinámica del sistema. En la Figura 18 se muestra la configuración normal del reactor ReFoCAC utilizada en el laboratorio.

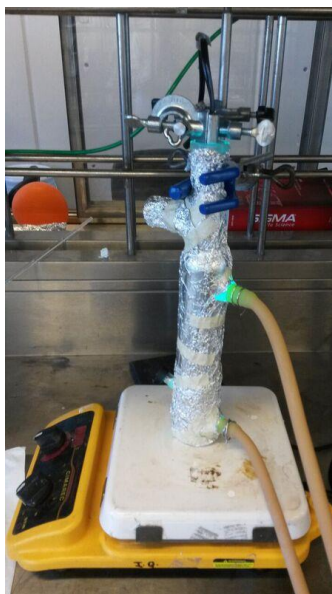


Figura 18. Reactor Foto-catlítico Anular con Chaqueta

El reactor empleado tiene una relación entre altura y ánulo de 20:1 (20 cm a 1 cm de anulo respectivamente), la capacidad máxima permisible del reactor es de 110 ml tomando en cuenta el agitador cilíndrico empleado así como el volumen desplazado por la fuente de radiación UV. En la parte superior cuenta con dos entradas esmeriladas, una vertical y otra horizontal, la primera está dedicada para la lámpara UV y la segunda para un sistema de extracción de gases. La parte inferior del reactor cuenta con una entrada a 45° dedicada para la toma de muestra así como la inyección de gases mediante jeringas conectadas a un tanque de almacenamiento, la geometría de dicha entrada se diseñó en base a la forma del reactor y el catalizador a utilizar (en polvo), de tal manera que el catalizador en polvo no se estancara y por la misma agitación del sistema se desplazara por todo el volumen del reactor.

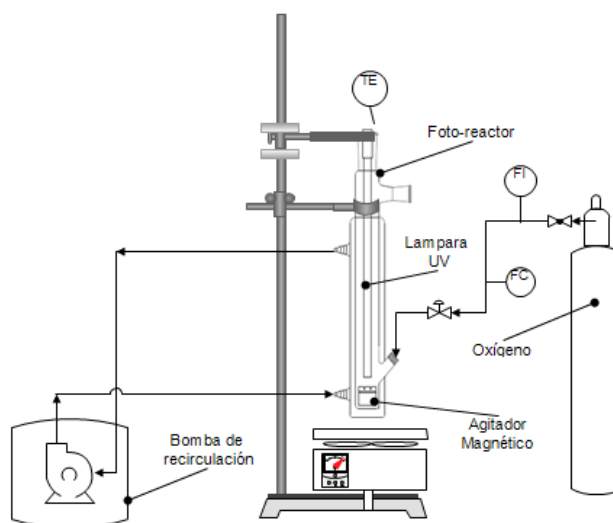


Figura 19. Diagrama de Flujo de Proceso

El Reactor Foto-Catalítico Anular con Chaqueta al estar hecho de vidrio incrementa la versatilidad del uso de sustancias químicas, así como también la transferencia de calor del interior del reactor a la chaqueta. El diseño de la parte inferior del reactor, correspondiente al espacio libre de la chaqueta, se minimizó y se configuró, de tal manera que la separación entre la parrilla de agitación y la pared interior del reactor no afectara a la velocidad de agitación y se lograra un mezclado uniforme.

En el Anexo 4 se presenta el Diagrama de diseño del reactor ReFoCaC (dimensiones).

Las condiciones de reacción se eligieron en base a los objetivos específicos para observar el comportamiento de la reacción de Foto-oxidación catalítica del Glicerol para su correspondiente oxidación selectiva.

Se realizaron experimentos variando las siguientes condiciones:

- Masa de catalizador
- Flujo de Oxígeno
- Temperatura de sistema
- Concentración inicial de glicerol

Como puntos alternos se mantuvo constante la velocidad de agitación, el tiempo de irradiación y el flujo de la chaqueta de enfriamiento utilizando barras de enfriamiento de hielo.

3.2.1. Técnicas analíticas

Las técnicas empleadas para dar seguimiento a la reacción fueron el espectrofotometría UV-Vis (determinación de las concentraciones para el producto de la reacción), determinación de Carbón Orgánico Total (COT) y seguimiento de la acidez de la reacción mediante un potenciómetro.

3.2.1.1. Espectroscopia UV-Vis

Se utilizó la técnica de espectrofotometría UV-vis para la caracterización cuantitativa de las soluciones producto de la reacción. Muchos de los compuestos orgánicos contienen en sus estructuras moleculares regiones que son directamente proporcionales a la absorbancia de radiaciones correspondientes a la región UV o visible de acuerdo a la ley de Lambert-Beer:

$$A = \epsilon dc \quad (50)$$

Donde:

A = Absorbancia a 266 nm

ϵ = Coeficiente de absortividad molar

d = distancia o paso óptico

c = Concentración molar

A continuación se muestran las características técnicas del equipo utilizado:

- Espectrofotómetro UV-Vis
 - Marca: Hach
 - Modelo: DR5000-03
 - Paso óptico: 10 mm
 - Material de las celdas: Cuarzo
 - Ancho de banda Espectral: 2 mm
 - Exactitud de la longitud de onda: ± 1 nm en el rango de longitud de onda 200 a 900 nm
 - Exactitud fotométrica: 5 mAbs de 0.0 a 0.5 Abs
 - Fuente de luz: Tungsteno (VIS) y deuterio (UV)
 - Linealidad fotométrica: < 0.5 % hasta 2 Abs
 - Rango de longitud de onda: 190 - 1100 nm

3.2.1.2. *Carbón Orgánico Total (COT)*

Todo material orgánico, a pesar de poseer en su composición química ciertos átomos que lo caracterizan (ya sea oxígeno, hidrógeno, Nitrógeno, azufre o fósforo) éste se encuentra principalmente conformado por Carbono, el cual funge como soporte estructural y sirve como método no específico para cuantificar los procesos de óxido/reducción. Es un método no específico debido a que sólo cuantifica la cantidad de carbono en la solución y, por lo tanto, no puede identificar qué tipos/clase de moléculas están contenidas en la solución.

- Analizador de Carbono Orgánico Total
 - Marca: Shimadzu
 - Modelo: TOC-L
 - Rango de operación: 4 μ g/L a 30,000mg/L.
 - Rango de detección TOC-L: 5 μ g/L a 10,000mg/L.
 - Capacidad de medición: IC, TC, TOC, NPOC
 - Principio: Descomposición Térmica catalítica a 720°C
 - Reproducibilidad: ± 1.5 % o 4 μ g/L máx.

3.2.1.3. *Espectroscopia en el Infrarrojo*

En general la radiación en el infrarrojo (IR) se refiere a aquella sección del espectro electromagnético entre la región visible y de microondas. En la Figura 20 se presentan los rangos de longitud de onda, así como sus frecuencias de las regiones en las que se presentan los fenómenos electromagnéticos antes mencionados.

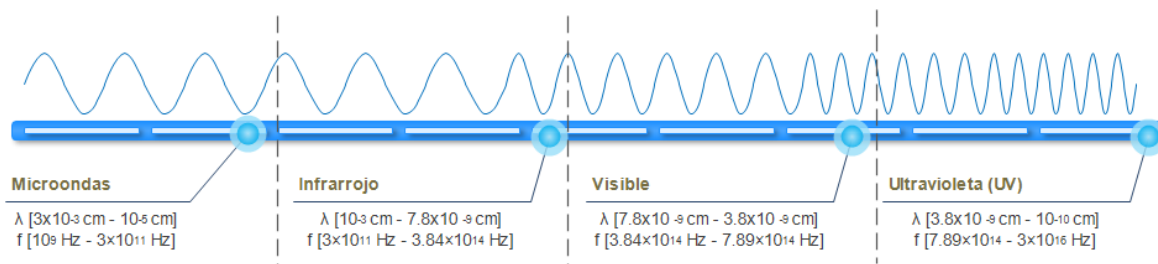


Figura 20. Espectro electromagnético en las regiones de Microondas, Infrarrojo, visible y ultravioleta

Se sabe que la espectroscopia infrarroja, en comparación con la espectroscopia UV-Vis, es una técnica y herramienta instrumental con mayores desviaciones para el análisis cuantitativo de los datos, esto es ocasionado por su baja sensibilidad y mayores desviaciones respecto a la ley de Beer, sin embargo, sí es una técnica de mayor confiabilidad al realizar análisis cualitativos para la identificación de moléculas a partir de las vibraciones moleculares⁴¹.

CAPITULO 4

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

“La inspiración y el juicio estético son importantes en el desarrollo de las teorías científicas, pero la verificación de estas teorías se basa en definitiva en pruebas experimentales e imparciales de sus predicciones”

Steven Weinberg – Premio Nobel de Física 1979



4.1. Foto-oxidación catalítica de glicerol

A partir del análisis mediante la técnica de espectroscopia en el infrarrojo y la identificación de la molécula de gliceraldehído (Ver Anexo 5) se obtuvieron las concentraciones de la reacción mediante los espectros UV de las reacciones así como la curva de calibración para el gliceraldehído (mostrada en el anexo III - Figura 34).

Los compuestos orgánicos pueden ser oxidados, reducidos o mineralizados mediante técnicas foto-catalíticas, por lo tanto, al llevar a cabo transformaciones en la estructura atómica, como las antes mencionadas, es posible medir cuantitativamente la cantidad de carbono existente en la muestra, tanto al inicio como al final de la reacción.

Los procesos de oxidación llevados a cabo mediante una reacción foto-catalítica se realizan preferentemente mediante el uso de oxígeno molecular, a pesar de que la foto-oxidación se puede lograr sin el uso de dicho compuesto, el tiempo en el que se degrada el material orgánico es mucho mayor.

La detección del carbono orgánico total para cada una de las muestras de cada reacción muestra una variación poco pronunciada en cada uno de los estudios de las tendencias de cada variable, lo que significa que el carbono contenido en la muestra perteneciente tanto a la molécula de glicerol como a los productos de reacción no llegan hasta la mineralización, lo cual, para propósitos del presente estudio, es un aspecto deseable.

4.1.1. Efecto de la concentración del catalizador

Se estudió la reacción de foto-oxidación catalítica de glicerol variando la concentración del catalizador en diferentes condiciones. Como se puede observar en la Figura 21 se obtuvo la concentración a diferentes tiempos para la foto-oxidación catalítica de glicerol variando la masa de catalizador de TiO_2 , utilizando 50, 100, 200, 300 y 500 $\text{mg}_{\text{cat}}/\text{L}$ a una temperatura promedio de 25°C , una concentración inicial de 100mM con un tiempo de irradiación de 300 min y sin flujo de oxígeno; a su vez, dichos resultados fueron comparados con un medio reactivo que estuviese en ausencia del dióxido de titanio.

En la Figura 21 se puede observar la tendencia de la variación de la concentración, primero aumenta cuando se utilizan cantidades relativamente bajas del catalizador (50 y 100 $\text{mg}_{\text{cat}}\text{TiO}_2/\text{L}$) y posteriormente la concentración es inversamente proporcional a la masa del catalizador (200, 300, 500 $\text{mg}_{\text{cat}}/\text{L}$). Esta aseveración es de esperarse en medios foto-catalíticos, ya que los fenómenos de apantallamiento ocasionados por la saturación del medio catalítico se generan cuando en una misma región, tomemos como ejemplo un elemento diferencial de volumen del medio reactivo, la probabilidad de encontrar una partícula catalítica, (P_{cp}), aumenta, y si dicha probabilidad aumenta entonces la probabilidad de que un fotón cruce en línea recta hasta lo más alejado del ánulo del reactor para activar y generar el par electrón-hueco del catalizador disminuirá.

En base a los resultados presentados en la Figura 21 se puede observar que un exceso de catalizador (500 $\text{mg}_{\text{cat}}/\text{L}$) es contraproducente, e incluso, comparado con la concentración obtenida en ausencia

del catalizador, es mucho menos eficiente y viable durante los primeros 210 min. Para la variación de la concentración máxima, obtenida con una masa de catalizador de 100mg / L la probabilidad de que un fotón cruce todo el medio catalítico de la solución a través del ánulo del reactor se encuentra un máximo para dicho parámetro, este efecto se encuentra íntimamente relacionado con el diseño del reactor, la agitación continua del medio catalítico así como la temperatura del medio de reacción.

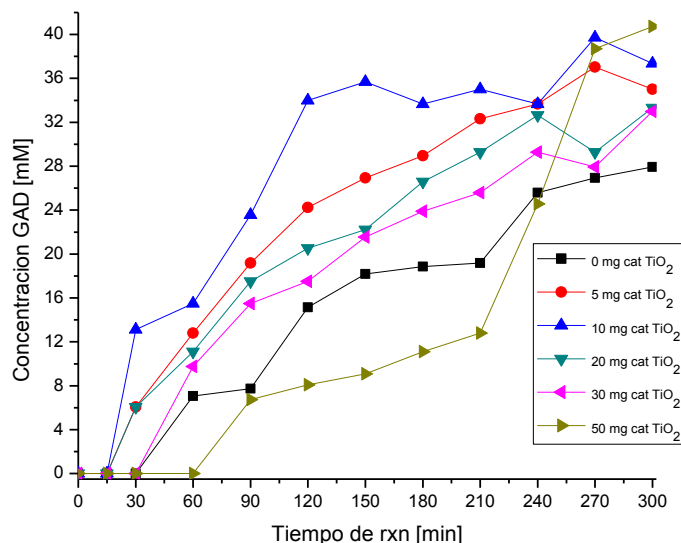


Figura 21. Gráfico de concentraciones para Glicerinaldehído (GAD)-Comportamiento masa del catalizador

Augugliaro, et al.³³ reportan para la obtención de glicerinaldehído utilizando un reactor foto-catalítico anular y haciendo uso del catalizador Degussa 25 a proporción de 0.1 g/L y una concentración inicial de 100 mM con respecto al glicerol, se obtiene un máximo de concentración respecto al GAD de 3 mM a un tiempo de 17 h. En comparación de los resultados obtenidos por Augugliaro mediante su sistema de reacción y condiciones de operación, el reactor ReFoCAC y las mismas condiciones de operación utilizadas, se pudieron obtener resultados notablemente mejores, obteniendo en un tiempo de 270 min un máximo de concentración de 39.7 mM con respecto al GAD.

La mejora en la obtención del GAD, tanto en concentración como en tiempo, se encuentra en una proporción con respecto a la concentración del glicerinaldehído de 13:1 y con respecto al tiempo a en una proporción de 3.7:1 en comparación a lo reportado por Augugliaro, et al.³³. Dicha mejora puede atribuirse a la configuración del reactor ReFoCAC (Relación con respecto al ánulo y a la altura de 1:20), al control de la temperatura (25°C) y a la velocidad de agitación del sistema de reacción a 1200rpm.

En la Figura 22 se muestra la tendencia del porcentaje del carbono orgánico total para las diferentes cargas del catalizador, se puede observar que dicha tendencia permanece ligeramente constante, lo cual significa que durante el tiempo de reacción estudiado la generación de productos y subproductos no alcanzan la mineralización, y por lo tanto se siguen generando subproductos del glicerinaldehído, manteniendo relativamente constante el balance de moles del medio de reacción.

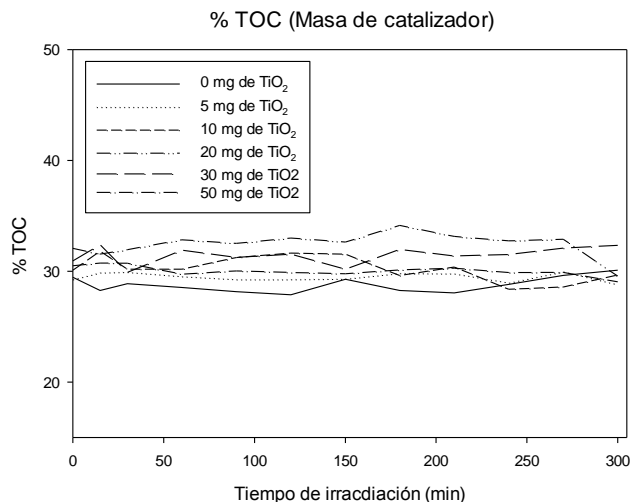


Figura 22. TOC – Tendencia masa del catalizador

4.1.2. Efecto del Flujo de Oxígeno

A partir de las consideraciones para el diseño de reactores en suspensión se adaptó el reactor de tal manera que se pudiera conectar una corriente de flujo de oxígeno. El gas reactivo, O₂, y el catalizador sólido, TiO₂, se dispersaron en la fase líquida, [Gly], mediante una agitación continua a 1200 rpm.

En la Figura 23 se muestra una secuencia de imágenes que ilustran los diversos patrones de flujo observados cuando a) se empleó una velocidad de agitación de 1200 rpm, se colocó una jeringa en la parte inferior del reactor para alimentar el oxígeno; b) se disminuyó la velocidad de agitación a 900rpm y c) se incrementó la longitud de penetración de la jeringa empleándose una velocidad de agitación de 1200 rpm.

El mejor arreglo para el flujo de oxígeno fue el inciso (a) ya que logran un tamaño de burbuja uniforme pero relativamente grande en relación del anulo del reactor, sin embargo dicho arreglo fue en el que mejor se adaptaba en cuanto a dispersión de las burbujas, debido a las características, principalmente de la jeringa, no se lograron tamaños de burbuja más pequeños, además a esta frecuencia de agitación las burbujas podían alcanzar un tiempo de residencia y una trayectoria mayor debido a que el número de vueltas del vórtice aumentaba. En el inciso (b), en donde se muestra el efecto de la velocidad de agitación en la cual el tamaño de burbuja es mayor y además el número de vueltas disminuía generando que el tiempo de residencia sea menor y que en presencia del catalizador se limiten los fenómenos de difusión tanto de la fase líquida como la del gas. En el inciso (c) se observa un medio agitado a 1200 rpm e introduciendo un poco más la jeringa, se logra apreciar cómo la presión del flujo de oxígeno genera mayor fuerza ascendente que el vórtice generado por el agitador, ocasionando que las burbujas asciendan en una trayectoria recta a lo largo del reactor y a su vez disminuyendo el tiempo de residencia y produciendo burbujas de mayor tamaño.

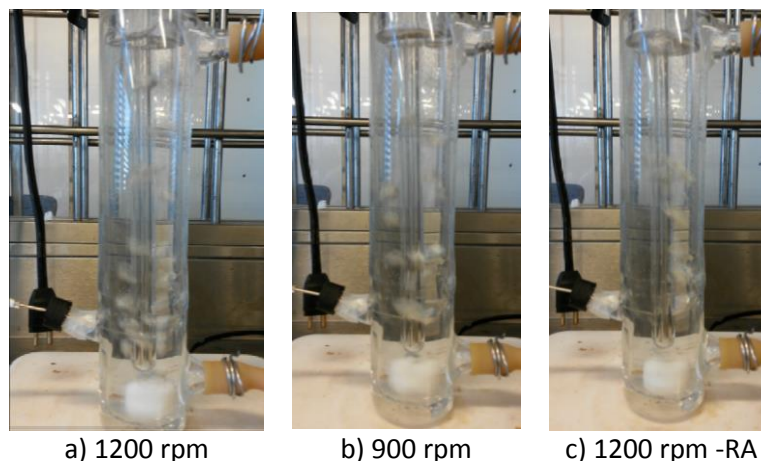
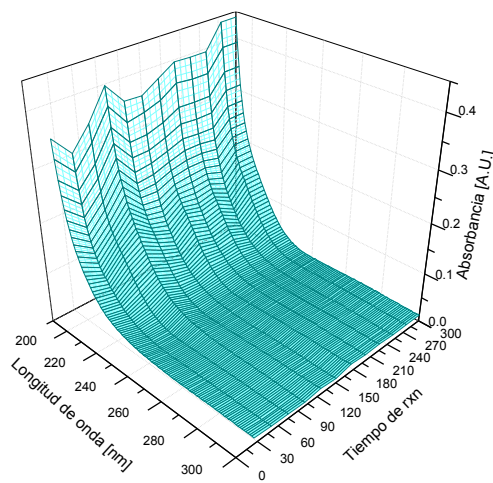


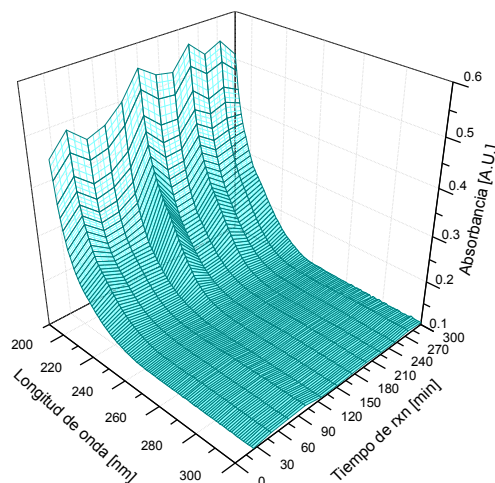
Figura 23. Secuencia de imágenes – Dispersión y trayectoria de la corriente de Oxígeno

De inicio, los beneficios que conlleva encontrar la correcta agitación para un sistema en suspensión con intercambio térmico (en este caso por parte de lámpara UV), son: el control de temperatura mediante la transferencia de calor y la optimización de la transferencia de masa para el correcto aprovechamiento de la actividad catalítica del polvo en suspensión (TiO_2).

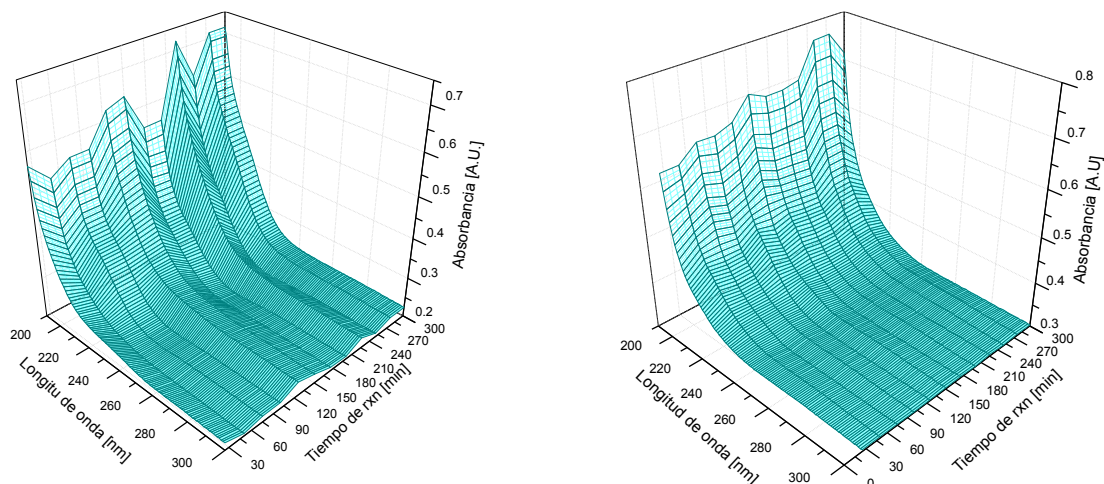
En el conjunto de gráficos de la Figura 24 se puede observar que para todas las variaciones de flujo de oxígeno 20, 50, 100 y 200 ml/min no existen productos intermedios a ningún tiempo a lo largo de la reacción, este aspecto era de esperarse debido a las características del medio, sus interacciones y sus efectos. No se detectan subproductos debido a la generación de radicales hidroxilo, $\text{HO}\cdot$, tiene mayor capacidad de oxidar a la molécula de glicerol, y a cualquier otra molécula derivada del mismo, llegando a mineralización total, es por ello que no es posible detectarse en ningún caso la lectura de los intermediarios. Bajo este hecho pueden ocurrir diversas reacciones en muy poco tiempo, pudiendo seguir una trayectoria oxidativa del glicerol, pasando por el gliceraldehído, etilenglicol, glicolaldehído, metanol y llegando a producir dióxido de carbono, monóxido de carbono e hidrógeno e incluso pueden ocurrir rupturas intermedias de dichos compuestos, sin embargo, para poder detectar estas estructuras a lo largo de la reacción es mejor realizar análisis in situ de las muestras en un HPLC.



a) 20 ml O_2 /min



b) 50 ml O_2 /min



c) 100 ml O₂/min

d) 200 ml O₂/min

Figura 24. Estudio de la reacción de fotooxidación catalítica de glicerol con una concentración de 100 mM, $m_{cat} = 20$ mg, y flujos de a) 20, b) 50, c) 100 y d) 200 ml O₂/min.

Como se ha visto con anterioridad, en la ec (5), se presenta una reacción balanceada entre el glicerol en solución con una corriente de oxígeno, la cual ocurre a ciertas condiciones de presión y temperatura, dicha ecuación es de utilidad debido al balance molar

Con la variación del flujo del oxígeno se detectaron ligeras disminuciones en el carbono orgánico total a lo largo del tiempo de reacción, por ello se puede aseverar que sí ocurre un proceso de oxidación avanzada en el cual la molécula de glicerol se llega a oxidar por completo.

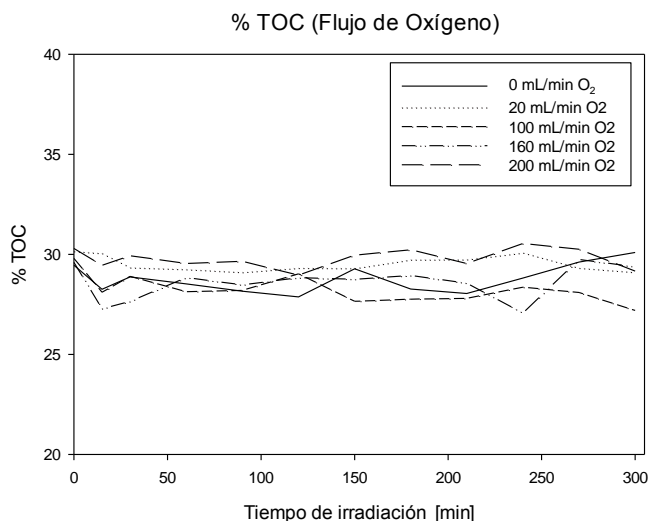


Figura 25. TOC – Tendencia Flujo de oxígeno

La generación de radicales hidroxilo debido a la ruptura molecular del agua genera, que a su vez, la molécula del oxígeno se fracture y se una a los protones desprendidos de la molécula del glicerol y a su vez de los subproductos de reacción, esto ocasionado por la partícula catalítica, el dióxido de titanio.

4.1.3. Efecto de la temperatura

Una variable de estudio de suma importancia es la temperatura, ya que refleja la dependencia de la velocidad de reacción debida a la energía de activación, sin embargo, en reacciones foto-catalíticas la activación del catalizador se lleva a cabo mediante la irradiación de fotones, los cuales generan el par electrón-hueco y, por lo tanto, la energía de activación dependiente de la temperatura tiende a ser relativamente pequeña.

De inicio, los beneficios que conlleva encontrar la correcta agitación para una sistema en suspensión con intercambio térmico (en este caso por parte de lámpara UV), son que el control de temperatura se puede lograr más fácilmente de manera externa, ya sea mediante el uso de un controlador conectado a una bomba de recirculación para el correcto flujo del fluido de enfriamiento y se alcance una operación isotérmica equilibrando la transferencia de calor, otro método, el cual fue utilizado en la presente experimentación, es el uso de tablillas de enfriamiento

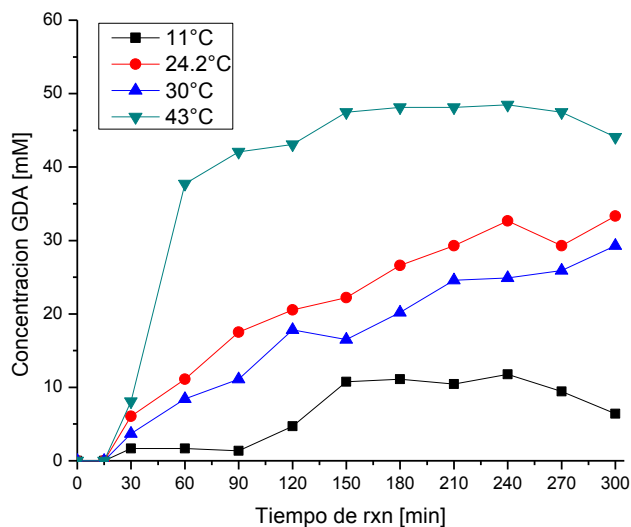


Figura 26. Estudio la variación de la Temperatura en la reacción de fotooxidación catalítica de glicerol con Se utilizó una concentración de 100 mM y 200 mg de catalizador TiO_2 por litro de soln.

En la Figura 26 se muestra claramente cómo a mayores temperaturas se incrementa notablemente la generación de gliceraldehído, sin embargo se puede apreciar un comportamiento muy peculiar, cuando la reacción se lleva por debajo o igual a los 30°C existe una relación cuya concentración es directamente proporcional al tiempo de reacción generando mayor GAD a 25°C que a 30°C, pero cuando la reacción es sometida a más de 40°C la concentración obtenida de Gliceraldehído se incrementa rápidamente durante los primeros 60 min de reacción, llegando a un estado pseudo-estacionario y estabilizando la velocidad de reacción desde los 150 a los 270 min de irradiación, a pesar de ello la tendencia va en declive después pasado éste último tiempo. Estas variaciones pueden explicarse debido a diversos fenómenos ocasionados tanto por el sistema de reacción (el cambio en la

dirección del gradiente de la transferencia del calor dentro del reactor) así como las propiedades tanto de foto-catalizador como de la solución. A 43°C la viscosidad de la solución disminuye lo que permite al catalizador dispersarse con mayor facilidad en la solución y, por lo tanto, aumentar la probabilidad de aprovechar la generación del par electrón-hueco, además el gradiente térmico del anulo se estabiliza, el cual puede apreciarse a los 60 min, mientras que para las reacciones a menor temperatura la obtención del GAD va en aumento en todo momento sin que se llegue a un máximo de concentración.

En la Figura 27 se observa que los cambios de temperatura no favorecen la oxidación de la molécula de glicerol hasta el punto de la mineralización, sin embargo esto no significa que no se oxide a otras moléculas, de hecho se comprobó que el efecto de la temperatura es de suma importancia para la obtención de otros productos de reacción. El grafico expresa la tendencia a mantener el porcentaje de moléculas orgánicas en el medio.

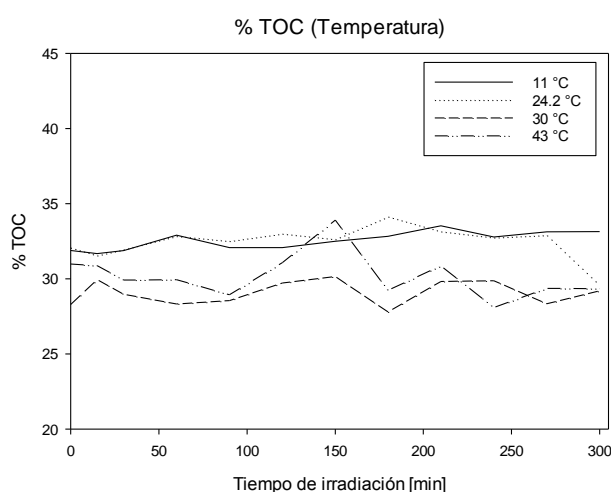


Figura 27. TOC – Tendencia Temperatura

4.1.4. Efecto de la variación de la Concentración Inicial

La concentración inicial del glicerol afecta de manera importante a la velocidad de reacción debido a los efectos de apantallamiento, incremento de la viscosidad (ocasionando una menor dispersión de las partículas catalíticas y por lo tanto el intercambio electrónico) y aumento de la probabilidad de que una molécula encuentre una especie oxidante, para estas reacciones no se muestran resultados de la influencia del flujo de oxígeno en el medio de reacción.

Como se puede observar en la Figura 28, para una concentración inicial de 100 mM, el rendimiento de la reacción, en base a la obtención del producto (en este caso el gliceraldehído), se incrementa conforme aumenta el tiempo de irradiación de la fuente luminosa UV, sin embargo, el efecto de saturación ocasionado por el glicerol a diferentes concentraciones iniciales, 100, 200 y 500 mM, sobre la partícula catalítica no se logra apreciar de manera prominente en las primeras etapas de la reacción

(150 min), posteriormente la velocidad de reacción para el gliceraldehído aumenta a concentraciones iniciales más bajas 50 y 100 mM, esto se debe a que conforme pasa el tiempo tanto el volumen de reacción como la masa del catalizador cambian, esto a una tasa de $600\mu\text{L}/30\text{min}$, ocasionado por la toma de muestra, de hecho, cabe destacar que el último dato de las reacciones tiene una incertidumbre muy pronunciada debido a que el volumen de reacción ha disminuido en un 10% del volumen inicial.

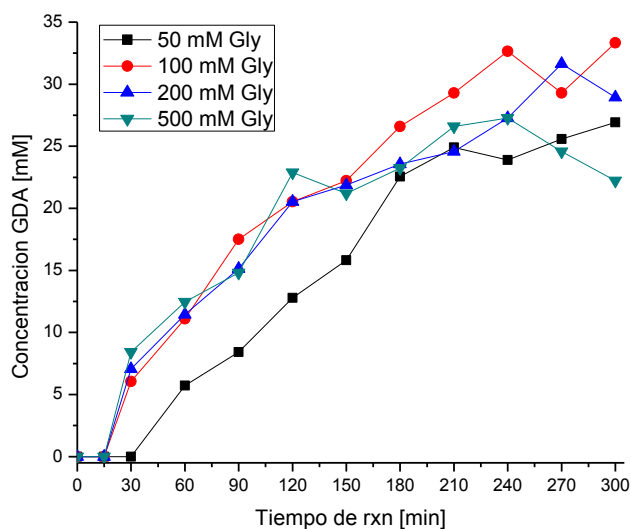


Figura 28. Estudio la variación de la concentración inicial de la reacción de fotooxidación catalítica de glicerol con Temperaturas promedio de 25°C , y 20 mg de catalizador TiO_2 .

Debido a que en todos los casos en las que se varió la concentración inicial del glicerol (Gly) no se observó un cambio prominente en la concentración obtenida para la generación del gliceraldehído, se puede atribuir que la velocidad de reacción es de orden cero, sin embargo, como se ha visto en los análisis previos, se deben tomar ciertas consideraciones para elegir los correctos parámetros de reacción.

Es bien sabido que el rango óptimo de concentración se encuentra relacionado con diversos factores, tales como la geometría del reactor, la intensidad de la fuente de irradiación, las propiedades del fotocatalizador de TiO_2 (tamaño de partícula, composición de la fase "anatasa o rutilo", e impurezas).

Los resultados estudiados del % de TOC por la variación de la concentración inicial muestran que no existe una influencia prominente para que la molécula modelo se oxide en mayor o menor proporción hasta el punto de la mineralización total, y por lo tanto sólo se ve evidenciada la tendencia a la generación de subproductos.

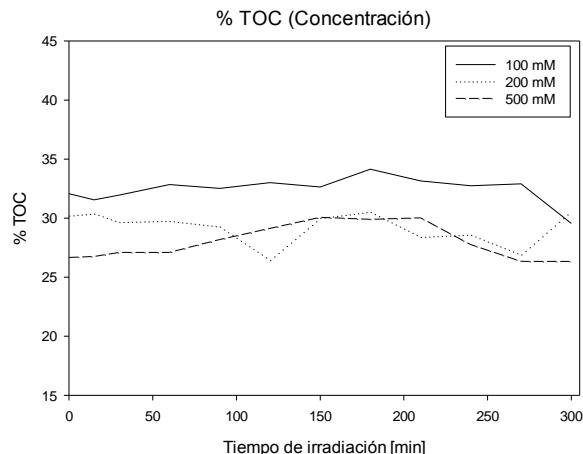


Figura 29. TOC – Efecto de la concentración inicial del glicerol sobre el % remanente de COT

El estudio de la variación del carbono orgánico total para las diferentes muestras y tendencias de la reacción de foto-oxidación catalítica del glicerol evidencian y confirman la posibilidad de obtener sub-productos de dicha reacción, aprovechando las propiedades tanto físicas como químicas de la molécula del glicerol.

4.1.5. Efecto del pH en el medio de reacción

El estudio de la acidez y basicidad durante la reacción de foto-oxidación catalítica del glicerol muestra una tendencia, a lo largo del tiempo, ser más ácida hasta el punto de estabilizarse. El pH, además de darnos información acerca de la generación de productos ácidos o básicos, como tal en fotocatalisis el pH tiene gran influencia en la capacidad de carga sobre la superficie del semiconductor, el tamaño de los agregados formados y las energías tanto de la banda de valencia como de la banda de conducción por lo tanto, cuando los valores de pH son muy bajos la velocidad de reacción puede disminuir ligeramente, esto puede ocurrir por la generación excesiva de iones hidroxilo, lo cual afecta la superficie del dióxido de titanio⁴².

Se analizó la tendencia del pH conforme se variaba la masa del catalizador (0, 50, 100, 200, 300, 500 mg de TiO₂/L) y en todos los casos durante los primeros 30 minutos de reacción la acidez disminuía rápidamente, este efecto puede atribuirse debido a la ruptura de la molécula del glicerol, se oxida y libera iones hidronio a la solución para la generación de la molécula de gliceraldehído. Conforme pasa el tiempo, una menor cantidad de iones hidronio provenientes del enlace hidrógeno-oxígeno del carbono carbonilo, son liberados y las fluctuaciones se atribuyen a la posible aparición de otras moléculas ácidas.

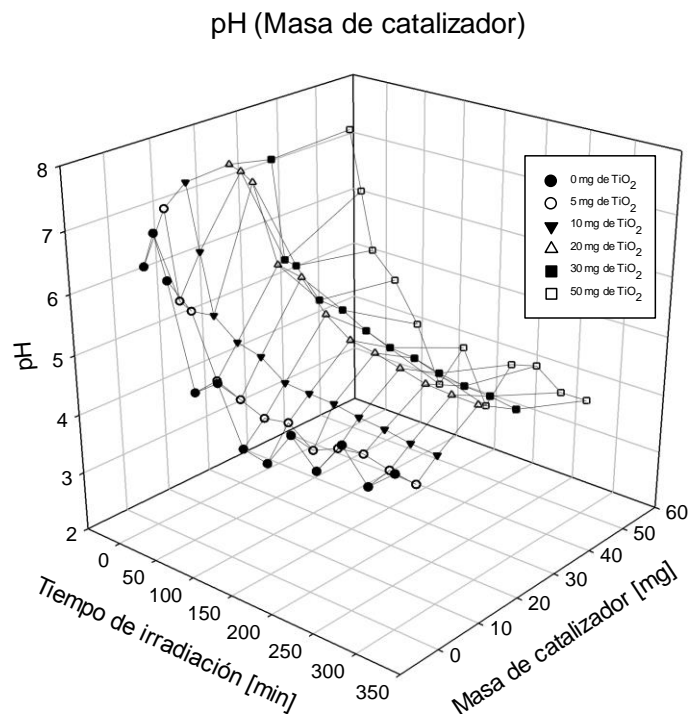


Figura 30. Variación del pH en el seguimiento de la reacción a diferente masa del catalizador

Como se puede observar en la Figura 31 la tendencia del pH a lo largo del tiempo para cada una de las reacciones de foto-oxidación catalítica es que a mayor tiempo de reacción el pH disminuye hasta llegar a un estado estacionario, en el que las fluctuaciones por acidez son debidas a la generación de moléculas ácidas, ya sean ácidos carboxílicos y, en otros casos, generándose moléculas de mayor basicidad como alcoholes de cadena corta o aldehídos.

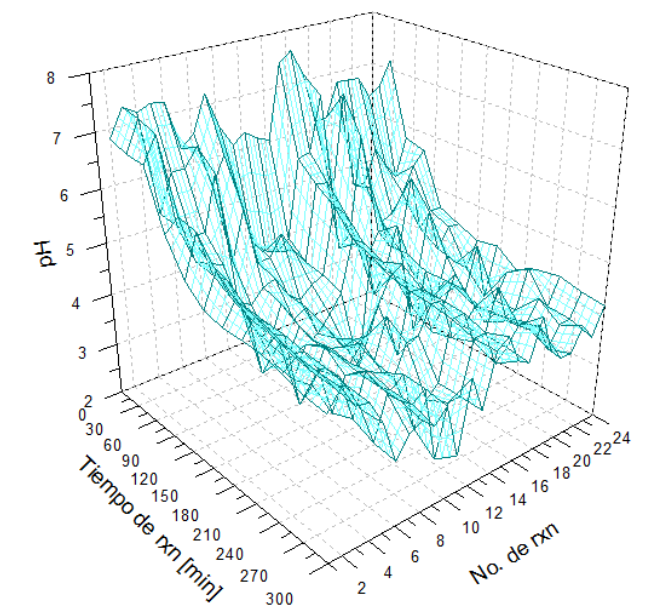


Figura 31. Tendencia general del pH a lo largo del tiempo en todas las reacciones.

CAPITULO 5

CONCLUSIONES

“Sólo el descubrimiento de la naturaleza del universo tiene un sentido duradero”

Albert Einstein



5.1. Conclusiones

Se obtuvo gliceraldehído mediante la foto-oxidación catalizada con TiO_2 de glicerol. A partir del estudio de las variables propuestas se determinó que aquella variable que tiene el efecto más importante en la reacción estudiada es la temperatura, seguida de la masa de catalizador y del oxígeno. Durante el tiempo de reacción estudiado, la mayor conversión se obtuvo a 40 °C, 20 mg de catalizador, concentración inicial de 100mM y sin flujo de oxígeno. El oxígeno promueve la mineralización del glicerol. El reactor fotocatalítico diseñado y construido ofrece un adecuado control sobre temperatura y transferencia de masa líquido-sólido pero no gas-líquido. Se deben hacer mejoras en este sentido.

El seguimiento de la reacción mediante la medición del pH nos indica la aparición de productos ácidos, y por lo tanto no sólo se generaría gliceraldehído, sino también intermediarios ácidos como el ácido acético o ácido fórmico. A pesar de que la técnica de espectroscopia UV-Vis es viable para llevar a cabo el seguimiento de la reacción a partir de Gliceraldehído (GAD), y no del glicerol debido a su desplazamiento hipsocrómico a diferentes concentraciones, se sabe que a partir de la utilización de la técnica de cromatografía líquida de alta eficacia (HPLC) acoplado con espectroscopia de masas es posible la detección de los demás subproductos de reacción.

El uso del reactor ReFoCAC para la reacción de foto-oxidación catalítica de glicerol es un medio confiable para la obtención de productos de gran valor agregado para la industria, es económicamente viable ya que no se requiere la utilización excesiva de energía durante largos periodos de tiempo, además las presentes condiciones y parámetros de operación traen consigo, bajo los aspectos de seguridad, que la reacción se lleva a cabo a presión atmosférica y temperatura ambiente, evitando con ello que el operador este expuesto a temperaturas excesivas de 1000°C, y por lo tanto se disminuye el riesgo de operación para la manipulación de equipos así como disminución de medidas de seguridad tras un análisis de riesgo de proceso, lo cual se traduce en tiempo y recursos para una empresa. El presente método es ambientalmente amigable y además sostenible, ya que la fuente energética es irradiación UV, hasta cierto punto es renovable, y por lo tanto no se utilizan métodos térmicos como es la combustión de hidrocarburos. Es sostenible ya que el glicerol en la actualidad es obtenido mediante la transesterificación de ácidos grasos y por lo tanto es posible aprovechar los productos de dicha reacción para la optimización másica de lo que se ha utilizado como reactivos “verdes” y lo que se ha obtenido como productos de reacción, los cuales pueden ser aprovechados en una gran gama de productos.

BIBLIOGRAFÍA

1. Schlager, N., Weisblatt, J. & Newton, D. E. *Chemical Compounds*.
2. Zheng, Y., Chen, X. & Shen, Y. Erratum: Commodity chemicals derived from glycerol, an important biorefinery feedstock (Chemical Reviews (2008) 108 (5253)). *Chem. Rev.* **110**, 1807 (2010).
3. De Oliveira Melo, M. & Silva, L. A. Photocatalytic production of hydrogen: An innovative use for biomass derivatives. *J. Braz. Chem. Soc.* **22**, 1399–1406 (2011).
4. Pagliaro, M. & Rossi, M. *The future of glycerol. Focus on Catalysts* **2008**, (2008).
5. Zhou, C.-H. C., Beltramini, J. N., Fan, Y.-X. & Lu, G. Q. M. Chemoselective catalytic conversion of glycerol as a biorenewable source to valuable commodity chemicals. *Chem. Soc. Rev.* **37**, 527–549 (2008).
6. Vasiliadou, E. S., Heracleous, E., Vasalos, I. a. & Lemonidou, a. a. Ru-based catalysts for glycerol hydrogenolysis-Effect of support and metal precursor. *Appl. Catal. B Environ.* **92**, 90–99 (2009).
7. Katryniok, B. *et al.* Selective catalytic oxidation of glycerol: perspectives for high value chemicals. *Green Chem.* **13**, 1960 (2011).
8. Panagiotopoulou, P. and mechanism of glycerol photo-oxidation and photo-reforming reactions in aqueous T. and P. suspensions, Karamerou, E. E. & Kondarides, D. I. Kinetics and mechanism of glycerol photo-oxidation and photo-reforming reactions in aqueous TiO₂ and Pt/TiO₂ suspensions. *Catal. Today* **209**, 91–98 (2013).
9. Skrzyńska, E., Wondołowska-Grabowska, A., Capron, M. & Dumeignil, F. Crude glycerol as a raw material for the liquid phase oxidation reaction. *Appl. Catal. A Gen.* **482**, 245–257 (2014).
10. Wang, H. *et al.* Thermodynamic analysis of hydrogen production from glycerol autothermal reforming. *Int. J. Hydrogen Energy* **34**, 5683–5690 (2009).
11. Luo, N., Zhao, X., Cao, F., Xiao, T. & Fang, D. Thermodynamic study on hydrogen generation from different glycerol reforming processes. *Energy and Fuels* **21**, 3505–3512 (2007).
12. Liu, S. K. & Lin, Y. C. Autothermal partial oxidation of glycerol to syngas over Pt-, LaMnO₃-, and Pt/LaMnO₃-coated monoliths. *Ind. Eng. Chem. Res.* **51**, 16278–16287 (2012).
13. Freitas, A. C. D. & Guirardello, R. Comparison of several glycerol reforming methods for hydrogen and syngas production using Gibbs energy minimization. *Int. J. Hydrogen Energy* **39**, 1–16 (2014).
14. Ahmed, S. & Krumpelt, M. Hydrogen from hydrocarbon fuels for fuel cells. *Int. J. Hydrogen Energy* **26**, 291–301 (2001).
15. Lin, Y. C. Catalytic valorization of glycerol to hydrogen and syngas. *Int. J. Hydrogen Energy* **38**, 2678–2700 (2013).
16. Wang, X. *et al.* Thermodynamic analysis of glycerol dry reforming for hydrogen and synthesis gas production. *Fuel* **88**, 2148–2153 (2009).
17. Adhikari, S., Fernando, S. D. & Haryanto, A. Hydrogen production from glycerol: An update. *Energy Convers. Manag.* **50**, 2600–2604 (2009).
18. Yang, G. *et al.* Thermodynamic analysis of hydrogen generation via oxidative steam reforming

- of glycerol. *Renew. Energy* **36**, 2120–2127 (2011).
19. Rabenstein, G. & Hacker, V. Hydrogen for fuel cells from ethanol by steam-reforming, partial-oxidation and combined auto-thermal reforming: A thermodynamic analysis. *J. Power Sources* **185**, 1293–1304 (2008).
 20. Wang, W. Thermodynamic analysis of glycerol partial oxidation for hydrogen production. *Fuel Process. Technol.* **91**, 1401–1408 (2010).
 21. Wang, W. & Wang, Y. Thermodynamic analysis of hydrogen production via partial oxidation of ethanol. *Int. J. Hydrogen Energy* **33**, 5035–5044 (2008).
 22. Parmon, V., Emeline, a V & Serpone, N. Glossary of Terms in Photocatalysis and Radiocatalysis. *Int. J. Photoenergy* **4**, 91–131 (2002).
 23. Earle, M. D. Electrons and holes in semiconductors. *J. Franklin Inst.* **252**, 95 (1951).
 24. Chen, X., Shen, S., Guo, L. & Mao, S. S. Semiconductor-based Photocatalytic Hydrogen Generation. *Chem. Rev. (Washington, DC, United States)* **110**, 6503–6570 (2010).
 25. Dawoud, B., Amer, E. & Gross, D. Experimental investigation of an adsorptive thermal energy storage. *Int. J. energy Res.* **31**, 135–147 (2007).
 26. Chen, D., Sivakumar, M. & Ray, A. K. Heterogeneous Photocatalysis in Environmental Remediation. *Dev. Chem. Eng. Miner. Process* **8**, 505–550 (2000).
 27. Zhu, J. *Encyclopedia of Sustainability Science and Technology - Photo-catalytic Hydrogen Production. Encyclopedia of Sustainability Science and Technology* **49**, (2012).
 28. Linsebigler, A. L. *et al.* Photocatalysis on TiO₂ Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results. *Chem. Rev.* **95**, 735–758 (1995).
 29. Kisch, H. Semiconductor photocatalysis - Mechanistic and synthetic aspects. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **52**, 812–847 (2013).
 30. Serpone, N., Salinaro, A. & N. Serpone, A. S. TERMINOLOGY, RELATIVE PHOTONIC EFFICIENCIES AND QUANTUM YIELDS IN HETEROGENEOUS PHOTOCATALYSIS. PART I: SUGGESTED PROTOCOL. *Pure Appl. Chem.* **71**, 303–320 (1999).
 31. Chen, D. & Ray, A. K. Photocatalytic kinetics of phenol and its derivatives over UV irradiated TiO₂. *Appl. Catal. B Environ.* **23**, 143–157 (1999).
 32. de Lasa, H. *Photocatalytic Reaction Engineering*. (Springer US, 2005).
 33. Augugliaro *et al.* Partial photocatalytic oxidation of glycerol in TiO₂ water suspensions. *Catal. Today* **151**, 21–28 (2010).
 34. Kampus, I., Depok, U. I. & E-mail, I. Photocatalytic Hydrogen Generation from Glycerol and Water using Pt loaded N-doped TiO₂ Nanotube. *Int. J. Eng. Technol.* **11**, 91–95 (2011).
 35. Kondamudi, N., Misra, M., Banerjee, S., Mohapatra, S. & Mohapatra, S. Simultaneous production of glyceric acid and hydrogen from the photooxidation of crude glycerol using TiSi₂. *Appl. Catal. B Environ.* **126**, 180–185 (2012).
 36. Li, M., Li, Y., Peng, S., Lu, G. & Li, S. Photocatalytic hydrogen generation using glycerol wastewater over Pt/TiO₂. *Front. Chem. China* **4**, 32–38 (2009).
 37. Rossetti, I. Hydrogen Production by Photoreforming of Renewable Substrates. *ISRN Chem. Eng.* **2012**, 1–21 (2012).

38. Kondarides, D. I., Daskalaki, V. M., Patsoura, A. & Verykios, X. E. Hydrogen production by photo-induced reforming of biomass components and derivatives at ambient conditions. *Catal. Letters* **122**, 26–32 (2008).
39. Skaf, D. W., Natrin, N. G., Brodwater, K. C. & Bongo, C. R. Comparison of photocatalytic hydrogen production from glycerol and crude glycerol obtained from biodiesel processing. *Catal. Letters* **142**, 1175–1179 (2012).
40. McCullagh, C., Skillen, N., Adams, M. & Robertson, P. K. J. Photocatalytic reactors for environmental remediation: A review. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **86**, 1002–1017 (2011).
41. Coates, J. Interpretation of Infrared Spectra, A Practical Approach. *Encycl. Anal. Chem.* 1–23 (2006). doi:10.1002/9780470027318.a5606
42. Augugliaro, V., Lopez-Muñoz, M. J., Palmisano, L. & Soria, J. Influence of pH on the degradation kinetics of nitrophenol isomers in a heterogeneous photocatalytic system. *Appl. Catal. A, Gen.* **101**, 7–13 (1993).
43. Sheet, S. D. SIGMA-ALDRICH. 1–7 (2015).
44. Silverstein, R. M., Webster, F. X. & Kiemle, D. J. *Spectrometric identification of organic compounds*. (John Wiley and Sons, Inc., 2006).
45. Douglas A. Skoog, F. James Holler, S. R. C. *Principios de análisis instrumental*. (Cengage Learning, 2008).
46. Mohan, J. *Organic Spectroscopy Principles and Applications*. CRC Press 563 (2004). at <<https://www.crcpress.com/Organic-Spectroscopy-Principles-and-Applications-Second-Edition/Mohan/9780849339523#googlePreviewContainer>>
47. Nakanishi, K. Infrared absorption spectroscopy, practical. *J. Pharm. Sci.* 223 (1963). doi:10.1002/jps.2600520742
48. Norman B. Colthup, L. H. D. and S. E. W. *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*. 542 (1990).
49. Socrates, G. *Infrared and Raman characteristic group frequencies. Infrared and Raman characteristic group frequencies* (2004). doi:10.1002/jrs.1238
50. Allen Nyquist, R. *Interpreting Infrared, Raman and Nuclear Magnetic Resonance Spectra*. (Academic Press, 2001).
51. YU, Z. & CHUANG, S. In situ IR study of adsorbed species and photogenerated electrons during photocatalytic oxidation of ethanol on TiO₂. *J. Catal.* **246**, 118–126 (2007).

ANEXOS

ANEXO 1.- Propiedades Físicas de los materiales

Tabla 2 Propiedades físicas de los materiales y productos de reacción.⁴³

Propiedades físicas	
CAS-No.	56-81-5
Fórmula	C ₃ H ₈ O ₃
Peso Molecular	92.09 g/mol
Estado	Líquido
Color	Incoloro
Olor	inodoro
pH	5.5-8
Punto de fusión	20 °C
Punto de ebullición	182°C a 20 mmHg
Punto Flash	160°C
Límite Superior de explosividad	19% (V) a 1 atm
Límite inferior de explosividad	2.7% (V) a 1 atm
Presión de vapor	0.0025 mmHg a 50°C
Densidad de vapor	3.18
Densidad relativa	1.25 g/ml
Solubilidad en el agua	Soluble 100%
Tensión superficial	63.4 mN/m a 20°C

ANEXO 2.- Determinación de la concentración del Glicerol

A2.1.- Comportamiento Hipsocrómico del glicerol.

Se ha observado el efecto hipsocrómico en las soluciones de glicerol/agua a diferentes concentraciones. Dicho efecto se basa en el corrimiento de las bandas de absorción a una menor longitud de onda, en este caso desde 207nm hasta valores menores de 190nm con concentraciones de 2000mM hasta los 5mM respectivamente, dando como resultado un efecto real en el espectro UV debido a concentraciones, observándose una linealidad a una a una longitud de onda específica por concentración hasta un valor de 500mM, sin embargo, esta aseveración no es válida, ya que si se tomaran los puntos máximos de absorbancia a una longitud de onda específica para una reacción dada, los productos de reacción modificarían las curvas del espectro de absorbancia referentes para el Glicerol.

Este corrimiento es debido al cambio de polaridad del solvente y, por consiguiente, de la solución. Dicha polaridad aumenta al disminuir la concentración de la solución, y por ende también será posible observar el comportamiento batocrómico al incrementar la concentración de la solución. Los solventes polares estabilizan al estado basal más que al estado excitado de las moléculas, el cambio en la energía se incrementa con la polaridad del solvente, por lo que el estado excitado es menos polar que el estado basal.

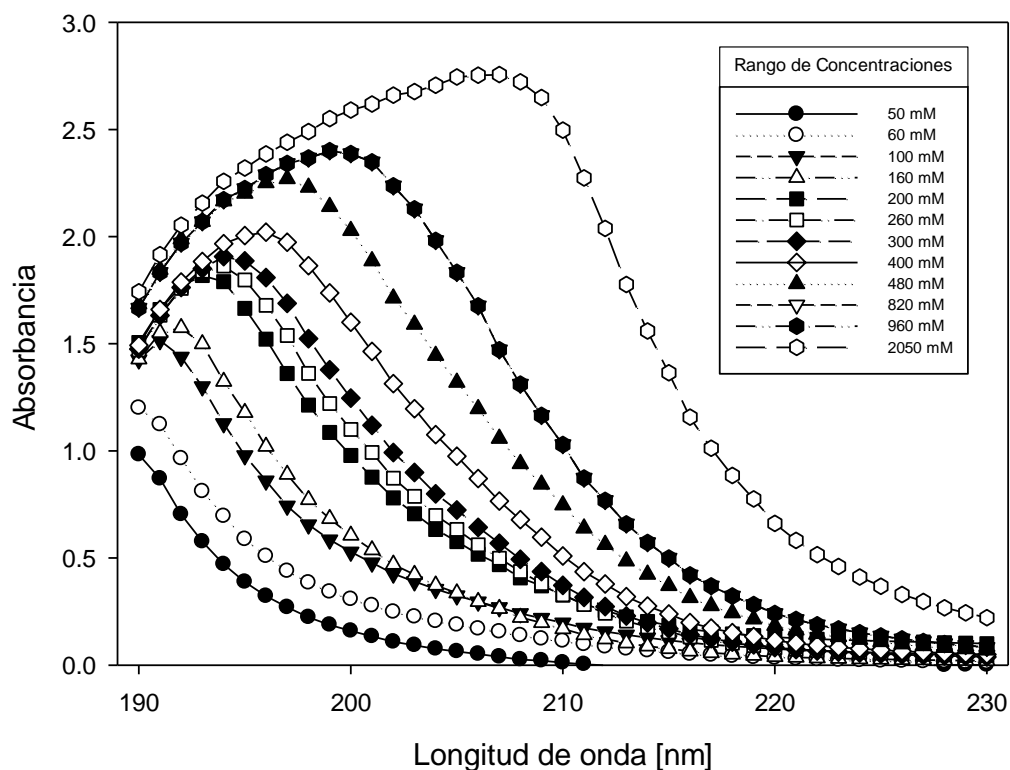


Figura 32. Comportamiento Hipsocrómico del glicerol

ANEXO 3.- Curva de calibración para la especie: Gliceraldehído

En el presente apartado se presenta la curva de calibración para la determinación de la concentración del Gliceraldehído (GAD) utilizando la técnica de espectroscopia UV/Vis. Dicha curva se utilizó para el seguimiento de la reacción en base al producto generado, relacionando la absorbancia obtenida de las muestras de reacción a una longitud de onda de 266 nm.

Se realizaron 10 soluciones a diferentes concentraciones (10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 y 100 mM) de un patrón de gliceraldehído, de tal manera que se obtuvieran los valores de absorbancia característicos para cada concentración. A continuación se muestra el espectro UV de dicha especie.

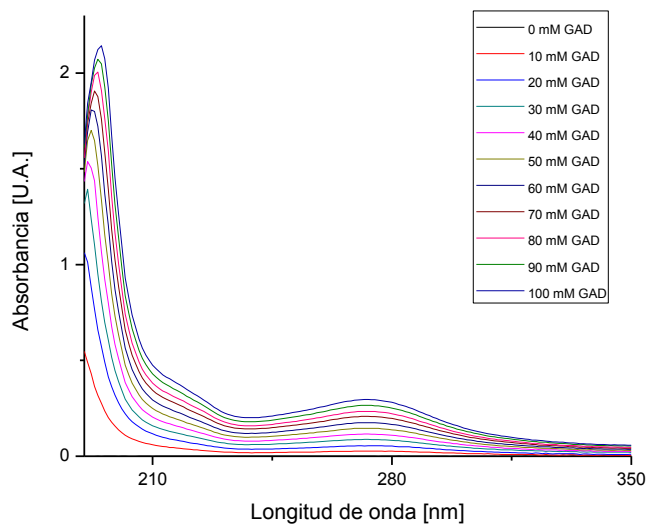


Figura 33. Espectro UV del patrón de Gliceraldehído a diferentes concentraciones.

A continuación se muestra el análisis de mínimos cuadrados para obtener la curva de calibración en la que el patrón de Gliceraldehído muestra mayor absorbancia a una longitud de onda de 266 nm.

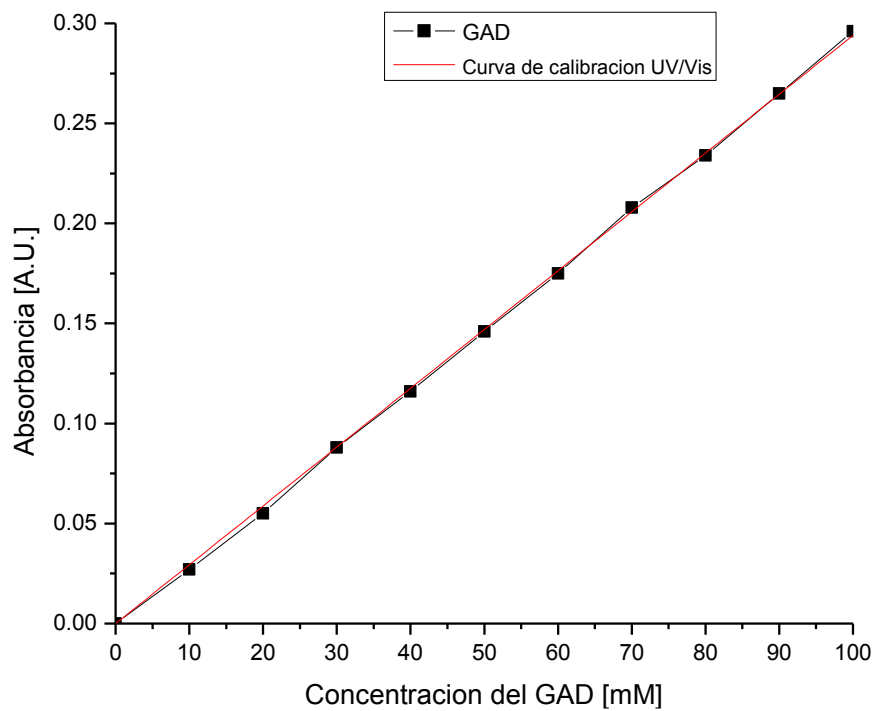


Figura 34. Curva de calibración para determinar la concentración del Gliceroldehído por espectroscopia UV/Vis

Se utilizó el método matemático mínimos cuadrados para determinar la linealidad de la curva de calibración de tal manera que se pudiera obtener la ecuación característica para dicha curva.

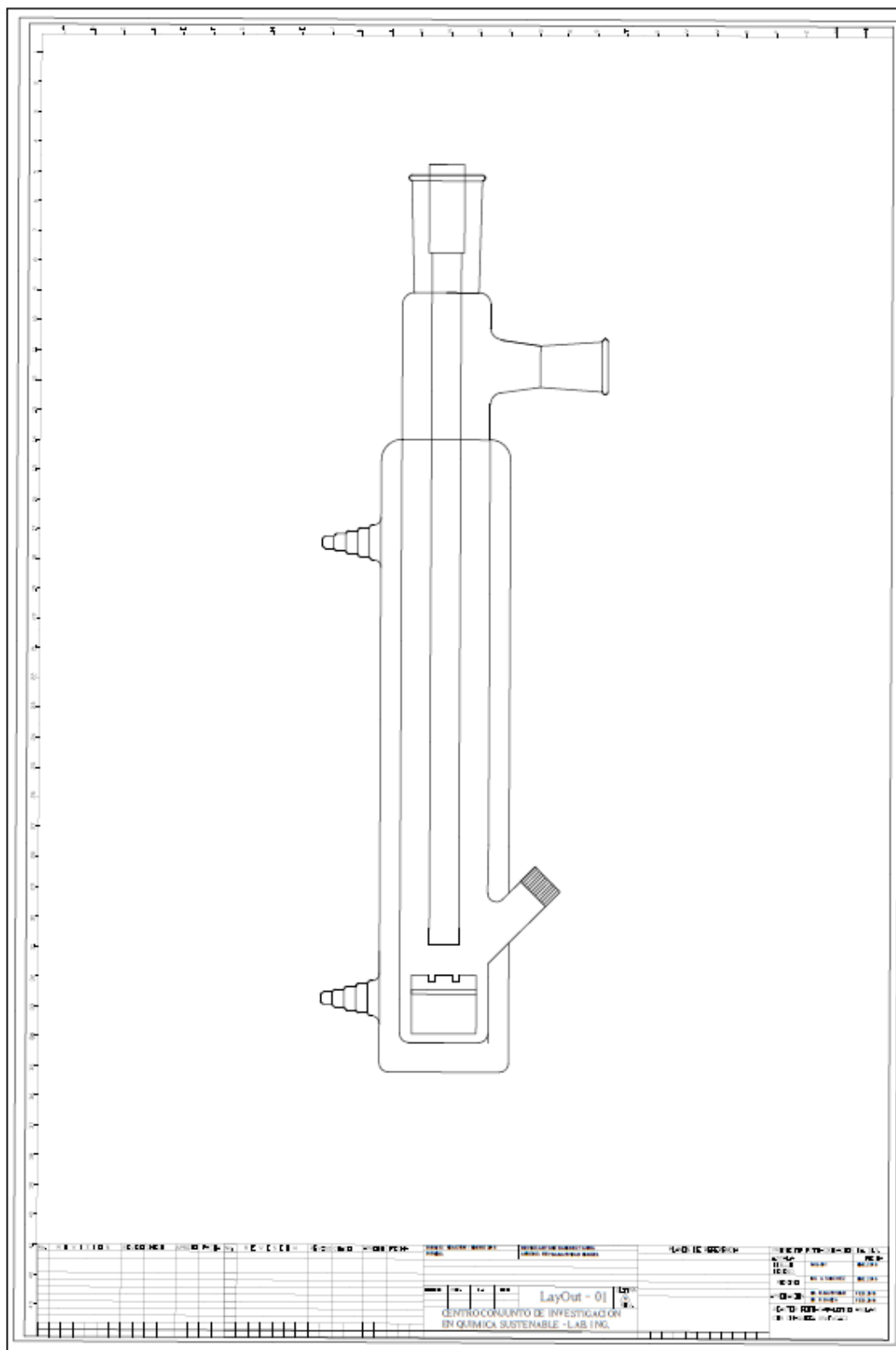
Coefficiente de determinación $r^2 = 0.9996$

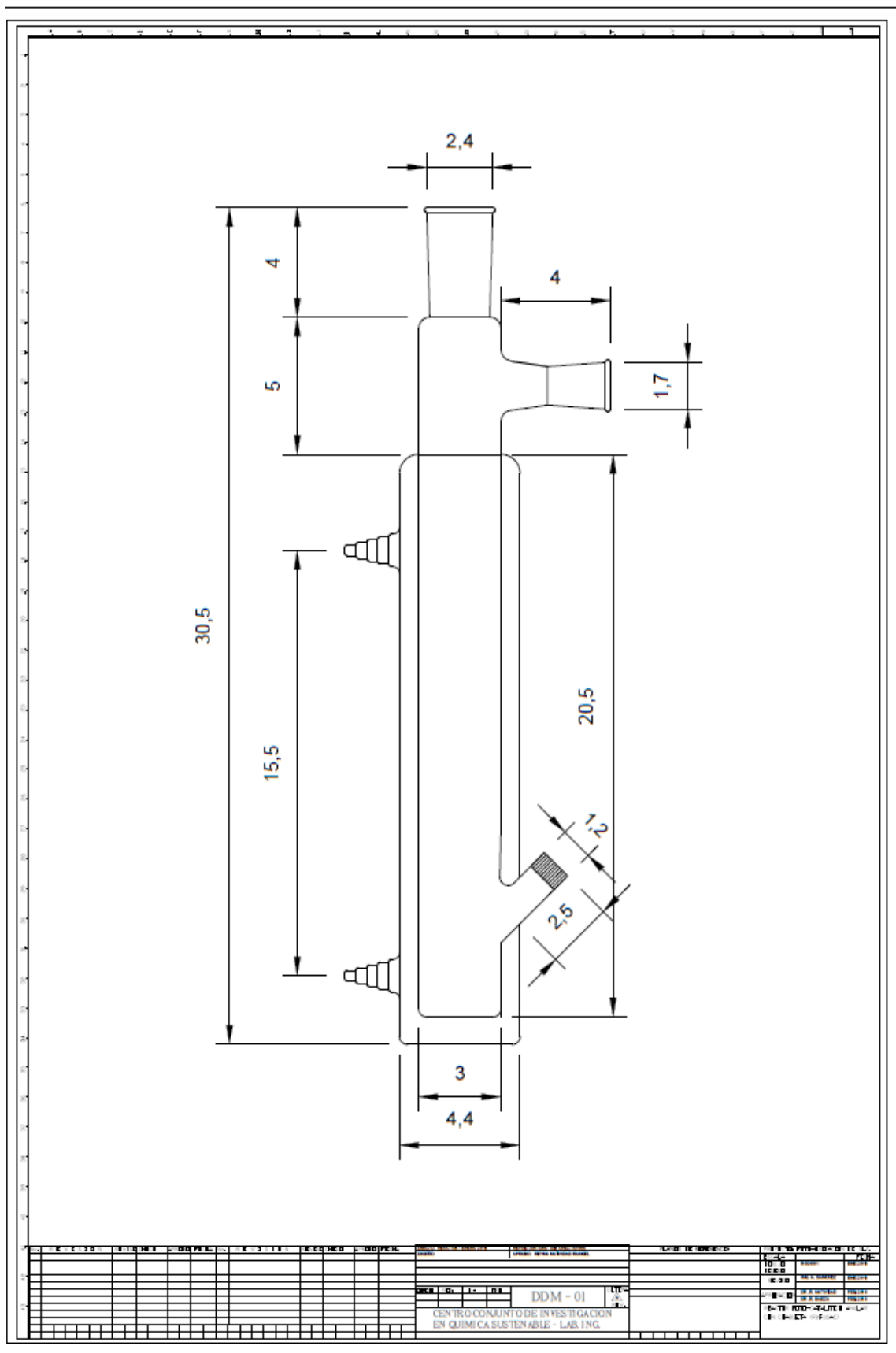
Pendiente de la curva (m)= 0.0029

Ecuación de la curva de calibración:

$$abs = 0.0029 [GAD]$$

ANEXO 4.- Diagrama de Diseño del reactor foto-catalítico





ANEXO 5.- Espectrogramas del Infrarrojo Medio

La técnica de espectroscopía en el Infrarrojo es una técnica principalmente cualitativa que permite la identificación de moléculas orgánicas en base a sus grupos funcionales mediante la identificación de las vibraciones atómicas que conforman a una molécula, dichas vibraciones están clasificadas por estiramiento asimétrico (ν_{as}) y simétrico (ν_s), tijereo o flexión (δ), aleteo (ω), balanceo (ρ) así como de torisión (τ). Debido a que el glicerol es una molécula orgánica se prefiere el uso de la espectroscopía en el Infrarrojo medio, la cual comprende una región de número de onda que va desde los 500 hasta los 4000 cm^{-1} .

En base a que la región de las frecuencias de grupo del infrarrojo medio, la cual corresponde a 3600 a 1250 cm^{-1} , se utiliza para identificar grupos funcionales comunes así como también la región de la huella dactilar, 1200 a 600 cm^{-1} , en la cual es útil para la identificación de compuestos debida a la vibración por tensión de los mismos.

En la Tabla 3 se aprecian los valores del número de onda del rango de absorción para los grupos funcionales más probables que se encuentren en las muestras de los productos de reacción, estos productos son: Aldehídos y Cetonas; ello en base a las rutas oxidativas propuestas por Katryniok⁷ y Panagiotopoulou⁸

Tabla 3. Rangos de absorción para grupos funcionales: Aldehídos, Cetonas y Alcoholes y enlaces de grupos orgánicos.⁴⁴

Grupo funcional o tipo de enlace:	Rango de absorción / Frecuencias cm^{-1}	Notas
Aldehído	2820,2720	(2 bandas debidas a la resonancia de Fermi entre gamma C-H y matices de sigma C-H)
- CHO	1725	Varias bandas también en 1400-1000 cm^{-1}
Cetona, -CO-	1715	----
Alcoholes	3600-3000	----
- Alcoholes primarios	3640-3610	----
- Alcoholes polivalentes	3600-3500	----
- Alcoholes con puentes de hidrogeno, fenoles	3200-3600	La intensidad suele ser variable, a veces amplia
C-O (Alcoholes)	1050-1300	La intensidad es fuerte
C=O (Aldehídos y cetonas)	1690-1760	La intensidad es fuerte

Debido a que los resultados obtenidos de la técnica de espectroscopia UV, así como las rutas de reacción propuestas para la foto-oxidación catalítica de glicerol, se prevé que los productos de reacción obtenidos sean el Gliceraldehído y Dihidroxiacetona.

Los espectros de Infrarrojo obtenidos para la muestra de reacción se muestran a continuación.

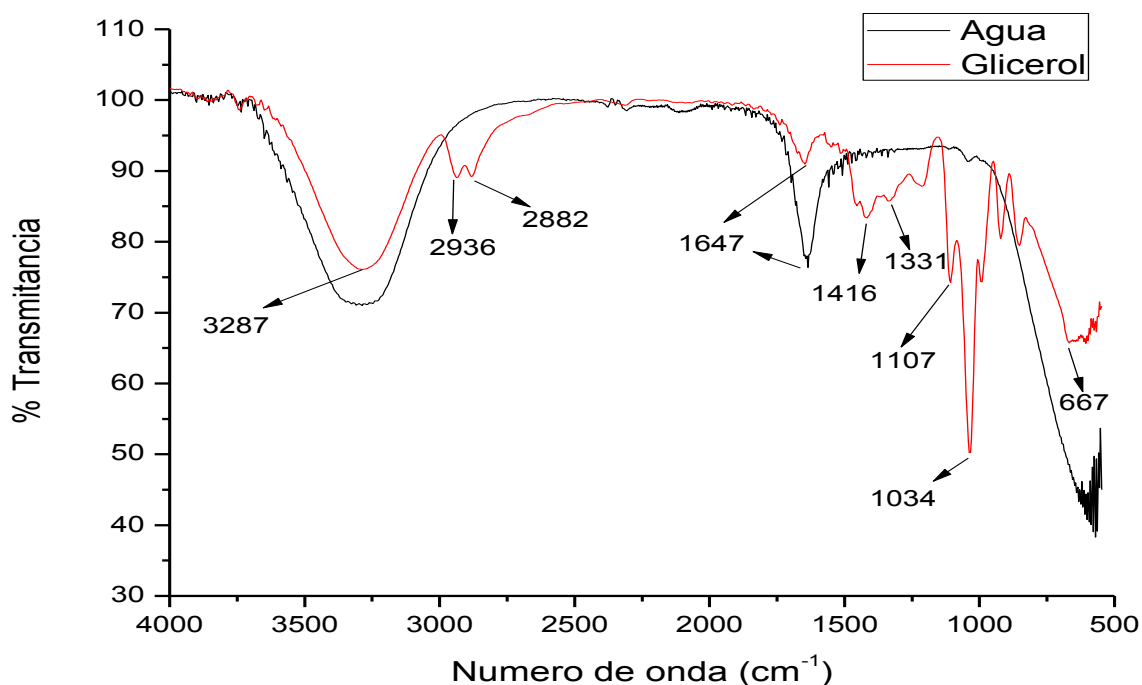


Figura 35. Espectro IR de la muestra de reacción a un tiempo de 300 min. (a) La línea negra representa el espectro al inicio del Test [Gly]=100 mM, (b) la línea rosa representa el espectro al final del Test IR con posibles productos de reacción.

En el grupo funcional de los alcoholes, los enlaces por puente de hidrógeno son muy sensibles para captar su detección en IR, por lo tanto ocupan un papel importante en la identificación de una molécula en específico.⁴⁵

En la Figura 35 se muestran dos espectros de Infrarrojo en donde el espectro (a) fue tomado al inicio de la prueba de infrarrojo, mientras que el (b) al final. Debido a la polaridad de la molécula del agua, en (a), se puede apreciar mayor influencia de la misma en el espectro, ya que a un número de onda de 1635 cm⁻¹ el pico de absorción genera una señal fuerte debida a la vibración de flexión entre los enlaces H-O-H, mientras que la influencia del glicerol, en el mismo espectro, se logra apreciar en el rango de frecuencia de 3200 – 3400 cm⁻¹, este efecto ocurre debido a los grupos hidroxilos por parte del glicerol, principalmente por efectos de estiramiento asimétrico (stretching) entre el grupo hidroxilo y el

carbono (-C-O-H). Para el espectro (b) se observa claramente la aparición de diversos picos de absorción de energía. En la Tabla 4 se presentan los datos referentes al número de onda y su respectivo valor de Transmitancia. Entre la región comprendida de 1200 a 600 cm^{-1} conocida como la región de la huella dactilar, se puede apreciar bandas características del glicerol.

Tabla 4. Número de onda y porcentaje de Transmitancia para la muestra de reacción al final de la prueba en el espectro de infrarrojo⁴⁴.

Número de onda	Transmitancia %	Debido a:	Enlace
667	65.72	Flexión C-H	C-H
853	79.50	Flexión	C-O
922	80.46	Flexión	C-O
991	74.33	Flexión	C-O
1034	50.22	Estiramiento (FUERTE)	C-O
1107	74.27	Estiramiento (FUERTE)	C-O
1211	87.85	Estiramiento (FUERTE)	C-O
1331	85.82	Flexión	O-H
1416	83.35	Flexión	O-H
1454	85.09	Flexión	C-H
1647	90.96	Flexión O-H del agua	O-H
2882	89.22	Tensión por estiramiento	C-H
2936	89.07	Tensión por estiramiento	C-H
3287	76.11	Tensión por estiramiento	-C-O-H

Ningún número de onda de los obtenidos en la lectura en IR corresponde a los grupos funcionales esperados, los cuales son: Aldehídos o Cetonas. Las vibraciones moleculares de los grupos funcionales, Aldehídos y Cetonas son detectables en rangos de números de onda correspondientes a 2820, 2720 o 1715 cm^{-1} respectivamente.

Como se puede observar, el espectro en el infrarrojo reportado en la literatura para la molécula de glicerol (ver Figura 38) corresponde a la de la muestra (Figura 35), con los mismos números de onda. En la presente muestras no se detectó presencia algún grupo funcional referente a la molécula de dihidroxiacetona o gliceraldehído. Esto pudo deberse a que la muestra de reacción generada a las condiciones de reacción antes dichas, para la cual se obtuvieron buenos resultados para una molécula

“X” a 266nm en espectroscopia UV, pueda llegar a volatilizarse o, en dado caso degradarse si las pruebas no se realizan in situ.

Al realizar análisis posteriores, con el debido cuidado para el tratamiento de la muestra de reacción, se pudo identificar un compuesto a una longitud de onda de cuyo espectro en el infrarrojo se muestra a continuación:

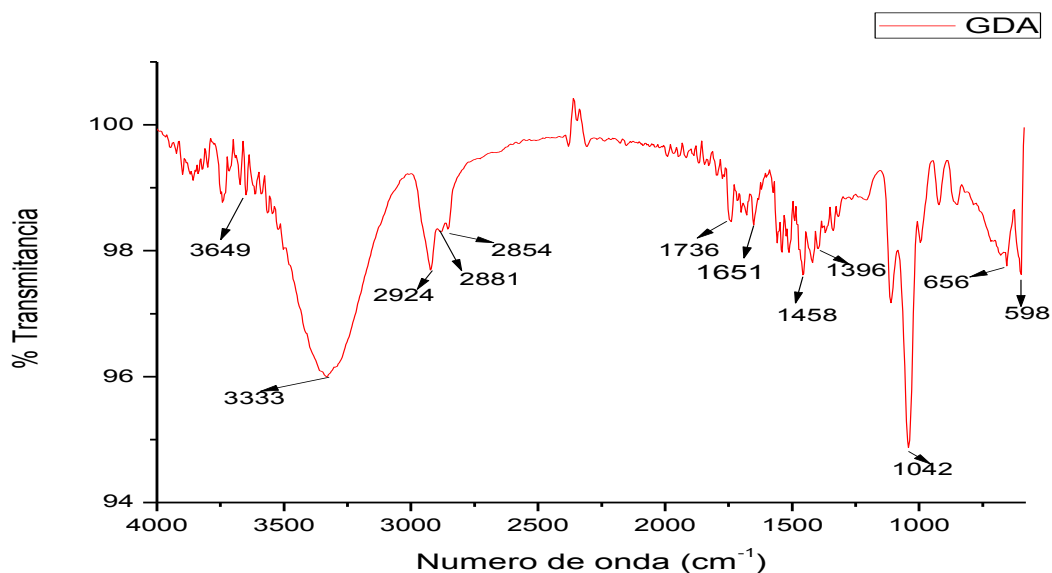


Figura 36. Espectro en el Infrarrojo para una muestra de reacción a una $[Gly]_0=50\text{mM}$, $V_{rxn0}=100\text{ ml}$, $m_{cat}=20\text{mg TiO}_2$, $t_{rxn}=220\text{ min}$ y $T=25^\circ\text{C}$. (24)

Como puede observarse, el porcentaje de Transmitancia para la lectura del presente espectro no es muy intensa, de hecho el máximo pico de Transmitancia se presenta a un número de onda de 1042 cm^{-1} con un valor del 94.87%, esto quiere decir que, cuantitativamente, la “radiación” en el infrarrojo absorbida tiende a ser poco significativa para el avance de la presente reacción, sin embargo nos muestra la lectura de un nuevo compuesto en aparición y, por lo tanto, nos reafirma las primeras etapas de conversión del glicerol.

A continuación se muestra un análisis cualitativo del espectro en el infrarrojo para una muestra de reacción a una $[Gly]_0=50\text{mM}$, $V_{rxn0}=100\text{ ml}$, $m_{cat}=20\text{mg TiO}_2$, $t_{rxn}=220\text{ min}$ y $T=25^\circ\text{C}$.

Tabla 5. Número de onda y porcentaje de Transmitancia para la muestra de reacción.

Número de onda (cm^{-1})	Transmitancia %	Debido a:	Enlace
3649	98.89	Tensión por estiramiento	O-H
3615	98.90	Diferentes efectos intermoleculares de polivalentes	alcoholes O-H
3588	98.90		
3564	98.60		

Número de onda (cm ⁻¹)	Transmitancia %	Debido a:	Enlace
3545	98.59		
3526	98.34		
3333	96.00	Tensión por estiramiento	O-H
2924	97.69	Tensión por estiramiento	C-H
2882	98.30	Tensión por estiramiento	C-H
2855	98.34	Estiramiento asimétrico	O=C-H
1736	98.57	Estiramiento	C=O
1651	98.41	Flexión	O-H del agua
1458	97.62	Flexión	C-H
1420	97.81	Flexión	O-H
1396	98.04	Tijereo (Bending)	C-H
1339	98.32	Flexión	C-O
1207	98.81	Estiramiento	C-O
1111	97.17	Estiramiento	C-O
1042	94.87	Estiramiento	C-O
995	98.13	Flexión	C-O
922	98.73	Flexión	C-O
849	98.73	Flexión	C-O
656	97.76	Flexión	C-H
598	97.62	Efecto múltiple	C-C-C=O

La tensión por estiramiento simétrico que acontece a un número de onda de 3649 cm⁻¹, $\nu_s(\text{OH})$, es debida al enlace del grupo hidroxilo de un alcohol, en este caso en la posición alfa (α) y beta (β) del aldehído, normalmente dicha lectura suele apreciarse entre los 3630 y 3600 cm⁻¹ y puede cambiar en base a la masa de los sustituyentes de la molécula⁴⁶, sin embargo, si consideramos los efectos de la posición alfa y beta en conjunto, resultan diversas lecturas en el rango de los 3600 a 3500 cm⁻¹ debidas a los efectos intramoleculares de los dioles⁴⁷.

Para efectos de identificación y reconocimiento del producto de reacción se pueden observar cuatro vibraciones específicas para esta molécula:

1. Estiramiento asimétrico del carbono carbonilo, $\nu_{as}(\text{O=C-H})$.
2. El primer armónico del carbono carbonilo por estiramiento, $\nu_s(\text{C=O})$.
3. Efecto de balanceo del hidrógeno unido al carbono carbonilo, $\nu_p(\text{C-H})$.
4. El estiramiento del C-H en la resonancia de fermi con el tijereo del C-H, $\nu_\delta(\text{C-H})$.

Los grupos carbonilos de los aldehídos absorben ligeramente a frecuencias más altas que las correspondientes cetonas. Los aldehídos alifáticos absorben en un rango de frecuencias de entre 1740 y 1720 cm⁻¹ de número de onda⁴⁸. En este caso, el estiramiento asimétrico del carbono carbonilo, $\nu_{as}(\text{O=C-H})$, correspondiente a 1735 cm⁻¹, y ser un valor "relativamente" alto dentro del rango, indica que existe una sustitución en el carbono alfa, sin embargo también se posee una sustitución en la

posición beta, lo que evita que la frecuencia se incremente, como es en el caso un aldehído alfa-beta insaturado o el benzaldehídos cuya frecuencia de absorción llega a disminuir hasta la región de $1710\text{-}1685\text{ cm}^{-1}$.

La lectura de la vibración molecular registrada a un número de onda de 2855 cm^{-1} es atribuida a la resonancia de Fermi entre el C-H de un aldehído alifático, $\nu_{as}(\text{OCH})$, y el primer armónico de la vibración por balanceo del aldehído que aparece usualmente es en 1390 cm^{-1} , en este caso 1396 cm^{-1} , cuyo corrimiento es debida a la influencia de los grupos hidroxilos de la molécula.

La última lectura de gran importancia resulta ocurrir a un número de onda de 598 cm^{-1} , la cual corresponde diversos fenómenos atribuidos al carbono alfa, beta así como al grupo carbonilo⁴⁹.

Por lo tanto, una de las moléculas resultantes de la foto-oxidación catalítica de glicerol es el gliceraldehído, ello en base al estudio de identificación por espectroscopia infrarroja.

Se tiene que considerar que los aldehídos son fácilmente oxidados a sus correspondientes ácidos carboxílicos, por lo que la aparición de impurezas de dichos ácidos puede ocurrir y, por lo tanto, malinterpretar la lectura de un IR⁵⁰, además, los procesos de foto-oxidación catalítica son susceptibles a oxidación y por lo tanto a la obtención de un ácido carboxílico, como lo es el ácido glicólico.

Se estudió la reacción de foto-oxidación a distintos tiempos para la identificación de moléculas orgánicas producto de la reacción, a tiempos de 210 y 300 min, a las condiciones de $[\text{Gly}]_0=50\text{ mM}$, $V_0=100\text{ mL}$, $m_{\text{cat}}=20\text{mg TiO}_2$, $T_{\text{prom}}=25.3^\circ\text{C}$ y realizando un comparativo con una solución de Glicerol.

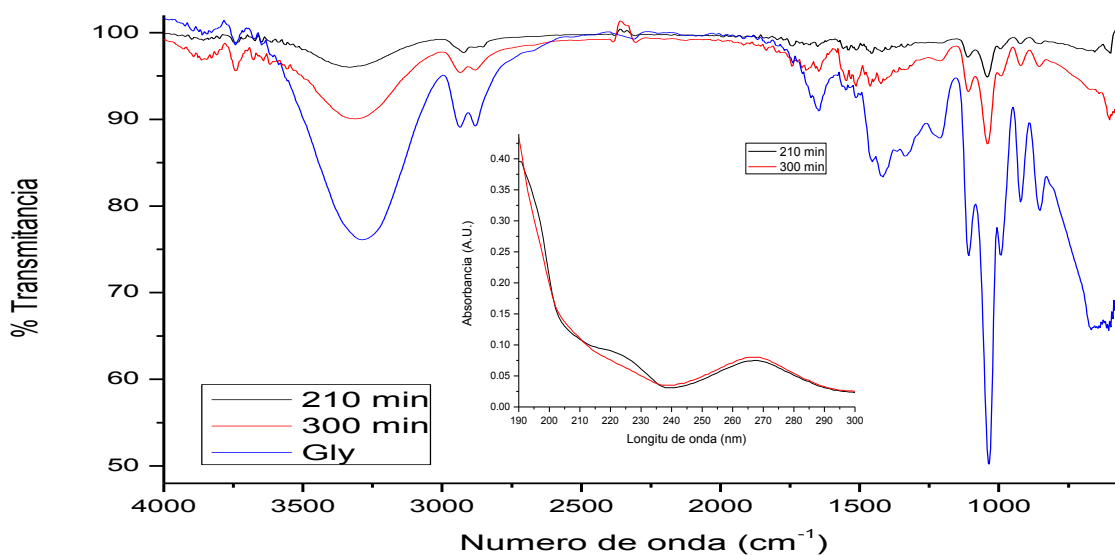


Figura 37. Seguimiento de la reacción de foto-oxidación a distintos tiempos mediante Espectroscopia en el infrarrojo y espectroscopia UV-Vis(24).

La Figura 37 muestra el comportamiento de la reacción al cambiar ligeramente la concentración de gliceraldehído a los tiempos de 210 a 300 min. Cerca de la región del número de onda de 1736 cm^{-1} se aprecia los efectos por estiramiento del gliceraldehído, en comparación de la molécula de glicerol el cual se diferencia por los picos característicos a 1416 y 1331 cm^{-1} . No se identificaron señales características para la muestra tomada a 210 min, en la cual se observó la aparición de una lectura en UV-Vis a los 222 nm. Las lecturas y análisis obtenidos y realizados mediante las dos técnicas

mencionadas muestran la aparición de especies en solución resultado de la foto-oxidación catalítica del glicerol, sin embargo se sabe que para esta reacción se pueden obtener productos de reacción de manera paralela pero que sólo han sido identificados utilizando cromatografía de gases acoplado a un espectrofotómetro de masas⁸. La ventaja en la utilización de IR es que puede apreciarse de manera más confiable los efectos de los electrones foto-generados y las especies adsorbidas⁵¹, sin embargo esto se logra si las mediciones se llevan a cabo de manera in situ.

A continuación se presentan los comparativos de las diversas fuentes en la literatura de los espectros de Infrarrojo, tanto de los reactivos como de los productos, obtenidos a partir de la foto-oxidación catalítica de glicerol.

El Instituto Nacional de Estándares y Tecnología (NIST por sus siglas en inglés) tiene publicado un espectro IR tanto para el glicerol, así como para la molécula de Dihidroxiacetona.

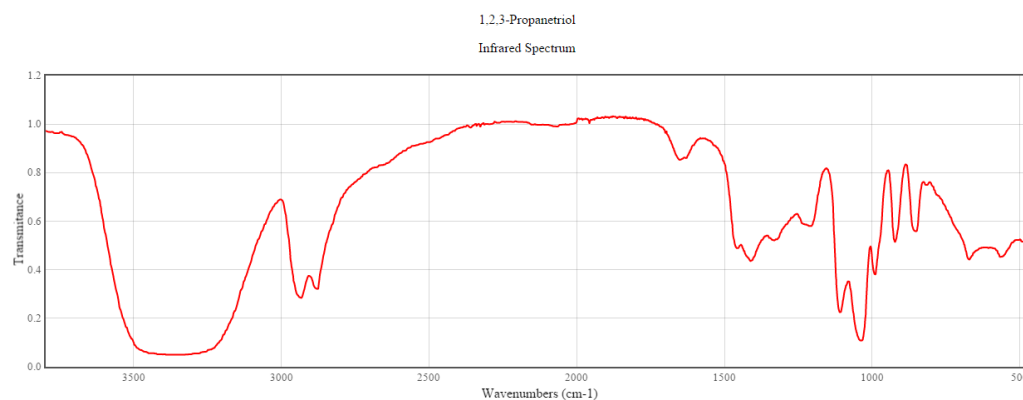


Figura 38. Espectro en el infrarrojo para el glicerol (1,2,3-Propanetriol) - NIST

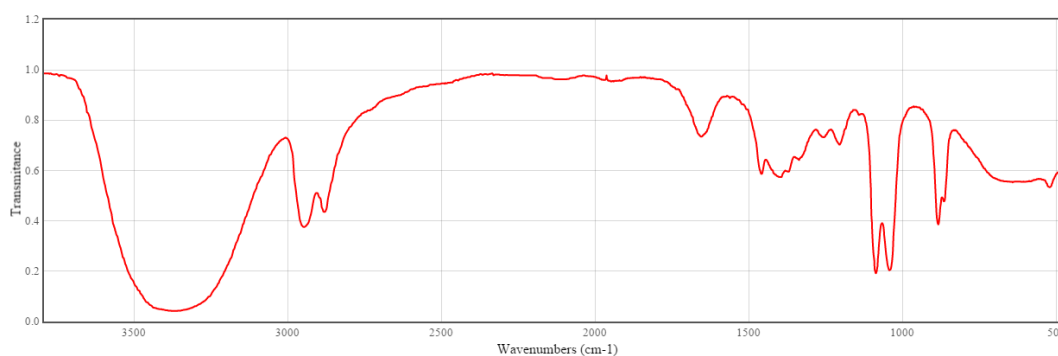


Figura 39. Espectro en el infrarrojo para el Gliceraldehído - NIST

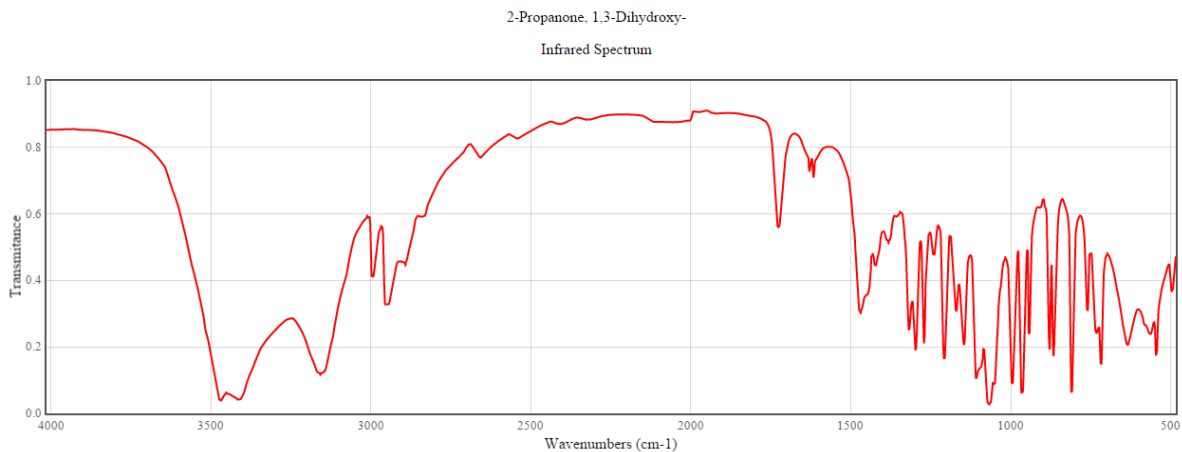


Figura 40. Espectro en el Infrarrojo para la Dihidroxiacetona (1,3-Dihidroxiopropanona) - NIST

ANEXO 6.- Espectroscopia UV-Vis

La técnica de espectroscopia UV-vis nos muestra la tendencia en el cambio por concentración con respecto al producto de reacción obtenida a partir de las variables estudiadas (masa de catalizador, flujo de oxígeno al medio reactivo, temperatura del medio de reacción y concentración inicial de la solución). A pesar de que se ha estudiado la reacción de foto-oxidación catalítica por diversos investigadores, hasta el momento dichos estudios se enfocan en mayor medida a la obtención de algún producto de reacción y en la mayoría se soslaya el efecto de todas las variables del sistema. Debido a que se tiene conocimiento de la capacidad de la molécula de glicerol para oxidarse en condiciones foto-catalíticas y obtener productos como el gliceraldehído, Dihidroxiacetona, ácido acético, hidrógeno, entre otros, en este caso mediante la técnica de espectroscopia UV-Vis se estudiarán los resultados obtenidos que muestran las tendencias de las variables a partir de los espectros característicos en el seguimiento de la reacción para la obtención y detección de productos característicos.

Se presentan tres tendencias.

Tendencia # 1

La primera tendencia, mostrada en la Figura 41, y con el cual basaré mis argumentos y estudio de las variables, muestra la aparición de una especie a una longitud de onda de 266 nm, cuya absorbancia fue cambiando, y por lo tanto la concentración fue en aumento en base al tiempo y las variables estudiadas.

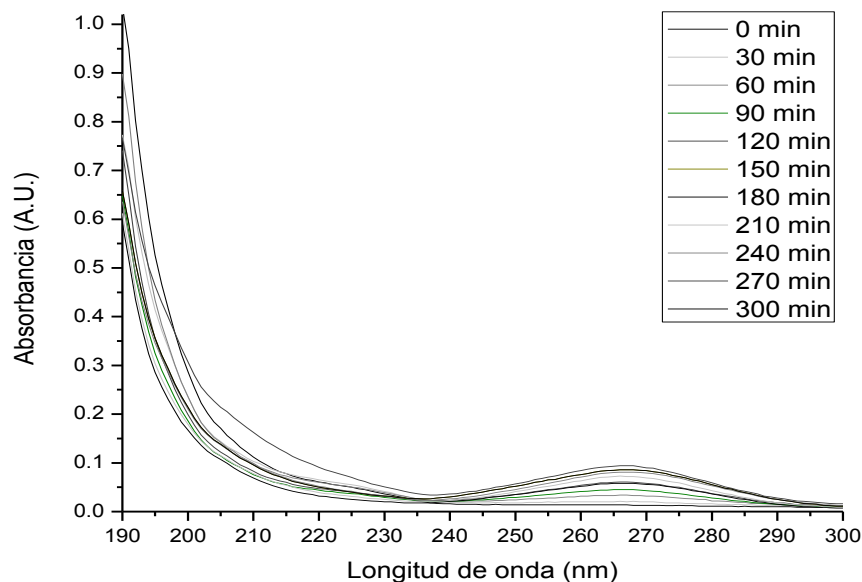


Figura 41. Espectrograma UV-vis para la reacción de foto-oxidación (3) – Tendencia #1

La Figura 41 muestra el espectro de absorción en la región ultravioleta de la reacción de foto-oxidación catalítica de glicerol a $[Gly]_0=200$ mM, $V_{rxn,0}=100$ ml, $m_{cat}=20$ mg, $F_{O_2}=0$ ml/min, $T_{prom}=26.5^\circ\text{C}$. Esta tendencia, como se verá más adelante, se observa en la mayoría de las reacciones estudiadas, incluso sin el catalizador de Oxido de Titanio.

Tendencia # 2

La segunda tendencia, como es de apreciarse en Figura 42, es posible valorar la aparición de una especie a 222 nm, dicha especie por lo general se capta en las primeras fases de la reacción.

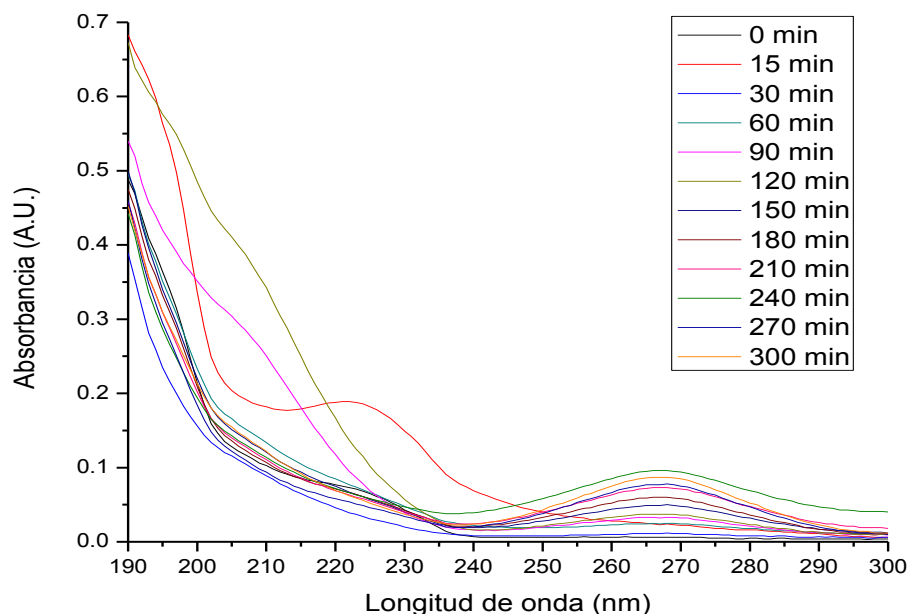


Figura 42 . Espectrograma UV-vis para la reacción de foto-oxidación (25) – Tendencia #2

La Figura 42 muestra 2 lecturas prominentes en el espectro de absorción en la región ultravioleta de la reacción de la foto-oxidación catalítica de glicerol, dichas lecturas se detectan a una longitud de onda de 222 nm y 266 nm. El compuesto detectado a 222 nm se registró en un tiempo de 15 min de irradiación UV, degradándose posterior a este tiempo y lográndose obtener las lecturas del compuesto de la tendencia #1, así como su incremento en la concentración después de los 30 min. Las condiciones de reacción del espectro mostrado con anterioridad corresponden a $[Gly]_0=100$ mM, $V_{rxn,0}=100$ ml, $m_{cat}=20$ mg, $F_{O_2}=0$ ml/min, $T_{prom}=30.9^\circ\text{C}$. Esta tendencia, como se verá más adelante, sólo se observa en una cantidad muy limitada de reacciones, así como de variables de estudio.

Tendencia # 3

La tercera tendencia se refiere a aquellas lecturas, que por espectroscopia UV-vis, no muestran la aparición de ninguna especie, dicha tendencia sólo se observa para las reacciones realizadas con un flujo de oxígeno.

La Figura 43 muestra los espectros del seguimiento de la reacción de la foto-oxidación catalítica de glicerol con flujo de oxígeno. Como se estudiará más adelante con mayor detalle, este comportamiento es debido a que el oxígeno tiene mayor capacidad de oxidar a la molécula de glicerol, y a cualquier otra molécula derivada del mismo, llegando a mineralización total, obteniéndose dióxido de carbono, monóxido de carbono, hidrógeno y agua, es por ello que no es posible detectarse en ningún caso la lectura de los intermediarios.

Las condiciones de reacción del espectro mostrado a continuación corresponden a $[\text{Gly}]_0=100 \text{ mM}$, $V_{\text{rxn},0}=100 \text{ ml}$, $m_{\text{cat}}=0 \text{ mg}$, $F_{\text{O}_2}=200 \text{ ml/min}$, $T_{\text{prom}}=26.6^\circ\text{C}$.

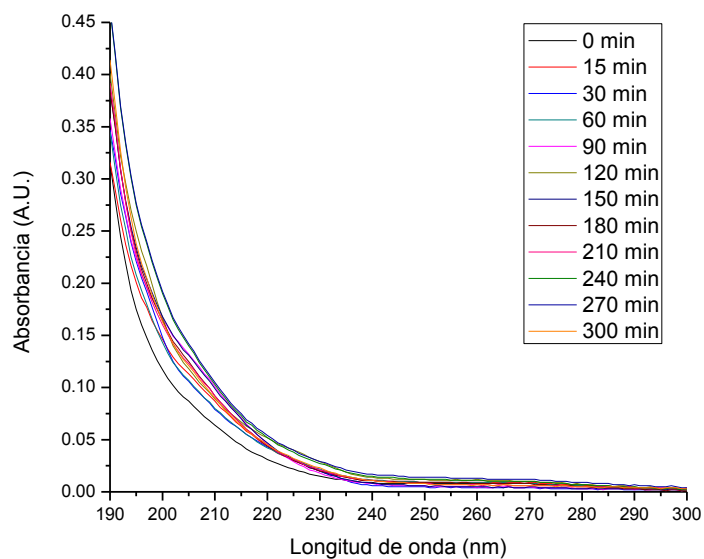


Figura 43. Espectrograma UV-vis para la reacción de foto-oxidación (8) – Tendencia #3