



Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo



División de Estudios de Posgrado

Síntesis de catalizadores de Cobre en óxidos mixtos de Ti-Si y su aplicación en la reacción de oxidación selectiva del glicerol hacia productos de valor agregado.

Tesis para obtener el grado de Maestría en Ciencias de la
Ingeniería Química

Presenta:

Ing. Jorge Luis Sánchez Escobar

Director: Dr. Jaime Espino Valencia

Co-directora: Dra. Reyna Natividad Rangel

Morelia, Michoacán

Agosto, 2022.



Asunto: Impresión de Tesis.

Lic. Ulises Gutiérrez Vázquez
Jefe del Departamento de Titulación de la
U.M.S.N.H.

Por este medio nos dirigimos a usted de la manera más atenta para notificarle, que después de haberle dado seguimiento al desarrollo de la tesis: "SÍNTESIS DE CATALIZADORES DE COBRE EN ÓXIDOS MIXTOS DE Ti-S₂ Y SU APLICACIÓN EN LA REACCIÓN DE OXIDACIÓN SELECTIVA DEL GLICEROL HACIA PRODUCTOS DE VALOR AGREGADO", después de haber revisado el manuscrito que presentó el alumno **Jorge Luis Sánchez Escobar** con matrícula **0849099F** concluimos que cumple con los requisitos académicos y con lo establecido en el Reglamento General de Estudios de Posgrado para el desarrollo de su Tesis.

Por lo anterior este Comité Tutorial da el aval para su impresión final.

Director: Dr. Jaime Espino Valencia 04001940

Codirector: Dra. Reyna Natividad Rangel 09100366

Vocales:

Dra. Ma. del Carmen Chávez Parga 07001002

Dr. Rafael Maya Yescas 04002040

Dr. José Luis Rico Cerda 9400409

Atentamente.
Morelia, Michoacán a 08 de agosto de 2022.

Dr. Luis Fernando Lira Barragán
Coordinador de la Maestría en Ciencias en Ingeniería Química.



DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE
POSGRADO Y ING. QUÍMICA

LFLB/mcpa.



DEPARTAMENTO DE POSGRADO

Facultad de Ingeniería Química / Universidad San Nicolás de Hidalgo
Francisco J. Mújica S/N / Col. Felicitas del Río / C.P. 58001 / Morelia, Michoacán / Tel. y Fax: 443 327 3584
<http://posgrado.fiq.umich.mx/>

CONTENIDO

RESUMEN	1
ABSTRACT	1
1. INTRODUCCIÓN	2
1.1 ANTECEDENTES	5
1.1.1 Glicerol	5
1.1.2 Fotocatalizadores de TiO ₂	8
1.2. JUSTIFICACIÓN.....	11
1.3. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	12
1.4. HIPÓTESIS.....	13
1.5. OJETIVOS	13
1.5.1 Objetivo general.....	13
1.5.2 Objetivos particulares	13
2. MARCO TEÓRICO.....	14
2.1 Glicerol	14
2.2 Rutas de reacción de la foto-oxidación del glicerol	21
2.3 Método sol-gel	23
2.4 EISA (Autoensamblaje inducido por evaporación).....	27
2.5 Radiación de acuerdo con el espectro electromagnético.....	28
2.6 Foto-catalizadores.....	29
2.7 Proceso foto-catalítico	32
2.8 Criterios de selección de fotocatalizadores	38
2.9 Cinética de las reacciones foto-catalíticas del glicerol con TiO ₂	39
3. METODOLOGÍA.....	42
3.1 Síntesis.....	43
3.2 Tratamiento térmico	46
3.3 Reacción	47
3.4 Caracterización.....	47

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	48
4.1 Análisis Termogravimétrico (TGA).....	48
4.2 Distribución de tamaño de poro y área BET	50
4.3 Resultados de Difracción de Rayos X	52
4.3.1 DRX catalizadores CuTiSi a diferentes concentraciones	52
4.3.2 DRX del catalizador con 50%Cu-50% TiO ₂	53
4.4 Reacción de gliceraldehído seguida a través de UV-Vis.....	54
4.5 foto-oxidación de glicerol.....	56
4.5.1 Reacciones con cobre en medio ácido por HPLC	56
4.5.2 Cinética de reacción para medio ácido	60
4.5.3 Reacciones con catalizador en peso en medio básico	65
4.5.4 TGA de catalizadores con cobre (síntesis en medio básico).	66
4.5.5 Reacciones con cobre al 15% en peso en medio básico	66
4.5.6 Cinética de reacción para medio básico.....	68
5. Conclusiones.....	71
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	73
DIAGRAMA DE GANTT	77

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Distribución porcentual de la producción de biocombustibles líquidos en el mundo (2019).	3
Figura 2. Producción de glicerol y biodiésel.....	4
Figura 3. Rutas de reacción del glicerol.....	5
Figura 4. Molécula del glicerol.	15
Figura 5. Reacciones del glicerol	15
Figura 6. Vías de reacción de la oxidación de glicerol.....	16
Figura 7. Reacciones de Hidrogenólisis	17
Figura 8. Eterificación de glicerol	18
Figura 9. Rutas de eterificación con alquenos	19
Figura 10. Rutas de eterificación con alcoholes.....	19
Figura 11. Ruta de reacción y productos de la pirolisis y Gasificación.....	21
Figura 12. Rutas de reacción de oxidación.....	22
Figura 13. Vía de reacción para la oxidación de glicerol en presencia de catalizadores con TiO ₂	23
Figura 14. Óxido de Silicio	24
Figura 15. Método Sol-Gel	24
Figura 16. Conductor, semiconductor y aislante	29
Figura 17. Bandas de valencia de semiconductores a diferentes pH.....	31
Figura 18. Procesos de transferencia de electrones y transferencia de energía.	35
Figura 19. Ruptura foto-oxidativa del agua y biomasa	37
Figura 20. Ruta de fotooxidación	39
Figura 21. Metodología general.....	42
Figura 22. Síntesis de catalizadores	46
Figura 23. Análisis TGA muestra CuTiSi 0%	48
Figura 24. Análisis TGA de las 5 muestra CuTiSi.....	49
Figura 25. Análisis TGA de muestra CuTiSi15% medio ácido (a) y CuTiSi15% medio básico (b)	50
Figura 26 Las isothermas de adsorción/desorción.....	51
Figura 27. DRX de los catalizadores a diferentes contenidos de Cu	53
Figura 28. DRX del catalizador 50 % Cu-50%TiO ₂	54
Figura 29. Curva de calibración del glicerol	55
Figura 30. Catalizadores de cobre uv-vis.....	55
Figura 31. Seguimiento de reacción del glicerol mediante HPLC.....	56
Figura 32. Acumulación de Gliceraldehído	57
Figura 33. Acumulación de Formaldehído	57
Figura 34. Acumulación del Ácido Fórmico.....	58
Figura 35. Reacciones del glicerol	59
Figura 36. Cinética de reacción de catalizadores 0% Cobre de gliceraldehído (a), Formaldehído (b) y ácido fórmico (c)	62

Figura 37. Cinética de reacción de catalizadores 5% Cobre de gliceraldehído (a), Formaldehído (b) y ácido fórmico (c)	63
Figura 38. Cinética de reacción catalizadores 10% Cobre de gliceraldehído (a), Formaldehído (b) y ácido fórmico (c)	63
Figura 39. Cinética de reacción de catalizadores 15% Cobre de gliceraldehído (a), Formaldehído (b) y ácido fórmico (c).....	64
Figura 40. Cinética de reacción catalizadores con 20% Cobre de gliceraldehído (a), Formaldehído (b) y ácido fórmico (c)	64
Figura 41. Análisis TGA de muestra CuTiSi15% medio ácido (a) y CuTiSi15% medio básico (b)	66
Figura 42. Acumulación del glicerol en medio ácido y básico.....	67
Figura 43. Acumulación del Productos Medio básico	67
Figura 44. Cinética del formaldehído en medio básico.....	68
Figura 45. Cinética del gliceraldehído en medio básico	69

ÍNDICE DE SIGLAS Y ABREVIATURAS

Ed	
Energía de ionización del donador	34
Eid	
Energía de Ionización	34
$^{\circ}C$	
Grados centígrados	46, 50
<i>BET</i>	
Brunauer-Emmett-Teller	47, 50
<i>BJH</i>	
Barrett-Joyner Halenda	47
<i>C</i>	
Concentración	40
C_0	
Concentración inicial	40
<i>DHA</i>	
Dihidroxiacetona	7
<i>DRX</i>	
Difracción de Rayos X	47, 52, 53, 54
e^-	
Electrón	36
E_a	
Energía del receptor	34
<i>ENH</i>	
Voltios respecto al potencial	31
<i>g</i>	
Gramos	41, 52
<i>GLY</i>	
Glicerol	7
<i>GLYA</i>	
Ácido glicérico	7
<i>GIYCA</i>	
Ácido glicólico	60
<i>GIYHYDE</i>	
Gliceraldehído	60
<i>h</i>	
Horas	34, 37, 59
<i>HOMO</i>	
El último nivel energético ocupado con electrones	38
<i>HPYA</i>	
Ácido hidroxipirúvico	7, 60
$h\nu$	34
Ancho de banda	34

Constante de proporcionalidad	61
<i>K</i>	
Constante de equilibrio	5, 41
<i>LUMO</i>	
el primer nivel energético vacío de electrones	38
<i>M</i>	
Molaridad	5, 59, 73, 74, 77
<i>mg</i>	
Miligramos	62
<i>min</i>	
Minutos	45, 46
<i>mM</i>	
minimoles	60
<i>nm</i>	
Nanometros	34
<i>pH</i>	
Medida de acidez o alcalinidad	25, 27, 31
<i>r</i>	
Velocidad de reacción	40
<i>SiO₂</i>	
Óxido de Silicio (IV)	73, 77
<i>t</i>	
Teimpo	40
<i>TGA</i>	
Análisis Gravimétrico Térmico	47, 48, 49, 50, 66
<i>TiO₂</i>	
Titania	8, 21, 23, 36, 37, 39, 53, 54, 60, 73, 74, 75, 77
<i>Ti-Si</i>	
Monolito compuesto de silicio y titanio	1
<i>UV</i>	
Ultravioleta	38
<i>VB</i>	
Banda de Valencia	34, 37
λ	
Longitud de Onda	34
<i>A</i>	
área iluminada de la ventana del reactor	41, 60, 61, 68
<i>CCat</i>	
Concentración del catalizador	41
<i>k</i>	
Constante de proporcionalidad	40, 41, 61, 62
β	
Parámetro cinético	41
ε	
Coefficiente de absorción de la luz del catalizador	41

RESUMEN

En el presente trabajo se sintetizaron catalizadores basados en óxidos mixtos de Ti-Si dopados con Cobre, cuya intención fue fragmentar la molécula del glicerol a través de la reacción de oxidación selectiva por fotocatalisis y determinar cómo influye la concentración de cobre en los catalizadores en la obtención de los productos de reacción como: gliceraldehído y formaldehído. Los materiales fueron sintetizados mediante el método EISA conservando el 14 % en peso de Ti en el óxido mixto, adicionando durante el proceso cobre a diferentes concentraciones en peso (0, 5, 10, 15 y 20%). El sol obtenido fue depositado en fracciones de 2.5 ml en recipientes de plástico y secados a temperatura para formar los materiales que se llamaron monolitos que posteriormente, fueron tratados térmicamente a 500 °C durante 4 horas y caracterizados por TGA-DSC, Método BET, DRX y el seguimiento a la reacción de oxidación del glicerol se realizó por UV-Vis y HPLC. Los resultados de TGA mostraron una pérdida de peso cercano al 38 % para el material sin cobre, cercano a los 750 °C, esto puede atribuirse a compuestos volátiles que aún estaban atrapados dentro de la estructura. En los sólidos a diferentes concentraciones de cobre la pérdida de peso se encuentra entre 32 y 35 % a 750 °C, perdiendo su mayor proporción cerca de los 250 °C. Los materiales mostraron diámetro de poro de 1.42 nm, obteniendo áreas superficiales en un intervalo de 457 a 380 m²/g para los catalizadores de cobre. Mientras que los productos obtenidos de reacción identificados por HPLC fueron el ácido fórmico, gliceraldehído y el formaldehído, obteniendo mayor cantidad de este último, observando que los catalizadores con el 15% y el 20% en peso de cobre fueron los que mostraron mayor actividad fotocatalítica para los catalizadores de cobre.

Palabras clave: Glicerol, Fotocatalisis, Titania, Dopaje, Oxidación

ABSTRACT

In the present work, catalysts based on mixed oxides of Ti-Si doped with copper were synthesized, whose intention was to fragment the glycerol molecule through the reaction of selective oxidation by photocatalysis and determine how the concentration of copper influences the obtaining. of reaction products such as: glyceraldehyde and formaldehyde. The materials were synthesized using the EISA method, keeping 14% by weight of Ti in the

mixed oxide, adding copper at different concentrations by weight of 0, 5, 10, 15 and 20% during the process. The sol obtained was deposited in 2.5 ml fractions in plastic containers and dried at temperature to form the materials that were called monoliths, which were subsequently thermally treated at 500 °C for 4 hours and characterized by TGA-DSC, BET Method. XRD and monitoring of the glycerol oxidation reaction was performed by HPLC. The TGA results showed a weight loss close to 38% for the material without copper, close to 750 °C, this can be attributed to volatile compounds that were still trapped within the structure. In solids at different concentrations of copper, the weight loss is between 32 and 35% at 750 °C, losing its highest proportion near 250 °C. The materials showed a pore diameter of 1.42 nm, obtaining surface areas in a range from 457 to 380 m²/g for the copper catalysts. While the products obtained from the reaction identified by HPLC were formic acid, glyceraldehyde and formaldehyde, obtaining a greater amount of the latter, observing that the catalysts with 15% and 20% by weight of copper were the ones that showed the highest photoactivity catalytic for copper catalysts.

Keywords: Glycerol, Photocatalysis, Titania, Doping, Oxidation

1. INTRODUCCIÓN

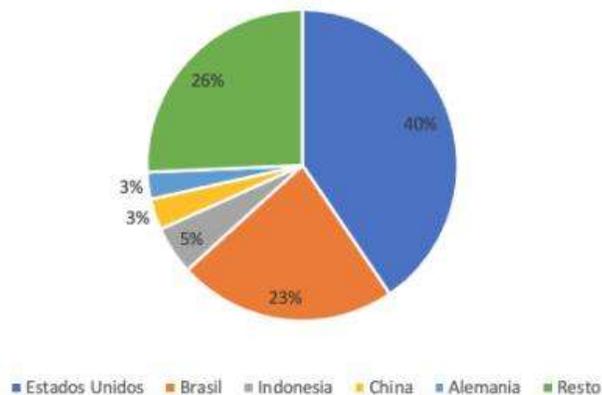
En los últimos años se han buscado alternativas en la sustitución del uso de combustibles fósiles, debido a la disminución de las reservas de petróleo y carbón que sostienen a la sociedad tendiendo la mirada hacia el uso de los biocombustibles. Lo anterior ocasionado por la existencia de una crisis energética que ha llevado a repensar sobre el uso eficiente de los recursos energéticos y cómo lograr nuevas fuentes de energía, aunado a que estas fuentes de energía no deben dañar el medio ambiente. Se puede decir, que la combustión del biodiésel se ajusta a estas necesidades puesto que produce mucha menor cantidad de polvo (como los Benzopirenos que poseen acción cancerígena), humo y monóxido y dióxido de carbono por lo que resulta menos tóxico y más fácilmente biodegradable que el diésel procedente de los combustibles fósiles (Lafuente, 2017).

Sin embargo, a causa de la producción de biodiésel que continuamente ha ido en incremento, esto ha generado una alta disponibilidad en el mercado del glicerol, lo que ha conducido a una disminución sobre los precios del glicerol en sus diferentes calidades, por tanto, esto se ha convertido en un punto favorable para la exploración de nuevas

tecnologías que permitan la transformación del glicerol a otros compuestos, lo que al mismo tiempo podrá asegurar la sostenibilidad tanto del biodiésel como de las industrias oleo químicas. Por lo que, es necesario implementar procesos que permitan la transformación del glicerol en productos de mayor valor agregado.

Una de las ventajas de la molécula del glicerol, es que presenta tres grupos hidroxilo además de sus propiedades químicas y físicas, del cual se pueden obtener una amplia variedad de compuestos derivados dependiendo del tipo de reacción que se lleve a cabo.

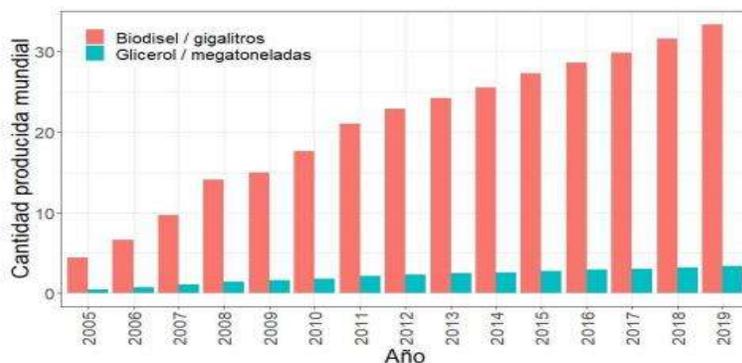
A principios de la década de 2000, no existía mucha producción de biodiésel, pero esta se incrementó por medio de la transesterificación, usando principalmente aceite de palma, soja y colza, al ser el glicerol el principal producto secundario del biodiésel. El precio de la glicerina pura o glicerol se encuentra cerca a los \$81.50 pesos por kilogramo, mientras que el precio del gliceraldehído es de \$3,686 pesos por 50 mg. En la figura 1 se muestran los cinco principales países productores de biocombustibles, destacando los siguientes: Estados Unidos (40 %), Brasil (23 %), Indonesia (5 %), China (3 %), Alemania (3 %), el 26% restante de la producción se distribuye en los restantes países del mundo, con una participación destacada de Francia, Argentina, Tailandia, India y España. (Torroba, 2020).



Torroba, A. (2020). *Atlas de los biocombustibles líquidos 2010-2019*. San Jose: Creative Commons. Valliyappan, T., Bakhshi, N., & Dalai, A. (2008). Pyrolysis of glycerol for the production of hydrogen or syn gas”.

Figura 1. Distribución porcentual de la producción de biocombustibles líquidos en el mundo (2019).

La figura 2 muestra una estimación de la generación del biodiésel en conjunto con la producción del glicerol, donde se muestra el crecimiento de este subproducto (Saengarun et al., 2017).



Saengarun, Petsom, & Tungasmita. (2017). Etherification of Glycerol with Propylene or 1-Butene. *The Scientific World Journal*.

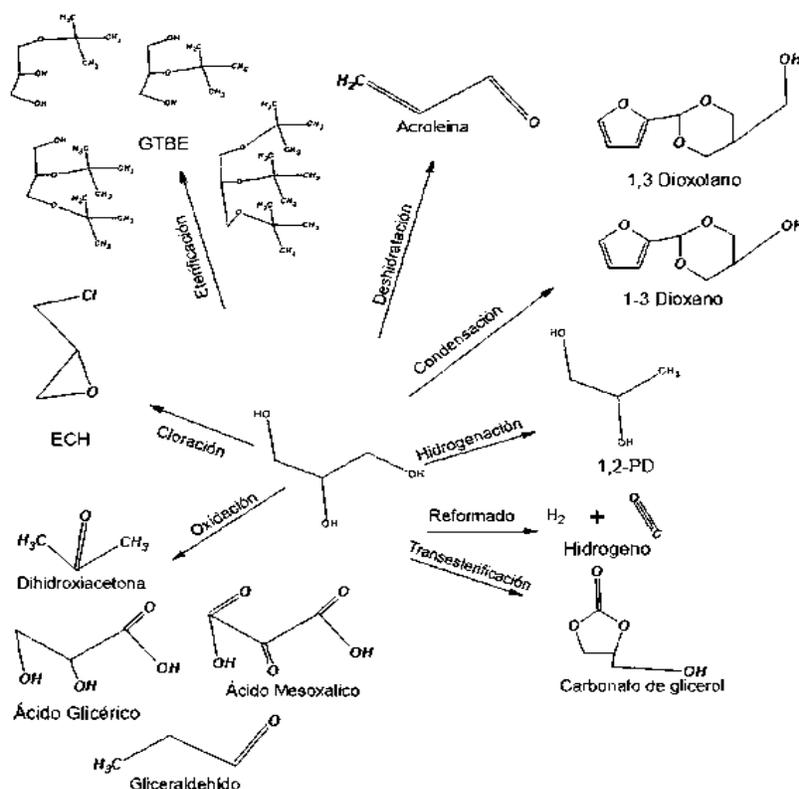
Figura 2. Producción de glicerol y biodiésel

Se ha reportado que la producción de glicerol pasando del año 2020 alcanzaría cerca de 3.000 millones de toneladas anuales, superando la demanda de este producto (Saengarun, Petsom, & Tungasmita, 2017), por lo que es un campo de oportunidad para desarrollar tecnología y procesos que permitan obtener productos de mayor valor agregado, entre ellos haciendo uso de sólidos catalíticos que permitan orientar la reacción hacia una selectividad favorable, por lo que en el presente proyecto, se sintetizaron catalizadores mixtos de Ti-Si dopados con diferentes contenidos de cobre para estudiar su comportamiento en la reacción y la influencia que provoca el metal cobre en la estructura del óxido mixto Ti-Si

1.1 ANTECEDENTES

1.1.1 Glicerol

Las transformaciones del glicerol pueden ser realizadas por medio de reacciones como: oxidación, reducción, deshidratación, esterificación entre otros, sin embargo, la oxidación es de la mayormente utilizada para la obtención de productos con mayor valor agregado, en la figura 3 se muestran algunas de reacciones del glicerol.



Adaptado de Kong, P. S.; Aurora, M.K.; Wan Daub, W.M.A. Renew. Sust. Energ. Rev. 2016.

Figura 3. Rutas de reacción del glicerol

A través de la reacción de hidrogenólisis en presencia de catalizadores, es posible obtener el 1,2-propanodiol, este producto se utiliza como aditivo alimentario y en productos farmacéuticos debido a sus propiedades humectantes y saborizantes. También está

presente como aditivo en pinturas, en desinfectantes de manos y como fluido hidráulico en máquinas. El 1,3-propanodiol se puede obtener por procesos químicos tradicionales tales como la hidratación de la acroleína o la hidroformilación del óxido de etileno, o bien por fermentación biológica a partir del glicerol utilizando diferentes microorganismos como *Citrobacter freudii*, *Klebsiella pneumoniae* o *Clostridium butyricum* entre sus aplicaciones destacan como estabilizante térmico en la producción de plásticos y como componente en anticongelantes y tintas acuosas; la reformación catalítica con vapor de agua para la producción de hidrógeno que puede ser utilizado como combustible.

Por lo anteriormente mencionado, es necesario generar tecnología para aprovechar los subproductos de gran utilidad, que pueden ser obtenidos haciendo uso de la actividad fotocatalítica de sólidos semiconductores, dicha técnica puede traer ventajas energéticas en comparación a los procesos térmicos de la actualidad como lo son la combustión, la gasificación o el reformado de vapor. En este proyecto se plantea hacer uso de la radiación electromagnética UV para llevar a cabo la reacción química, es una razón para adentrarnos en la generación de foto-catalizadores que mejoren el rendimiento y costos, ya que los procesos existentes, aún no son una alternativa rentable.

En cuanto a los sólidos catalíticos empleados para la reacción por oxidación del glicerol se han empleado al TiO_2 con cobre, sin embargo el área superficial, porosidad y estabilidad térmica no han sido del todo determinadas, se ha reportado que la mezcla sílice-titania ayuda a contrarrestar algunas deficiencias del TiO_2 ya mencionadas, además se ha observado que la adición de óxidos como el SiO_2 a su estructura, puede mejorar la estabilidad térmica y actividad fotocatalítica (Watanabe, Ma, & Song, 2009), es por ello que el adicionar TiO_2 al SiO_2 funciona como base para el desarrollo de un catalizador dopado con diferentes metales que puedan aumentar las propiedades fisicoquímicas de manera favorable.

Algunos resultados obtenidos de una serie de catalizadores bimetálicos de Pt-Cu soportados en carbono y se usaron para la oxidación de glicerol con oxígeno en una solución acuosa libre de base donde la selectividad del ácido glicérico libre alcanzó el 70,8 % con una conversión 86,2 % de glicerol sobre con un catalizador de Pt y Cu soportado en carbono, en la Tabla 1 se muestran los productos obtenidos del mejor catalizador reportado en el trabajo de Liang et al., 2011 a condiciones de reacción de catalizador 0.5 g, solución acuosa de glicerol 50 ml (0,1 g/ml), 60 °C, oxígeno 150 ml/min, 6 h.

Tabla 1 Oxidación de glicerol utilizando catalizadores monometálicos de Pt, Cu y bimetalicos de Pt-Cu sobre soporte de carbono.

Catalizador	Conversión (%)	Selectividad (%)					
		GLYA	DHA	GLYCA	GLYHYDE	HPYA	Cl b
5Pt- Cu/C	86.2	70.8	10.1	9.2	1.5	0	8.3

GLYA: ácido glicérico, DHA: 1,3-dihidroxiacetona, GIYCA: ácido glicólico, GIYHYDE: gliceraldehído y HPYA: ácido hidroxipirúvico.

Para la oxidación aeróbica de glicerol (GLY) se prepararon nanopartículas de Pt soportadas en Mg, Ah-hidrotalcita rehidratada (denominada re-Mg, Al1-LDH-Pt) mediante impregnación-reducción seguido de un proceso de rehidratación *in situ*, que mostró una alta actividad y selectividad hacia la oxidación de GLY, Tabla 2:

Tabla 2 Efecto de la relación Mg/Al sobre la actividad de oxidación de GLY

Catalizador	Conversión (%)	Selectividad (%)			
		GLYA	DHA	ITA	C2
Material	(%)				
re- Mg ₂ Al ₁ -LDH-Pt	16.6	64.8	20.5	0.4	2
re-Mg ₄ Al ₁ -LDH-Pt	29	74.3	19.2	1.1	2.5
re-Mg ₆ Al ₁ -LDH-Pt	34.9	77	16.8	2.4	1.9
re-Mg ₈ Al ₁ -LDH-Pt	45.8	73	15.9	2.5	4.6
re-Mg(OH) ₂ -Pt	33.2	49.7	14.4	5.5	10.4

De acuerdo con Brainer et.al, 2014, en su trabajo denominado la oxidación húmeda del glicerol usando ácidos orgánicos; selección de catalizador y evaluación cinética, ha reportado conversiones de glicerol del 98% con producción de ácidos glicérico, tartrónico y glicólico, y dihidroxiacetona. Así como se alcanzó un rendimiento de ácido glicérico del 69,8% y una selectividad de este compuesto del 70,6% después de 4 h de operación.(Brainer et al., 2014).

El trabajo de Oxidación de biodiésel glicerol sobre Pt soportado sobre soportes de carbono

de diferentes tamaños en solución libre de base reportados por (Zhang et al., 2012) , reportó que la actividad de los catalizadores Pt aumentó con la disminución del tamaño de partícula del soporte de carbono, lo que se atribuyó a la mayor accesibilidad de los reactivos a las nanopartículas de Pt. El mejor rendimiento del ácido glicérico alcanzó el 46,7% y el catalizador se mantuvo estable durante seis reciclados del soporte de carbono, lo que se atribuyó a la mayor accesibilidad de los reactivos a las nanopartículas de Pt. El mejor rendimiento del ácido glicérico alcanzó el 46,7% y el catalizador se mantuvo estable durante seis reciclados.

La producción selectiva de dihidroxiacetona y gliceraldehído por oxidación foto-asistida de glicerol (Mendoza et al., 2020) donde se encontró que la selectividad hacia DHA era del 87 % con 0,1 g/L de Fe-Pillared después de 8 h de reacción. Se observó la producción in situ de H₂O₂ y, por lo tanto, se concluyó que la oxidación del glicerol ocurre a través de un proceso fenton, es decir, adicionar radicales libres.

1.1.2 Fotocatalizadores de TiO₂

Se realizó la investigación de la fotooxidación de glicerol en suspensiones en las fases con catalizadores de TiO₂ comparados con comerciales en las fases anatasa, rutilo o anatasa-rutilo utilizando dos foto-reactores por lotes diferentes, un foto-reactor anular y un foto-reactor cilíndrico, donde los resultados indican que en ambos sistemas las muestras comerciales mostraron los mejores desempeños tanto en velocidad de reacción como en selectividad hacia 1,3-dihidroxiacetona, gliceraldehído, ácido fórmico y CO₂(Augugliaro et al., 2010).

El trabajo denominado evaluación de fotocatalizadores nanoestructurados basados en TiO₂ y su efectividad en el tratamiento de bacterias patógenas y contaminantes orgánicos, se realizó la adición de flúor y platino en una proporción en peso del 2% sobre la TiO₂, conduciendo a la obtención de Gliceraldehído (GCA) en la foto-oxidación de glicerol, usando una carga de 0.2 g/L de F-TiO₂ se obtuvo la mayor concentración de GCA (28.62 mM) después de 270 min de reacción.(Avila Martínez, 2018)

Mientras que, en el trabajo reportado por Avilés-García et al., las fases cristalinas mesoporosas mostraron como resultado áreas superficiales específicas entre 55 y 150 m²/g, y tamaños de poro promedio de aproximadamente 3,4 a 5,6 nm y además de un tamaño de

crystal promedio de alrededor de 7 a 13 nm. Estas meso-fases se utilizaron como fotocatalizadores para la degradación del 4-clorofenol (4CP) con luz ultravioleta obteniendo una degradación del 100% (Avilés-García et al., 2014)

En otro estudio, se sintetizaron fotocatalizadores de TiO₂ dopado con W y TiO₂ dopado con Mo se mediante el método EISA, fueron caracterizados mediante diferentes técnicas, de las que se encontró que la fase cristalina de anatasa fue obtenida a la temperatura de 400° C, sus áreas superficiales específicas son altas de aproximadamente 179 m²/gr. (Avilés-García et al., 2017). Los fotocatalizadores dopados degradaron el 95% de 4CP, tres veces más rápido que Degussa P25. Se logró una reducción del 69% del contenido de carbono orgánico total (COT) mediante un dopaje con 1% en peso de W. (Avilés-García et al., 2017)

En un estudio posterior sobre la actividad foto-catalítica de Titania, donde se ve mejorada por el dopaje con Mo y W, donde se obtuvieron varios materiales de dióxido de titanio (TiO₂) codopado con W y Mo a diferentes relaciones en peso, dando área superficiales altas de aproximadamente 191 m²/g, además de la presencia de una fase cristalina anatasa, los materiales codopados exhibieron tamaños de cristal más pequeños que aquellos con un solo dopante, ya que la cristalinidad era inhibida por la interacción de ambas especies, el catalizador de TiO₂ codopado presentó un 46% más de degradación de 4-clorofenol comparado con el Degussa P25.(Avilés-García et al., 2018)

Por lo que, la incorporación de dos cationes dopantes en Titania mejoró su rendimiento fotocatalítico, lo que se atribuyó a un efecto cooperativo al disminuir la recombinación de cargas fotogeneradas además de una alta capacidad de absorción de radiación, alta superficie y baja cristalinidad.

Cuando el TiO₂ se codopa con la misma cantidad de ambos cationes (1% en peso), se obtiene la mayor degradación y mineralización (97% y 74%, respectivamente). Las quinonas fueron los principales intermediarios en la oxidación del 4-clorofenol por W-Mo-TiO₂ y el 1,2,4-bencenotriol se degradó de forma incompleta (Avilés-García et al., 2018)

Por los antecedentes anteriormente mencionados, en la presente investigación se sintetizaron catalizadores compuestos de Ti-Si dopados con Cu, donde se puede decir que el TiO₂ es, con mucho, el material que posee las mejores propiedades fotocatalíticas (shri prasad & Madhavan, 2013) pero al no ser térmicamente estable y su área específica es relativamente baja además, esto lo menciona Galeano el área de superficie específica se

ve fuertemente disminuida cuando se somete a altas temperaturas; debido a la transformación a varias fases y al crecimiento de cristales (Galeano, Navío, Restrepo, & Marín, 2013) por lo que se espera que la mezcla Ti-Si en un óxido mixto, disminuya las desventajas anteriormente mencionadas para la TiO_2 .

1.2. JUSTIFICACIÓN

El presente estudio tiene la finalidad de explorar nuevas alternativas que permitan la transformación del glicerol a otros compuestos de mayor valor agregado, debido a la variedad de usos que se le puedan dar, y al mismo tiempo aportar formas de realizar transformaciones químicas más eficientes y sustentables para el ambiente, lo anterior, derivado del incremento en la producción del biodiésel provocando una alta disponibilidad en el mercado del glicerol, este aumento propicia un cambio favorable en la oferta y la demanda de este producto, dando como resultado una disminución sobre los precios para sus diferentes calidades debido a su excedente, esto se ha convertido en un punto clave para la exploración de nuevas tecnologías que permitan la transformación del glicerol a otras sustancias a través de diferentes tecnologías como la oxidación selectiva a través de la fotocatalisis.

El glicerol es una molécula altamente estable bajo condiciones normales de temperatura y presión, no es corrosivo y no se conocen efectos ambientales adversos, sin embargo es necesario tomar en cuenta que las propiedades físicas y químicas pueden llegar a contribuir, no dañar y/o preservar el medio ambiente lo que hace posible que sus procesos sean parte de una nueva cadena de suministro para contribuir de manera importante al desarrollo económico del país, pues los procesos químicos que generan un mayor impacto en la sociedad son aquellos que son sostenibles, y por lo tanto no comprometen a la naturaleza ni a los seres humanos.

Por lo anterior, el presente proyecto busca sintetizar catalizadores basados en óxidos mixtos de Ti-Si dopados con metales (Cu) que permitan fragmentar la molécula del glicerol a través de la reacción de oxidación selectiva por fotocatalisis y determinar cómo influyen los metales en la obtención de los productos como gliceraldehído

1.3. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

La generación y selectividad a los productos de alto valor agregado en la reacción de oxidación foto-catalítica del glicerol no es muy alta, además de que la TiO_2 posee baja estabilidad térmica y una baja área superficial aunque es el material que posee las mejores propiedades foto catalíticas, por lo tanto se pretende trabajar con mezclas de óxidos mixtos de Ti-Si, para contrarrestar las deficiencias del TiO_2 , al adicionar SiO_2 a su estructura aumentando la estabilidad térmica y el área superficial y así la actividad foto-catalítica, al adicionar metales como el Cu a su estructura, se espera que aumenten las propiedades fisicoquímicas de manera favorable, modificando la selectividad hacia los productos de interés, reduciendo el ancho de banda prohibido aumentando la fotoactividad.

A fin de lograr la oxidación selectiva del glicerol, en este proyecto se sintetizaron catalizadores de Ti-Si dopados con Cu a diferentes relaciones en peso, y se monitoreo el efecto de cada metal sobre la conversión y la selectividad del glicerol hacia gliceraldehído, que es el producto deseado.

1.4. HIPÓTESIS

Las propiedades fisicoquímicas y texturales de los catalizadores de óxidos mixtos de Ti-Si dopados con cobre estarán influenciadas por el porcentaje en peso del cobre, lo cual beneficiará la selectividad de la oxidación del glicerol hacia los productos de valor agregado.

1.5. OJETIVOS

1.5.1 Objetivo general

Determinar la selectividad de la oxidación foto-catalizada con óxidos mixtos de Ti-Si del glicerol hacia productos de valor agregado (Gliceraldehído), en función del contenido de cobre y de las propiedades fisicoquímicas, ópticas, texturales y morfológicas de los sólidos preparados.

1.5.2 Objetivos particulares

- Desarrollar catalizadores de Cu con diferentes relaciones en peso en óxidos mixtos de Ti-Si sintetizados mediante el método EISA que permitan mejorar las propiedades texturales, estructurales y morfológicas.
- Determinar las propiedades fisicoquímicas, ópticas, texturales y estructurales de los sólidos sintetizados mediante técnicas de caracterización como: DRX, BET y TGA.
- Establecer la relación entre las propiedades de los sólidos preparados y la selectividad de la fotooxidación catalizada del glicerol hacia productos de valor agregado (Dihidroxiacetona y gliceraldehído) mediante el análisis de cromatografía de líquidos y UV-Vis.

2. MARCO TEÓRICO

2.1 Glicerol

Uno de los primeros usos del glicerol, fue como reactivo para la síntesis del nitroglicerol (cerca del año 1866), componente que es básico para formar la nitroglicerina que se emplea como medicamento vasodilatador, por lo que su principal acción es relajar los vasos sanguíneos para que haya un correcto flujo de sangre sin necesidad de que el corazón trabaje más fuerte y necesite tanto oxígeno. El glicerol tiene un campo muy amplio de usos y está declarado desde 1959, como sustancia segura para el consumo humano, es posible que existan más de 1500 usos en campos como la industria alimentaria, cosmética, farmacéutica y, energética; por ejemplo: en la cosmética se usa como un medio para mejorar la suavidad proporcionando lubricación; se usa en los jarabes para la tos; como laxante y su sabor ligeramente dulce unido a su propiedad de no elevar los niveles de azúcar en la sangre hace que sea utilizado como un aditivo para productos alimenticios, también el glicerol funciona como disolvente y lubricante para una enorme variedad de productos incluyendo enjuagues bucales, cremas de afeitar, preparados médicos y farmacéuticos,

El glicerol se encuentra formando parte de los aceites y grasas vegetales y animales como, mono, di o triacilglicéridos (glicerol y una, dos o tres moléculas de ácidos grasos saturados o insaturados, respectivamente) y también de los fosfolípidos, concretamente de los fosfoglicéridos o fosfoacilgliceroles (glicerol, ácidos grasos y grupo fosfato) integrantes de la membrana celular de animales y vegetales (Lafuente, 2017).

El glicerol (1,2,3- propanotriol), como se muestra en la figura 4, es un alcohol que tiene en su estructura tres grupos hidroxilos, esto le proporciona características únicas, ya que es hidrofílico, y por lo tanto tiene una alta solubilidad en el agua. Este producto es conocido comercialmente como glicerina, es un compuesto líquido a temperatura ambiente, viscoso, incoloro e inodoro, pero ligeramente dulce, además de ser ligeramente soluble en disolventes orgánicos e insoluble en hidrocarburos, 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.

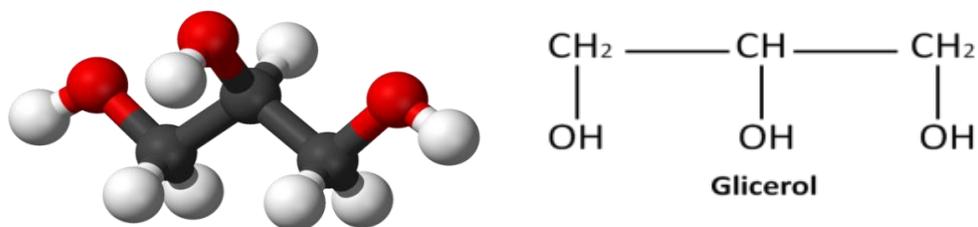
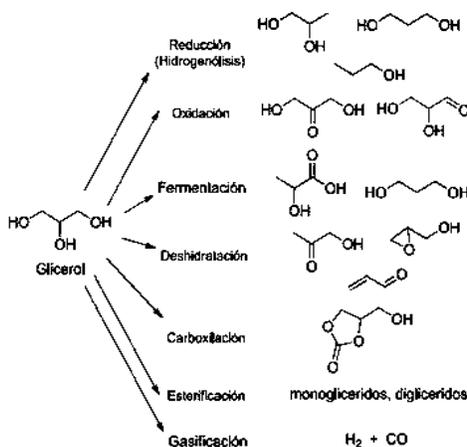


Figura 4. Molécula del glicerol.

El glicerol es una molécula altamente flexible, capaz de formar enlaces de hidrógeno tanto intramoleculares como intermoleculares, lo cual ofrece un beneficio energético sustancial y con la capacidad de solvatación intermolecular, no tiene ningún carbono asimétrico, no presenta estereoisomería, pero es una molécula proquiral, es una molécula altamente estable bajo condiciones normales de temperatura y presión, no es corrosivo y además no se conocen efectos ambientales adversos (Lafuente, 2017).

Debido a sus propiedades fisicoquímicas anteriormente mencionadas, existe una amplia gama de reacciones en las que puede participar el glicerol y estas se resumen en la figura 5.



Adaptado de "Heterogeneous Photocatalysis in Environmental Remediation," Ajay K. Ray, M. Sivakumar, Dingwang Chen, 2008, Elsevier, vol. 281, pp 252-264. Todos los derechos reservados [2022] por John Wiley and Sons

Figura 5. Reacciones del glicerol

2.1.a. La oxidación del glicerol:

La oxidación catalítica del glicerol se logra por el uso de algunos agentes entre ellos el aire como fuente de oxidación, oxígeno, peróxido de hidrógeno, lejía y permanganato de potasio; lo que dará como resultado una gran variedad de productos debido a los dos grupos primarios de hidroxilo y uno secundario, dependiendo del tipo de catalizador utilizado, particularmente, la oxidación de glicerol inicia vía deshidrogenación (escisión de enlaces C-H o O-H) o deshidratación (escisión de enlaces C-H O C-O), el grado de oxidación y también contando los subproductos de las reacciones secundarias, la oxidación al iniciar con la deshidrogenación de los grupos Hidroxilo, sea primario o secundario, los primeros productos de reacción que se generan son gliceraldehído o dihidroxiacetona respectivamente, posteriormente se pueden obtener compuestos con mayor grado de oxidación, que se pueden clasificar en función de la longitud de la cadena carbonada (C1,C2,C3) como se muestra en la figura 6.

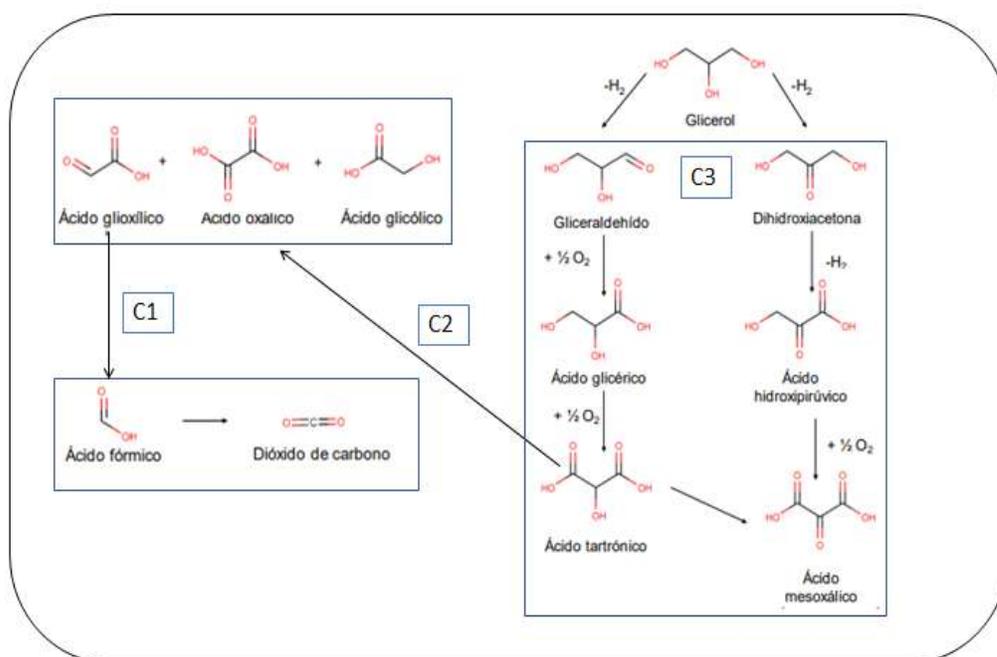
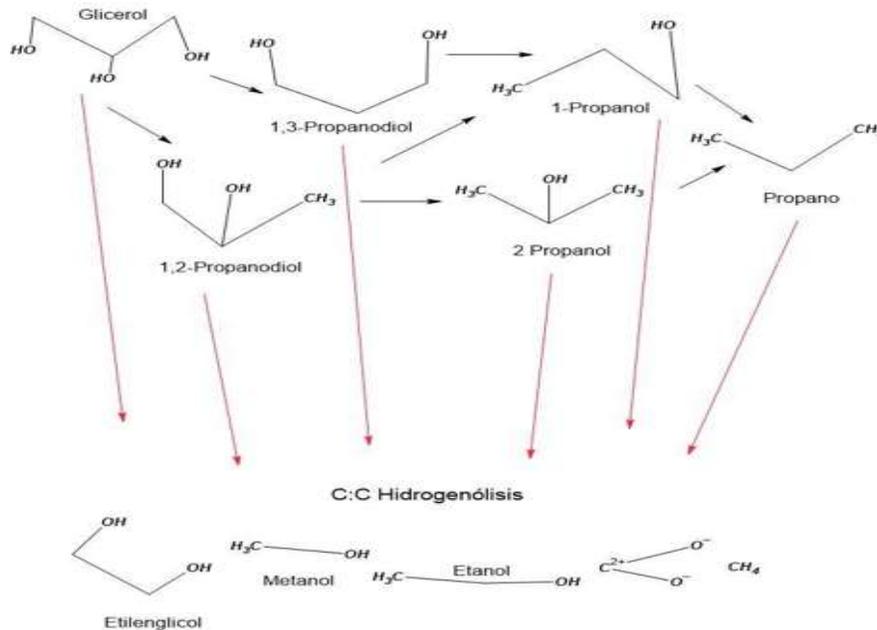


Figura 6. Vías de reacción de la oxidación de glicerol

2.1.b. La Hidrogenólisis del glicerol:

La Hidrogenólisis es una reacción química mediante la cual un enlace simple carbono-carbono o carbono-heteroátomo se fragmenta o se somete a la “lisis” con la adición simultánea de un átomo de hidrógeno a los fragmentos moleculares resultantes (Brondino, 2016), existen varios productos que pueden existir con este método como se muestra en la figura 7 (Brondino, 2016).



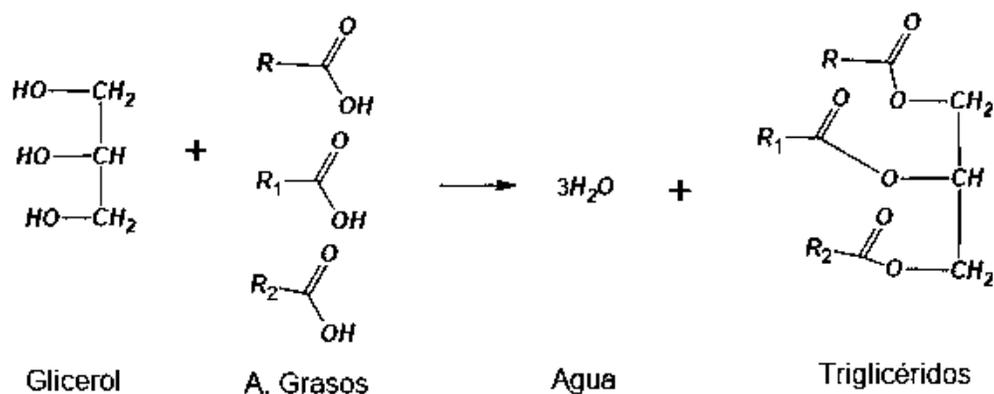
Brondino, A. (2016). Hidrogenólisis selectiva de Bio-Glicerol A 1,2-propilenglicol sobre catalizadores de cromito de cobre. *Tesis para la obtención del Grado Académico de Doctor en Ingeniería Química*. Universidad Nacional de Litoral , Santa F

Figura 7. Reacciones de Hidrogenólisis

2.1.c. Eterificación de glicerol:

El glicerol no se puede agregar de forma directa a los combustibles convencionales, la razón es que al ser higroscópico con alta polaridad hace que sea insoluble en estos, sabiendo que además los polímeros de glicerol a altas temperaturas son causantes de la obstrucción de motores de combustión interna y las moléculas oxigenadas tales como el metil terbutil eter (MTBE), son una opción para disminuir estas obstrucciones, siendo valiosos aditivos por sus propiedades antidetonaes y de alto octanaje.

Los glicerol-éteres de alquilo son sintetizados por eterificación de alquenos, particularmente isobutileno, en presencia de catalizador ácido a una temperatura de 50-150°C y relaciones molares de glicerol-isobutileno alrededor de 1:2. La mezcla reaccionante inicial consiste en un sistema de dos fases, una fase polar rica en glicerol y la otra fase de hidrocarburos rica en oleofina, también contiene di y tri éteres de glicerol. La eterificación de glicerol con isobutileno en fase líquida sin solvente, catalizado por resinas ácidas como zeolitas, ayudan a completar la reacción, como se observa la figura 8 (Picchio, González Estévez, & Carrazo, 2010).

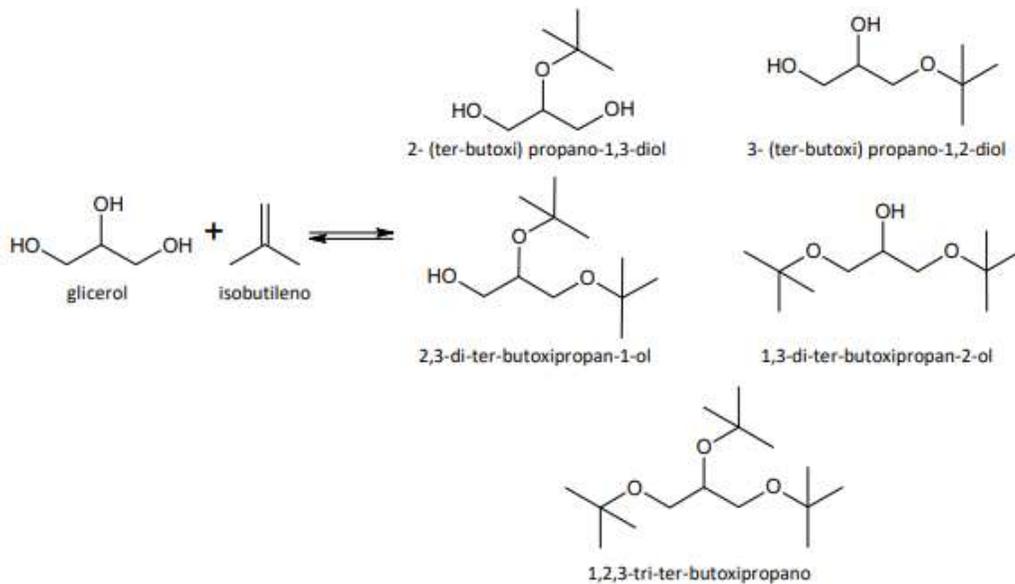


Picchio, M. L., González Estévez, V., & Carrazo, P. M. (11 de Enero de 2010). <http://www.edutecne.utn.edu.ar/>. Obtenido de <http://www.edutecne.utn.edu.ar>

Figura 8. Eterificación de glicerol

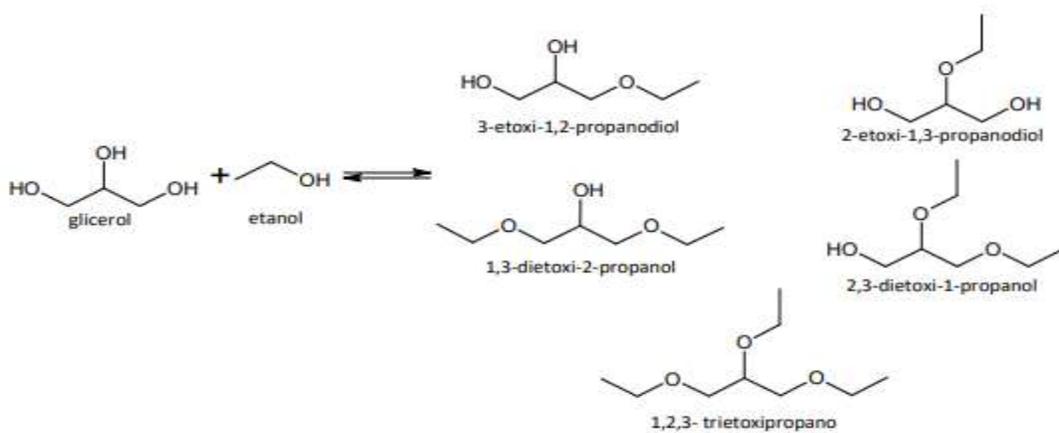
También se ha estudiado la eterificación de glicerol empleando resinas de intercambio iónico para transformar glicerol en aditivos de biodiésel, la eterificación directa de glicerol con alcoholes o alquenos en presencia de un catalizador ácido se muestra en las figuras 9 (Izquierdo et al., 2017) y 10 con algunos ejemplos de las rutas generadas.

La eterificación del glicerol con etanol se puede realizar utilizando catalizadores heterogéneos ácidos como los que se emplearon en el caso de la reacción con isobutileno, las rutas de reacción se pueden observar en la figura 10, estos son utilizados para generar productos oxidados por medio de catalizadores ácidos, pero generando una selectividad y uso de energías diferentes.



Adaptado de "Experimental study of glycerol etherification with C5 olefins to produce biodiesel additives," José Felipe Izquierdo, Ester Iniasta, Pablo R. Outón, María Izquierdo, 2017, Elsevier, vol. 160, pp 7. Todos los derechos reservados [2022] por Fuel Processing Technology

Figura 9. Rutas de eterificación con alquenos



Adaptado de "Catalytic etherification of bioglycerol with bioethanol over H-Beta, H-Y and H-MOR zeolites," Dušan Mravec, Andrej Turan, Adriána Filková, Natália Mikesková, Enikő Volkovicsová, György Onyestyák, Szabolcs Harnos, Ferenc Lónyi, Jozsef Valyon, Alexander Kaszonyi, 2017, Elsevier, vol. 159, pp 111-117. Todos los derechos reservados [2022] por Fuel Processing Technology

Figura 10. Rutas de eterificación con alcoholes

2.1.d. Procesos térmicos del glicerol:

El calor de combustión del glicerol es comparable con el de la mayoría de los tipos de biomasa, pero es dos veces más bajo que el de los combustibles fósiles, se debe a la gran cantidad de agua producida en el proceso como se muestra en la ecuación, esto dificulta la combustión pues hay formación de grandes cantidades de carbón negro, por ello no se emplea a escala industrial.



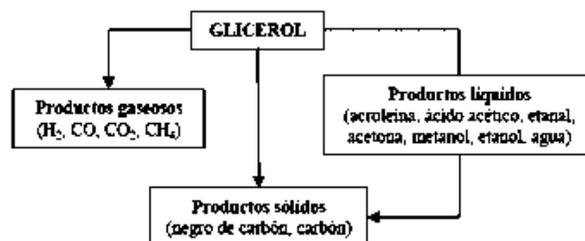
La pirólisis y gasificación se han estudiado por varios grupos de investigación entre 650 y 880°C a presión atmosférica, algunos ejemplos de esta investigación son:

(Fernandez, Arenillas, Diez, Pis, & Menendez, 2009) Ellos estudiaron la actividad catalítica que ejercen dos tipos de carbón activo comercial en la pirólisis de glicerina, en sus experimentos utilizaron un catalizador proveniente del carbón bituminoso (BC) a 400, 500, 600, 700, 800 y 900 °C de reacción, mientras que el carbón proveniente de cáscara de coco se probó sólo a 800 °C, como resultado, se obtuvo una fracción de gas elevada con una composición más alta de H₂ + CO bajo calentamiento por microondas.

(Lin, 2013) Publicó sobre algunas de las rutas de la pirólisis, como la deshidrogenación y la deshidratación del glicerol. De acuerdo con este estudio, la deshidratación produce Hidroxiacetona y 3-hidroxipropanal, este último es el precursor para la formación de acroleína que se puede utilizar como plaguicida para controlar algas, plantas acuáticas, bacterias y moluscos. La deshidrogenación genera gliceraldehído e hidroxiacetona que pueden, luego, ser transformadas en varios intermediarios, como acetaldehído, y descomponerse más tarde en gas de síntesis (syngas) a alta temperatura.

(Valliyappan, Bakhshi, & Dalai, 2008), reportaron en sus estudios un experimento de pirólisis del glicerol bajo las siguientes condiciones: temperaturas entre 650 – 800 °C, diferentes tipos y tamaños de material de empaque, a presión atmosférica, reportando que sus productos de reacción fueron mayormente gases, esencialmente, CO₂, CH₄, CO, H₂ and C₂H₄

En algunos reportes de patentes, muestran que la pirólisis del glicerol y la generación de hidrógeno, no sería una solución técnica ni económica ya que ésta se genera a altas temperaturas, la ruta se muestra en la figura 11 (Solarte Orozco, 2012).



Solarte Orozco, C. E. (2012). Obtención mediante procesos quimioenzimáticos de derivados del glicerol. *Doctorado*. Universitat de Lleida, Lleida.

Figura 11. Ruta de reacción y productos de la pirólisis y Gasificación

El reformado es un método de obtención del hidrógeno por medio de hidrocarburos que requiere una gran cantidad de energía, se ha transformado el glicerol a hidrógeno, monóxido de carbono e hidrocarburos, los catalizadores más usados son sílice, cobalto/níquel y platino; sin embargo, la máxima cantidad teórica que puede ser producida de hidrógeno son 7 mol de hidrógeno por mol de glicerol, como se muestra en la siguiente ecuación, los inconvenientes son la desactivación rápida del catalizador y el elevado costo energético.



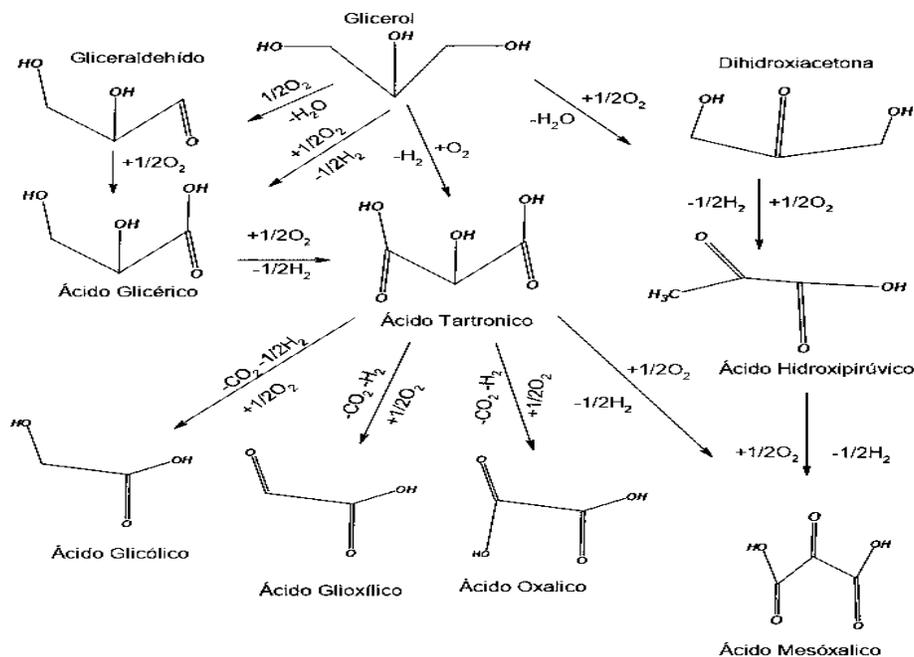
2.2 Rutas de reacción de la foto-oxidación del glicerol

Las posibles rutas que puede seguir la foto-oxidación del glicerol se muestran en la figura 12, así como los principales productos de la misma.

Las reacciones de fotooxidación del glicerol se han realizado con el uso de una gran variedad de catalizadores, entre ellos el CdS, ZnO₂, SiC y el TiO₂, por mencionar algunos.

La fotooxidación de glicerol o fotooxidación 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 (Panagiotopoulou et al., 2013).

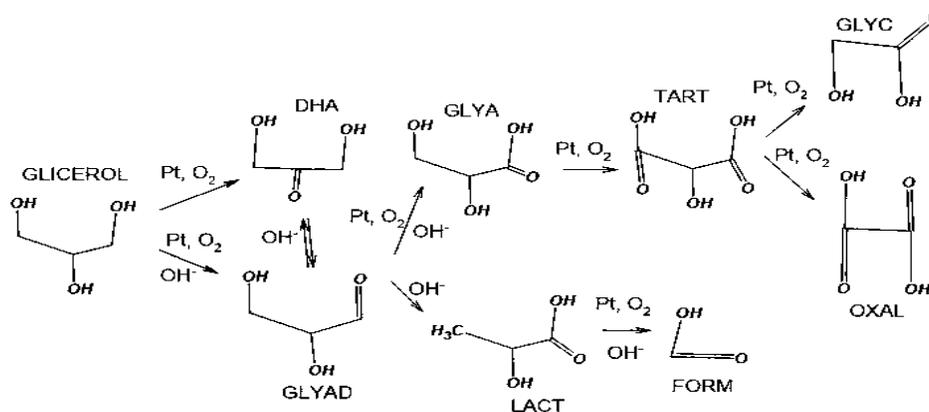
Las reacciones de foto-oxidación de glicerol culminan con la formación de CO_2 y H_2 , sin embargo una serie de productos intermediarios pueden ser formados durante la reacción, (Jedsukontorn et al., 2015).



Adaptado de "Route of glycerol conversion and product generation via TiO_2 -induced photocatalytic oxidation in the presence of H_2O_2 ," Trin Jedsukontorn, Vissanu Meeyoo, Nagahiro Saito, Mali Hunsom, 2015, Elsevier, vol. 281, pp 252-264. Todos los derechos reservados [2022] por Elsevier

Figura 12. Rutas de reacción de oxidación

En diversos estudios se ha reportado que las reacciones de foto-oxidación de glicerol, producen compuestos intermediarios de reacción entre los que se encuentran el gliceraldehído, dihidroxiacetona, metanol, etanol, propilenglicol, acetona, entre otros. Estos productos dependen de varios factores como la temperatura, el pH intermedio de reacción y principalmente el catalizador utilizado en la reacción (Jedsukontorn et al., 2015), para estas fotorreacciones se ha utilizado el TiO_2 ya que puede llegar a producir gliceraldehído, dihidroxiacetona, ácido glicérico y ácido fórmico, así mismo, si este es dopado con platino la selectividad de la reacción de oxidación foto-catalítica se puede ver modificada (figura 13). (Sproge et al., 2013a)



Sproge, E., Chornaja, S., Dubencovs, K., Zhzhkun, S., Kampars, V., Serga, V., Kulikova, L., & Palcevskis, E. (2013). Selective liquid phase oxidation of glycerol to glyceric acid over novel supported Pt catalysts. *Journal of the Serbian Chemical Society*, 78(9), 1359-1372.

Figura 13. Vía de reacción para la oxidación de glicerol en presencia de catalizadores con TiO_2

2.3 Método sol-gel

El proceso sol-gel, es un proceso que involucra una solución o sol que sufre una transición a un gel rígido de masa porosa, las características de los soles y los geles es la formación de polímeros tridimensionales, cadenas, lámina y síntesis de fibras (Contreras et al., 2015), se parte de precursores moleculares como alcóxidos metálicos o sales inorgánicas, se obtiene un esqueleto del óxido mediante reacciones de hidrólisis y polimerización a baja temperatura, lo cual permite la síntesis de fases metaestables del óxido e incluso sólidos mixtos organo-inorgánicos, la reacción fundamental del proceso sol-gel es la hidrólisis y polimerización, tomando como ejemplo el óxido

La hidrólisis ocurre cuando el soporte que es el precursor de silicio y agua se mezclan en un solvente mutuo, generalmente etanol. Los intermediarios que existen como resultado de la hidrólisis parcial incluyen moléculas con grupos Si-OH , que se llaman silanoles, después de esto, ocurre una condensación entre ya sea dos silanoles o un silanol y un grupo etoxi para formar un oxígeno puenteado o un grupo siloxano ($-\text{Si O Si}-$), y una molécula de agua o etanol se elimina (Singh et al., 2014).

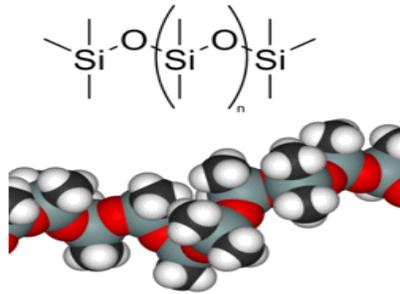


Figura 14. Óxido de Silicio

Cuando un número suficiente de enlaces Si-O-Si interconectados se forman en una región, interactúan cooperativamente para formar partículas coloidales o un sol, con el tiempo, las partículas coloidales y las especies de sílice condensada se enlazan entre sí para formar una red tridimensional, aquí es donde ocurre la gelación y la viscosidad se incrementa agudamente, y resulta un objeto sólido con la forma del molde. El producto de este proceso en la transición sol-gel se llama un alcogel, obsérvese la figura 15.



Figura 15. Método Sol-Gel

Una vez formado el gel, la reacción de condensación continúa, debido a que dentro de los poros se encuentran especies como Si-OH, Si-OR o monómeros sin reaccionar en fase líquida, que pueden condensar lentamente dentro de la estructura, esta parte del proceso tiene como objetivo el reforzamiento mecánico del esqueleto sólido generado durante el

proceso se incrementan las reacciones de hidrólisis y condensación, intercambio de solvente, eliminar los reactivos sin reaccionar o remanentes, así como aumentar la permeabilidad de la fase sólida del gel haciendo que el fluido pase por los poros sin afectar a la estructura interna de éste.

Las propiedades texturales como el tamaño de poro, porosidad y área superficial del gel cambian con respecto al tipo de envejecimiento, debido a que dependiendo del solvente utilizado la contracción es menor o mayor, y por ende las propiedades texturales se ven afectadas.

Existen 3 procesos de cambio durante el envejecimiento, que se dan justo después de la gelación que son: la polimerización, el endurecimiento y la formación de fases; dentro de la gelación, está la macrosinéresis y microsínéresis, en si la sínéresis es la separación de las fases que componen una suspensión o mezcla.

Una vez terminada la transición sol-gel, la fase del solvente se puede remover. Si se remueve por secado convencional, tal como evaporación, resulta un xerogel. Si se remueve por evacuación supercrítica (alta temperatura), resulta un aerogel, este tiene una densidad muy baja y propiedades aislantes térmicas muy buenas.

Los xerogeles son más densos que los aerogeles, tienen áreas superficiales más grandes y frecuentemente son microporosos. Se pueden usar como soportes catalíticos, conductores iónicos (cuando se dopan apropiadamente), y precursores para una amplia gama de vidrios, cerámicos, recubrimientos, películas, y fibras, dependiendo del método de preparación.

Reacción catalizada por ácidos:

A niveles bajos de pH, esto es en condiciones ácidas (hidrólisis lenta), la sílice tiende a formar moléculas lineales que están ocasionalmente entrecruzadas. Estas se revuelven y forman ramas adicionales, resultando en gelación, está basada en un ataque nucleofílico del agua al átomo de metal.

Reacción catalizada por bases:

Bajo condiciones básicas (hidrólisis más rápida), se forman más cúmulos altamente ramificados que no se interpenetran antes del secado y por lo tanto se comportan como especies discretas, se trata de un ataque electrofílico de grupo hidroxilo al átomo del metal.

Endurecimiento:

Se le llama etapa de endurecimiento al proceso de cambio en la estructura y propiedades después de la gelación (Brinker & Scherer, 1990), el gel envejece a altas condiciones de solubilidad la red resiste la compresión durante el proceso de secado.

El proceso de endurecimiento se ve afectado por los factores que afectan la solubilidad como el pH, concentración, temperatura y el solvente.

Fase de transformación

Los cambios estructurales que ocurren en el envejecimiento tienen efectos importantes en el proceso de secado y sinterización. Los geles cristalinos sinterizan de forma más lenta que los geles amorfos, estas se encogen y se rompen menos, generan una mayor fuerza y dureza.

2.4 EISA (Autoensamblaje inducido por evaporación)

El método de autoensamblaje inducido por evaporación (EISA) implica el autoensamblaje de las moléculas por evaporación usando un solvente volátil, combina la química supramolecular de surfactantes que son los agentes directores que dan la estructura en la síntesis sol-gel, resulta muy útil para modelar una superficie en la dimensión nanométrica (Noriega, 2010)

EISA se ha clasificado en cuatro pasos importantes, como evaporación del solvente, lograr el equilibrio del agua en la película a partir de la humedad en la atmósfera, estabilización mediante la formación de meso-fase híbrida, y endurecimiento de la red por condensación (Kashyap et al., 2021, p. 3)

Se prepara una solución homogénea con precursores inorgánicos, mezclados con agentes tensioactivos (polímeros de bloque) en un solvente volátil, se toma la solución para que se evapore mientras se forma una película mesoporosa.

En el proceso EISA, los tensioactivos o surfactantes son agentes directores de estructura, juegan un papel muy importante (Awad & Awad, 2022). Los surfactantes o tensioactivos ayudan a la eliminación de partículas de las superficies al modificar las fuerzas de interacción partícula-superficie.

Las moléculas de surfactante adsorbidas pueden alterar la fuerza de de van der Waals, de la fuerza electrostática y la fuerza hidrófoba, pues proporcionan una barrera estérica al contacto. El efecto de los tensioactivos sobre estas fuerzas puede dar como resultado una eficiencia de eliminación de partículas muy mejorada.(Free, 2016, p. 3).

Los tensioactivos se clasifican en dos tipos según sus cargas:

El **tensioactivo iónico** tiene un grupo iónico unido a él, mientras que el **tensioactivo no iónico** contiene cabeza hidrófila y colas hidrófobas que neutralizan las cargas, por ejemplo, en copolímeros de dos y tres bloques.

Los copolímeros en bloque que están unidos entre sí de forma covalente sirven como plantillas muy útiles y se han utilizado como fuente de estructura mesoporosa para producir películas delgadas inorgánicas con porosidad controlada y organizada. Los copolímeros en bloque vienen con pesos moleculares ajustables y brindan un control preciso sobre los mesoporos y la cristalización.

2.5 Radiación de acuerdo con el espectro electromagnético

Las características ópticas del catalizador como el coeficiente de absorción y el coeficiente de “scattering” son funciones de la longitud de onda; o sea el catalizador absorbe y dispersa la radiación de forma continua en un rango definido de longitudes de onda. Es importante entonces tener una lámpara que emita la mayoría de su potencia en el rango de absorción del catalizador, que las paredes del reactor expuestas a la radiación sean lo más transparentes posible en ese rango y, si se usan reflectores para concentrar la radiación u optimizar su uso redireccionándola, que el coeficiente de reflexión sea lo máximo posible en el rango de longitudes de onda.

El rango de emisión de la lámpara establece el rango base de longitudes de onda disponible para activar el sistema catalítico. Este rango puede estrecharse por las propiedades del coeficiente de transmisión de las paredes del reactor y por las del coeficiente de reflexión en caso de usar radiación reflejada.

La lámpara utilizada para la foto-oxidación catalítica del glicerol corresponde a una longitud de onda del ultravioleta cercano, dicho rango se encuentra entre los 200 y 400 nm. La luz

puede interactuar en un amplio rango de longitudes de onda y con diversos cambios en la estructura molecular con la materia. Las radiaciones cerca al espectro visible o ultravioleta (240-700nm) interactúan con los electrones de una molécula y estas reacciones son las más importantes desde el punto de vista ambiental (MARIN & Juan, 2002). Esto es debido a que podrían sustituir procesos térmicos donde se necesitan altos gastos de energía, no solo disminuyendo el costo, si no reduciendo las emisiones de gases de efecto invernadero al utilizar lámparas para generar fotoactividad.

2.6 Foto-catalizadores

Una de las cualidades de la semiconducción es la enorme capacidad de mover electrones una vez que dichos materiales reciben radiación solar o artificial de una cierta longitud de onda para excitar sus partículas.

Las características con mayor relevancia en los fotocatalizadores es que posea su banda de valencia llena y con una banda de conducción vacía, justo como sucede con los semiconductores, esto lo menciona (Oliveira Melo & Almeida Silva, 2011).

La fotocatalisis parte del principio natural de descontaminación de la propia naturaleza. En la figura 16 se pueden observar las diferencias entre los conductores, semiconductores y aislantes.

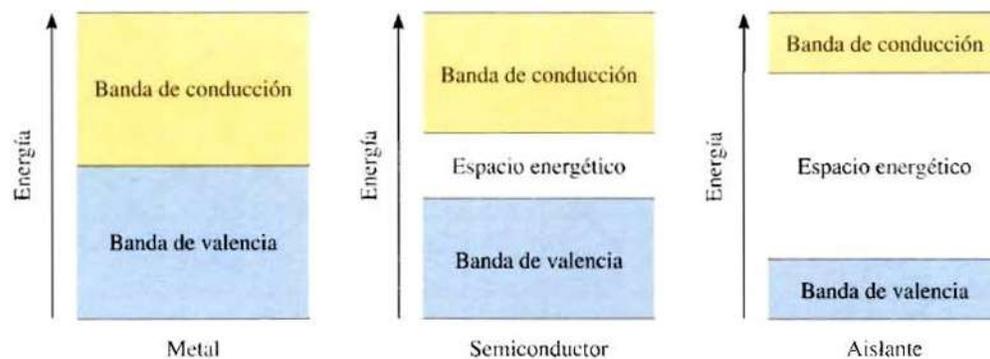


Figura 16. Conductor, semiconductor y aislante

2.6.a. Aislante:

Como se observa en la figura 16, la banda prohibida (la parte que separa la banda de valencia de la de conducción) es bastante amplia en los aislantes, por lo que la energía que pudiera suministrarse a un electrón de la banda de valencia no sería suficiente o sería muy pequeña para lograr el salto hasta la banda de conducción.

2.6.b. Conductor:

Con la predominación de un campo eléctrico los electrones llegan a obtener una energía adicional y con ello modificar a etapas más altas pues dichos electrones móviles conforman a una corriente, estos materiales son conductores y la zona parcialmente llena es la banda de conducción.

2.6.c. Semiconductores:

Los semiconductores pueden ser Reductivos, Redox y Oxidativos (para el agua)

Reductivos: Producen la reducción del agua generando hidrógeno (H_2) pero su potencial de oxidación es bastante débil para realizar la oxidación.

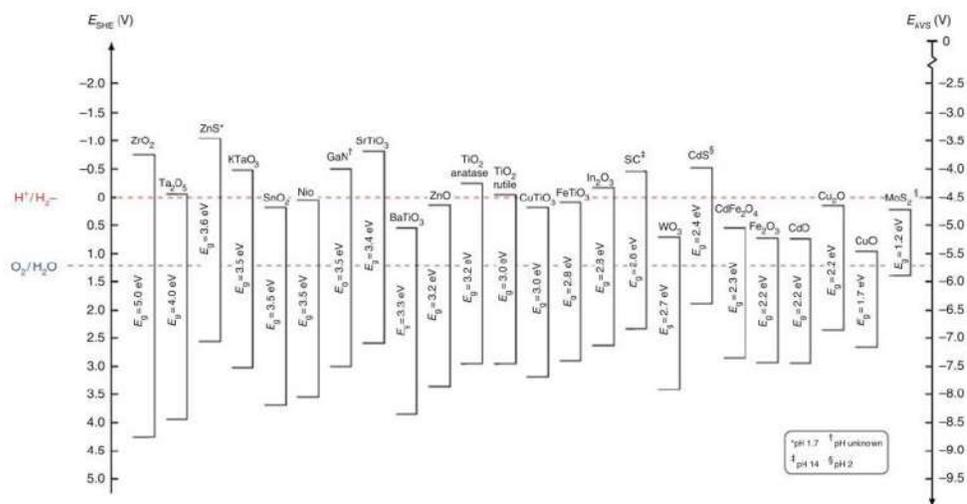
Oxidativos: Llegan a la producción de la oxidación del agua para generar O_2 , pues su banda de valencia se encuentra localizada a un potencial energético lo suficiente negativo. Sin embargo, en el caso del potencial de reducción de la banda de conducción esta tiene una insuficiencia para la reducción del agua.

Redox: Se tiene la posibilidad de realizar los casos anteriores de reducir y oxidar el H_2O .

La más grande estabilidad de los semiconductores usando una fuente de luz se da en una banda de valencia igual o superior a 3 eV correspondientes a la Luz ultravioleta con una contribución de orbitales 2p de átomos de oxígeno, no obstante para lograr generar un semiconductor que absorbe la radiación ultravioleta la parte inferior de la banda de conducción de un óxido metálico debe tener un potencial más negativo que el potencial de reducción de hidrógeno, de esta forma la banda prohibida del material tendrá valores más grandes que los 3 eV.

Cuando un semiconductor es irradiado por luz con una energía igual o mayor que su energía de la banda prohibida, uno de los electrones es promovido desde la banda de valencia a la banda de conducción dejando un hueco, estos huecos de la banda de valencia son oxidantes poderosos, por otro lado, los electrones de la banda de conducción son buenos reductores, los semiconductores pueden funcionar como mediadores en procesos redox, el potencial redox correspondiente a la banda de valencia y a la banda de conducción de distintos semiconductores se encuentra expresado por eV y también por ENH (voltios respecto al potencial del electrodo normal de hidrógeno), también se muestran los potenciales redox de la cuplas ($H^+ / \frac{1}{2}H_2$) y (O_2 / H_2O) respecto del ENH, las líneas se modifican por cambios del pH, en la presión parcial del oxígeno o en las temperaturas (Sánchez, 2016).

Aquellos materiales cuya banda de conducción se ubica por encima de la línea H^+/H_2 son termodinámicamente capaces de reducir al agua, mientras que los materiales cuya banda de valencia se ubica por debajo de la línea O_2 / H_2O pueden oxidarla (figura 17) (Rodríguez, Candal, Solís, Estrada, & Blesa, 2021).



Rodríguez, J., Candal, R. J., Solís, J., Estrada, W., & Blesa, M. A. (14 de Enero de 2021). *Plataforma solar de Almería*. Obtenido de <http://www.psa.es/es/index.php>:

Figura 17. Bandas de valencia de semiconductores a diferentes pH

2.7 Proceso foto-catalítico

Debido a la existencia de los radicales libres, es posible crear reacciones de oxidación promovidas por la luz, sin embargo, para que esto se lleve a cabo se necesita la existencia de agentes oxidantes los que permiten la formación de dichos radicales, de los cuales los más identificados y usados son el peróxido de hidrógeno y el ozono, la actividad foto-catalítica está dividida en 2 tipos dependiendo de la etapa en que esté, podría ser de manera heterogénea y homogénea, cuando se produce una catálisis homogénea, el catalizador reacciona con parte de los reactivos formando especies inestables (los complejos activados) que a su vez reaccionan con la otra parte de los reactivos, volviendo estables y permitiendo así la formación de los productos. Cada uno de los pasos intermedios mencionados anteriormente tiene una energía de activación menor que la del proceso no catalizado: precisamente por esta razón hay un aumento en la velocidad de reacción en comparación con el proceso no catalizado.

En la foto-catálisis homogénea, el catalizador y los reactivos se encuentran en la misma fase por ello uno de los inconvenientes de la catálisis homogénea es la dificultad de separar el catalizador del medio reaccionante generando costos adicionales, el sitio catalítico de la catálisis homogénea se encuentra completamente expuesto el catalizador con los reactivos, lo que resulta en una mayor actividad catalítica pero una menor selectividad. Otra ventaja no menos despreciable de este tipo de catálisis es la ausencia de efectos de envenenamiento tan frecuentes en el caso de la catálisis heterogénea, y que obliga a tratamientos costosos de eliminación de impurezas.

El sistema de fotocatálisis heterogénea, el catalizador y reactivos se encuentran en fases diferentes, en estas hay cierto tipo de reacciones moleculares foto inducidas que poseen lugar en la superficie de un catalizador, sin embargo, dependiendo de donde ocurra la excitación inicial la fotocatálisis generalmente se puede dividir en dos clases de procesos. Uno de ellos sucede cuando la foto-excitación inicial ocurre en una molécula de adsorbato que luego interactúa con el sustrato del catalizador en estado fundamental, el proceso se denomina fotorreacción catalizada. (L. Linsebigler, Lu, & Jr John, 2002).

El segundo, cuando la foto-excitación inicial tiene lugar en el sustrato del catalizador y el catalizador foto-excitado luego transfiere un electrón o energía a una molécula en estado

fundamental, el proceso se denomina fotorreacción sensibilizada. (L. Linsebigler, Lu, & Jr John, 2002).

En esta clase de reacciones ocurren fenómenos electroquímicos tanto en el sustrato como en la molécula transformada, la excitación inicial que experimenta el sistema va seguida de la transferencia de electrones y / o de energía posterior, dichos son los procesos de desexcitación posteriores llevados por medio de una transferencia de electrones o energía. La cual, está basada primordialmente en la excitación de un sólido catalítico, la mayoría de las veces es un semiconductor, este por medio de lo que es la absorción de luz de diferentes longitudes de onda.

La reacción foto-catalítica se muestra solo en la fase de adsorción y en comparación a la catálisis heterogénea, la fotocatalisis heterogénea muestra una enorme diferencia en el modo en que se activa el catalizador, su activación pasa por medio de la relación de fotones con el mismo y no se usa la temperatura como en la catálisis sencilla.

La luz que es irradiada sobre el semiconductor, debería tener suficiente energía para ser igual o más grande al del ancho de banda y de esta forma poder provocar la excitación de los electrones presentes en la banda de valencia para llevarlos a la banda de conducción, esto crea la formación de pares electrón-hueco, los cuales van a entrar en contacto con las especies que están en el medio, llevando a cabo reacciones de oxidación y reducción.

Los huecos electrónicos que se forman en la banda de valencia del catalizador reaccionan con especies donadoras de electrones generalmente lo hacen con moléculas de agua o iones hidroxilos que están adsorbidos en el catalizador, esto genera radicales hidroxilos ($\cdot\text{OH}$), mientras que los electrones que se encuentran presentes en la banda de conducción reaccionan con especies receptoras un ejemplo es el O_2 , dando lugar a radicales (O_2^-). También es posible la existencia una recombinación de huecos electrónicos y electrones, haciendo que el catalizador pierda su actividad catalítica.

Se estima como un proceso de absorción de un fotón que lleva a la formación de un par electrón-hueco o la emisión o destrucción de un fotón para producir una excitación.

La utilización de diferentes fuentes de radiación, tienen la posibilidad de generar diversas variedades de longitudes de onda, varias lámparas que pueden ser utilizadas son de xenón, mercurio, sodio, gases como el neón y argón, las lámparas producen resultados diversos en las mismas condiciones de reacción.

Las reacciones que pueden resultar de la transmisión de fotones a una cierta longitud de onda por medio de lámparas de emisiones que producen un intercambio electrónico en el sustrato o especie química y el fotocatalizador.



Banda de valencia

El ancho de banda se puede calcular como:

$$h\nu = c \lambda h$$

(4)

$h\nu$ = ancho de banda (eV); h cte. de planck (6.63×10^{-34} Js);

$$c \text{ es la cte. de la velocidad de la luz } \left(\frac{3 \times 10^8 \text{ m}}{\text{s}} \right)$$

λ = Longitud de onda en (nm)

Los donadores y receptores pueden expresarse mediante el modelo de banda energética como se indica a continuación.

Cuando se incide la radiación electromagnética al semiconductor con mayor o igual energía que la de la brecha de banda, se promueve la transferencia electrónica de la banda de valencia (VB) hasta la banda de conducción (CB), dejando el espacio libre o el hueco.

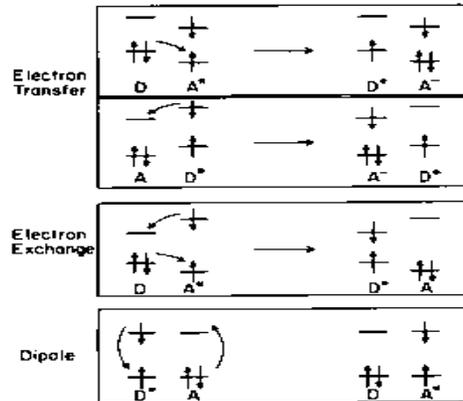
Energía de ionización del donador (E_d):

$$E_{id} = E_{vc} - E_d \quad (5)$$

Energía de ionización de receptor (E_a):

$$E_{id} = E_a - E_{VB} \quad (6)$$

En la Figura 18 se muestra un esquema de la interacción entre un centro reactivo (una molécula o un sitio reactivo en la superficie) en estado de excitación y otro en el estado fundamental. (L. Linsebigler, Lu, & Jr John, 2002)



Adaptado de "Photocatalysis on TiO₂ Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results," Amy L. Linsebigler, Guangquan Lu, John T. Yates Jr., 1995, Elsevier, vol. 95, pp 735-158. Todos los derechos reservados [2022] por Surface Science Center

Figura 18. Procesos de transferencia de electrones y transferencia de energía.

El proceso de transferencia de electrones se puede explicar cómo, una reacción de un electrón donde éste da un salto a partir de un orbital ocupado del reactivo donador al orbital vacío del reactivo nombrado como receptor, la excitación inicial se puede ofrecer en la molécula receptora (A-A*) o en la molécula (D-D*), el proceso de la transferencia electrónica necesita una superposición entre los orbitales donador-receptor (que puede estar vacío o medio lleno), la transferencia de electrones resultantes son dos iones del catión donante (D+) y el anión aceptor (A-), un proceso de transferencia de energía se genera al llevarse un intercambio de electrones o acoplamiento resonante dipolo-dipolo. Dichos procesos son provocados por mecanismos diferentes.

El cambio de electrones está determinado por 2 pasos independientes de transferencia de un electrón, uno para cada dirección, los dos necesitan tener una superposición orbital entre los centros que se hallan en relación, una vez que los dos procesos (intercambio o transferencia) se permiten de forma termodinámica, se destaca la transferencia de electrones, puesto que el proceso de intercambio de electrones necesita una superposición simultánea de 2 pares de orbitales, mientras la transferencia de electrones solamente necesita una de estas superposiciones.

La reacción foto-catalítica heterogénea (Legrini et. Al., 1993; Hoffman et. Al., 1995; Turchi y QUis, 1990) citado en (de Lasa et al., 2005).

En caso de usar TiO_2 como catalizador, éste con la luz es foto-excitado de tal manera que genera un electrón y un hueco de electrones:



Como un segundo paso, la transferencia de electrones desde el sustrato adsorbido (RX_{ad}), agua adsorbida o el ion OH^- , se van generando grupos hidroxilo por la formación del hueco electrón.



El tercer paso es de gran importancia, principalmente debido a las altas concentraciones de iones hidroxilos (OH^-), dada la disociación del agua en iones:



El oxígeno molecular presente, actúa como una especie que acepta en la reacción la transferencia de electrones (formación de aniones superóxidos).



Los aniones superóxidos, pueden participar posteriormente en las siguientes reacciones:



La foto-conversión del peróxido de hidrógeno produce más grupos de radicales libres OH^* .



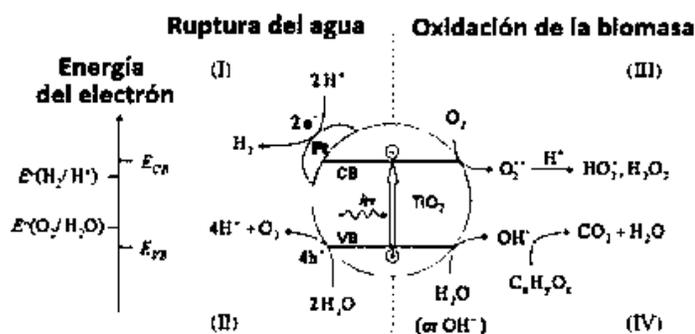
Finalmente, los radicales OH^* oxidan los contaminantes orgánicos adsorbidos (RX_{ad}) sobre la superficie de las partículas de dióxido de titanio.



Un mecanismo del conocido de proceso foto catalítico que resumen los pasos esenciales de la fotorreacción de una especie orgánica ($C_xH_yO_z$) y por lo tanto es aplicable también al glicerol (Kondarides et al., 2008), se puede observar en la figura 19.

Las reacciones foto-catalíticas se dan mediante la excitación del semiconductor con energía luminosa ($h\nu$) igual o mayor que su energía de banda prohibida, esto da como resultado la promoción de un electrón (e^-) desde la banda de valencia (VB) a la banda de conducción (CB) del TiO_2 , lo que deja un hueco (h^+) detrás en la banda de valencia (Kondarides et al., 2008).

El proceso empieza una vez que se crean los huecos o espacios vacíos fotogenerados que se producen en presencia de oxígeno (éste se consume por medio de su quimisorción sobre la partícula catalítica aprovechando los electrones fotogenerados), estos trabajan de una manera directa y otra indirecta para la generación de radicales hidroxilos y además también generando la mineralización (CO_2 y H_2O).



Kondarides, D. I., Daskalaki, V. M., Patsoura, A., & Verykios, X. E. (2008). Hydrogen Production by Photo-Induced Reforming of Biomass Components and Derivatives at Ambient Conditions. *Catalysis Letters*, 122(1-2), 26-32

Figura 19. Ruptura foto-oxidativa del agua y biomasa

El peróxido de hidrógeno es un potente agente oxidante no selectivo y una excelente fuente de radicales libres; es además un aditivo deseable ecológicamente ya que durante su descomposición únicamente se genera agua y/o oxígeno (Garcés Giraldo, Mejía Franco, & Santamaría Arango, 2004) pero el mecanismo más normalmente aceptado para la fotólisis

de H_2O_2 es la ruptura del enlace O-O por la acción de la luz ultravioleta (Maldonado Rubio, 2000).

2.8 Criterios de selección de fotocatalizadores

La selección de un fotocatalizador adecuado dependerá de varias características como: la alta actividad catalítica, costos, estabilidad en la reacción, que sea foto-estable, reutilizable, química y biológicamente inertes y que la energía de la banda prohibida sea menor a 3 eV (Amer & Gross, 2006) correspondiente a la luz ultravioleta.

Otros criterios para la selección de un fotocatalizador que se deben tomar en cuenta pueden ser los siguientes:

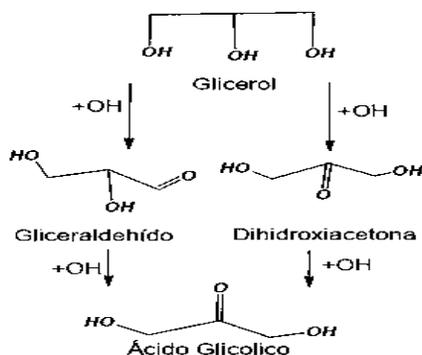
- Su foto-activación debe caer dentro del intervalo luz visible-UV cercano, necesariamente menor 3 eV para poder aprovechar la luz solar.
- Resistencia a la foto-corrosión.
- Baja toxicidad y elevada área superficial activa.

La activación del foto-catalizador al absorber el haz de luz genera un corrimiento en sus niveles HOMO y LUMO, (el último nivel energético ocupado con electrones se denomina nivel HOMO, el primer nivel energético vacío de electrones se denomina nivel LUMO) es por ello que la viabilidad de un proceso foto-corrosivo en un foto-catalizador depende de la posición relativa de sus bandas respecto a las cuplas redox disueltas, los foto-catalizadores que se consideran sensibles a este tipo de degradación son los que tengan bandas de valencia de menor energía, o bandas de conducción de mayor energía.

2.9 Cinética de las reacciones foto-catalíticas del glicerol con TiO₂

Se han realizado estudios sobre los productos que se pueden generar en la fotooxidación del glicerol, utilizando TiO₂ dopada con algunos metales reduciendo del amplio número de productos hacia el gliceraldehído y la dihidroxiacetona, un ejemplo de estos trabajos es la Influencia del soporte del catalizador y la carga de Pt favorece la oxidación del glicerol. Obteniendo varios productos en el proceso de oxidación, es decir, ácido glicérico, ácido tartrónico, ácido láctico, gliceraldehído, dihidroxiacetona, ácido glicólico, ácido oxálico y ácido fórmico, donde los resultados para la oxidación de glicerol (figura 20) sobre diferentes catalizadores de Pt con TiO₂ se obtuvo una selectividad hacia el gliceraldehído con un 62% del 76% de conversión total (Sproge et al., 2013b).

También se han reportado estudios donde han utilizado catalizadores de Titania que han tendido a generar como producto principal el gliceraldehído, como es el caso reportado por (Bautista Edgar, 2016) en el que reportaron el efecto del flúor y platino en la foto-oxidación del glicerol catalizada con TiO₂ dando como resultado que el dopar el catalizador de Titania con Pt y F, favorece la selectividad del gliceraldehído en la reacción de foto-oxidación de glicerol, se observó que, al usar flúor la activación del catalizador se debe a la luz UV, pues al incrementar la temperatura de la reacción, se reduce el rendimiento la reacción en torno a la obtención de gliceraldehído y se atribuye a que con el aumento de temperatura, el gliceraldehído formado, reacciona de manera más rápida para dar paso a los ácidos subsecuentes de la reacción.



Adaptado de "Selective production of dihydroxyacetone and glyceraldehyde by photo-assisted oxidation of glycerol," Arisbeht Mendoza, Rubí Romero, Galilea P. Gutiérrez-Cedillo, Gustavo López-Tellez, Omar Lorenzo-González, Rosa María Gómez-Espinosa, Reyna Natividad., 2022, Elsevier, vol. 358, pp 6. Todos los derechos reservados [2022] por Catalysis Today

Figura 20. Ruta de fotooxidación

En cuanto a la cinética de un proceso de degradación foto-catalítico heterogéneo, se ha observado a nivel laboratorio que se puede ajustar a una cinética de primer orden. Se ha observado que la velocidad de degradación sigue el modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood (Sánchez, 2016). Es decir,

- Se asume una serie de etapas en la reacción.
- Deducción de las expresiones de las velocidades de cada etapa asumiendo que todas las etapas son reversibles.
- Se postula una etapa como la controlante y las demás se usan para eliminar todos los términos de cubrimientos.
- Comparación de las predicciones del modelo con los datos experimentales.

El modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood sugiere que para que se inicie la degradación de cualquier sustrato es imprescindible que se encuentre en un equilibrio de adsorción-desorción entre la superficie del semiconductor y la fase fluida. De tal manera que, una vez establecido este equilibrio, empieza la degradación de la molécula mediante un mecanismo que involucra radicales. El modelo cinético de Langmuir – Hinshelwood permite describir la cinética del proceso foto-catalítico como se muestra en la siguiente ecuación (Arias, 2013).

$$r = \frac{dC}{dt} = \frac{k*KC}{1-KC} \quad (17)$$

(Modelo Cinético de Langmuir – Hinshelwood)

Donde r y C_0 son la velocidad de oxidación del compuesto y la concentración inicial del compuesto respectivamente KC corresponde a la constante cinética dependiente de la temperatura y k la constante de velocidad de reacción.

Cuando se tienen bajas concentraciones, el término KC es mucho menor que 1, y la reacción se convierte en una reacción de orden 1, de tal forma que la ecuación 3 puede escribirse (Arias, 2013).

$$\frac{\ln C_0}{C} = kr * Kt = k't \quad (18)$$

(Modelo Cinético de Langmuir – Hinshelwood-reacción de primer orden)

Donde t es el tiempo en minutos requerido para convertir C_0 en C , e k' representa la constante de velocidad para la degradación foto-catalítica.

Los parámetros cinéticos que describen por completo a un sistema de foto-catalítico son (Chen et al., 2008):

- 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 0.8 a 8 g de catalizador/L de solución o medio reactivo. Sin embargo, (Chen et al., 2008) propusieron una ecuación que considera la influencia de la dosis del catalizador en la velocidad de degradación foto-catalítica:

$$r_i = [1 - (-\varepsilon^* \beta^* C_{cat} * H)] \quad (19)$$

$$\text{Donde } K = k_1 A f(C_i) t_0 \beta \varepsilon \beta \quad (20)$$

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 = Constante de proporcionalidad

β = Parámetro cinético.

3. METODOLOGÍA

La síntesis de los sólidos catalíticos se llevó a cabo en los laboratorios de la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, posteriormente los sólidos sintetizados fueron caracterizados por técnicas fisicoquímicas como: área superficial por el método BET, distribución de tamaño de poro y volumen de absorción por el método BJH, así como análisis térmico diferencial de peso y calor (TGA-DSC). Finalmente, la reacción de la oxidación del glicerol se llevó a cabo en un reactor bach bajo luz ultravioleta y su avance de reacción se valoró a través de espectroscopia UV-Vis y cromatografía de líquidos.

La metodología utilizada para la síntesis, caracterización y medición de foto actividad se muestra en la figura 21.

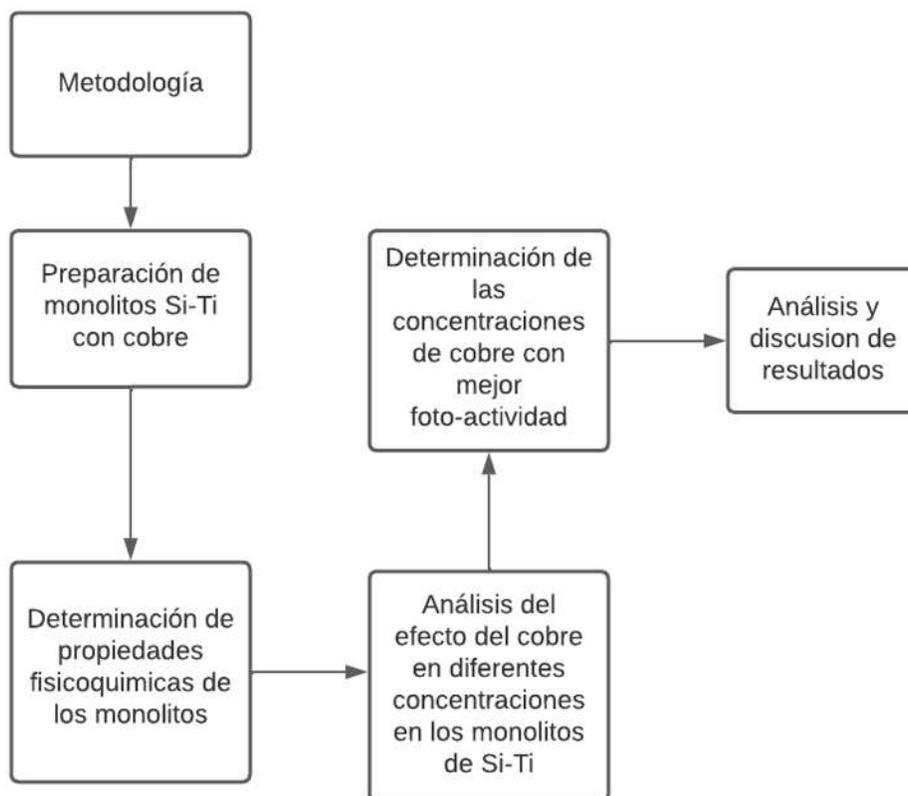


Figura 21. Metodología general

Existen distintos métodos para preparar recubrimientos porosos de TiO_2 usando surfactantes entre los cuales destaca el método de “Autoensamblaje por Evaporación Inducida” (del inglés, Evaporation-Induced Self-Assembly (EISA) (J. Brinker, Sellinger, 1999 citado en N., Castro, & A., 2010). Por lo que, para la preparación de los catalizadores dopados, se utilizó el método de auto-ensamblaje inducido por evaporación (EISA).

El cobre se disolvió en el sol de Ti y posteriormente se adicionaron al sol de Si antes de la formación del gel bajo temperatura y agitación mecánica constante.

Los reactivos que se emplearon para la síntesis se encuentran en la Tabla 3:

Tabla 3 reactivos utilizar para la síntesis

Clase	Materia prima	formula química
Soporte	Tetraetil ortosilicato	$\text{C}_8\text{H}_{20}\text{O}_4\text{Si}$
Activo	Butoxido de titanio IV	$\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$
Disolvente	Etanol	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$
Disolvente	Isopropanol	$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$
Tenso activo	Bromuro de hexadecil trimetilamonio	$\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{BrN}$
Catalizador	Ácido nítrico o Hidróxido de sodio	HNO_3 o NaOH
Dopante	Cloruro cúprico	CuCl_2
Molécula Modelo	Glicerol	$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$

3.1 Síntesis

Se utilizó el Tetraetil orto-silicato ($\text{C}_8\text{H}_{20}\text{O}_4\text{Si}$ o TEOS al 98%) como precursor de Silicio, el ácido nítrico (HNO_3 al 70%) como un catalizador para la ruta ácida (e hidróxido de amonio para la ruta básica) y etanol $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ al 99.5% como el disolvente en una relación molar establecida en el trabajo de (Robles-Melgarejo et al., 2021):

Tabla 4 Relación Molar (C₈H₂₀O₄Si, HNO₃, C₂H₆O)

Relación Molar		
C ₈ H ₂₀ O ₄ Si	HNO ₃	C ₂ H ₆ O
0.143	0.004	0.573

El Butóxido de titanio IV (Ti (OC₄H₉)₄ al 97%) como precursor el Ti y bromuro de hexadecil trimetilamonio (C₁₉H₄₂BrN o CTAB) como tenso activo, se adicionaron a la relación molar que se indica establecida por (Robles-Melgarejo et al., 2021) (tabla 5):

Tabla 5 Relación Molar (Ti (OC₄H₉)₄ C₁₉H₄₂BrN)

Relación Molar	
Ti (OC ₄ H ₉) ₄	C ₁₉ H ₄₂ BrN
1.75 * 10 ⁻²	3.3 * 10 ⁻³

Para preparar el sol de Si, el etanol se calentó con agitación moderada, posteriormente se añadió el tenso activo C₁₉H₄₂BrN y la mezcla se mantuvo bajo agitación por 15 minutos, pasando ese tiempo, fue adicionado el C₈H₂₀O₄Si (TEOS) manteniendo la agitación mecánica. Finalmente, se agregó gota a gota la solución de hidrólisis (agua desionizada y ácido nítrico para la ruta ácida) manteniendo la agitación constante durante un tiempo, obteniendo de esta manera el sol; en la tabla 6 se muestra la relación Molar empleada:

Tabla 6 Solución de Hidrólisis

Relación Molar	
HNO ₃	H ₂ O CAS
0.004	3.33

A continuación, se observa en la Tabla 7 los pasos a seguir para la preparación del Sol.

Tabla 7 Preparación del Sol de Si

PREPARACIÓN DE LA SOLUCIÓN DE SILICIO		
N°	Procedimiento	Tiempo
1	Calentamiento del disolvente (etanol) a la temperatura de 333K (60°C), bajo agitación moderada.	hasta llegar a la temperatura
2	Se añade el tenso activo (C ₁₉ H ₄₂ BrN) a la mezcla con agitación constante	15 min
3	Se añade el del soporte de Si (C ₈ H ₂₀ O ₄ Si) para posteriormente mezclar con agitación constante	15 min
4	Se añade gota a gota una solución de hidrolisis agitando el sistema. (catalizada ácida o básicamente)	1 hora

Los precursores del titanio Ti (OC₄H₉)₄ y Cobre (CuCl₂) se incorporaron en el sol de Silicio, variando la concentración en peso (5,10, 15 y 20 % en peso Cu) del precursor de Cobre (CuCl₂).

Tabla 8 Relación Molar (Ti (OC₄H₉)₄, C₂H₆O y HNO₃)

Relación Molar		
Ti (OC ₄ H ₉) ₄	C ₂ H ₆ O	HNO ₃
5.94 * 10 ⁻²	8.89 * 10 ⁻²	2.58 * 10 ⁻²

La intención de esta síntesis fue buscar la incorporación del Cu en los óxidos de Ti-Si y permitir una interacción directa de las partículas durante el proceso sol-gel cómo se puede observar en el siguiente diagrama de flujo en la figura 22:

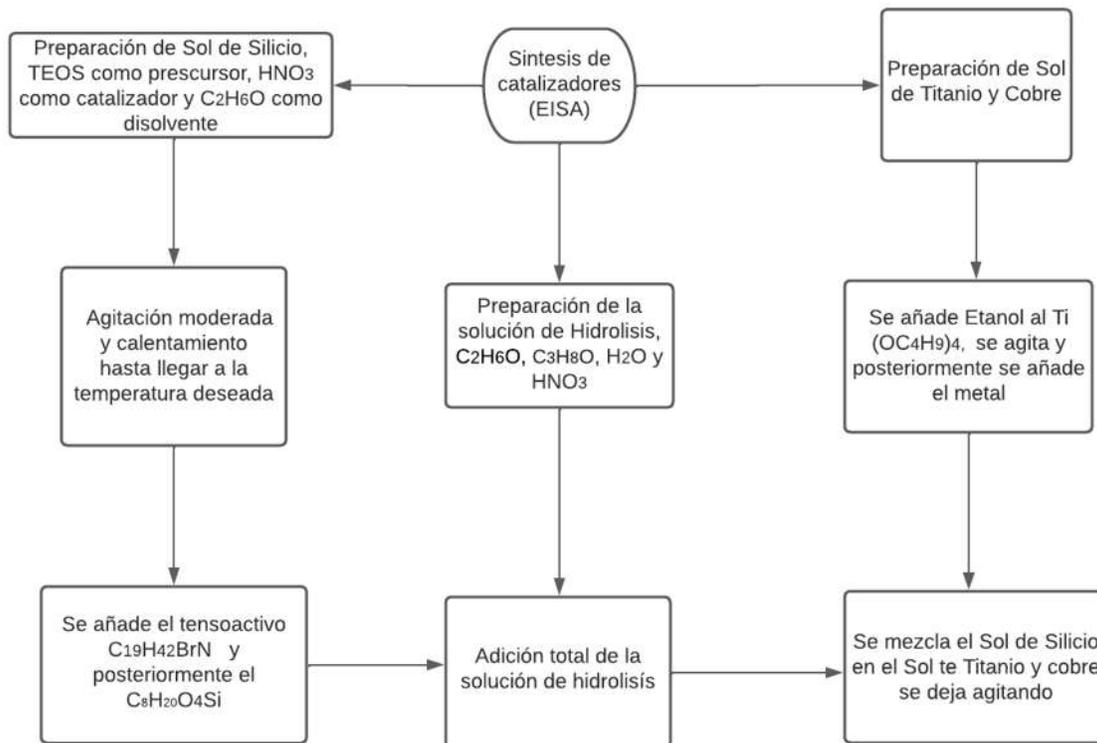


Figura 22. Síntesis de catalizadores

Pasando el tiempo de contacto del sol de Si y Sol de Ti con agitación a velocidad constante y moderada, se tomaron alícuotas de la mezcla resultante y se colocaron en recipientes plásticos, los cuales se colocaron dentro de una cámara de secado lento a temperatura ambiente con la intención de controlar la evaporación de solvente y agua, lo que permitirá la formación de monolitos.

3.2 Tratamiento térmico

Los monolitos formados fueron tratados térmicamente a 500°C en atmósfera de aire estática a velocidad de un C / min en cuatro etapas,

- Etapa 1 (T. ambiente a 150°C)
- Etapa 2 (T. cte. a 150 °C durante 2 horas)
- Etapa 3 (150°C a 500°C)
- Etapa 4 (T. cte. a 500°C durante 4 horas)

Esta velocidad de temperatura moderada permite la liberación ordenada de la fase orgánica, evitando que la estructura se colapse durante el proceso.

3.3 Reacción

Para probar la actividad fotocatalítica de catalizadores se realizó en un reactor batch a agitación constante, con 30 mg de catalizador utilizando una lámpara de 254 nm y volumen de 100 ml de glicerol como molécula modelo a una concentración de 1M.

Se dio seguimiento a la reacción durante 8 horas, seguida por análisis de UV-Vis y cromatografía de líquidos, tomando muestra de reacción cada 15 minutos durante la primera hora, posteriormente cada media hora y después de la tercera hora cada muestreo fue cada hora.

3.4 Caracterización

Para determinar las características fisicoquímicas de los sólidos sintetizados, estos fueron caracterizados mediante las técnicas de:

- Para las propiedades texturales de los materiales se utilizaron el Método BET (Brunauer, Emmett y Teller) para medir área superficial y para la distribución de tamaño de poro haciendo uso del método de Barret-Joyner-Halenda (BJH), así como el volumen de poro, se utilizó el equipo Quantachrome Autosorb iQ, Los sólidos se caracterizaron por fisorción de nitrógeno, las muestras fueron previamente desgasificadas a 300 °C durante 3 horas antes de la medición de área y porosidad.
- TGA (Análisis termogravimétrico) para saber si existen cambios de fase durante el tratamiento térmico y a que temperatura puede ser estable, el equipo es el Perkin Elmer simultaneous Thermal Analyzer STA 6000, el análisis fue de 25°C a 750°C con una rampa de 10°C/min, con flujo de oxígeno (10mL/min).
- DRX (Difracción de rayos X) para determinar la organización estructural de los sólidos sintetizados, las fases cristalinas en los sólidos fueron determinadas por difracción de rayos X con ángulo 2θ

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Análisis Termogravimétrico (TGA)

En las figuras siguientes se presentan los termogramas para los sólidos obtenidos a condiciones de calentamiento de temperatura ambiente a 750 °C, a velocidad de 10 C/min bajo flujo de oxígeno.

Para la muestra de óxido mixto sin cobre, a 750 °C presentó una pérdida de peso de 38%, ésta se puede atribuir a la descomposición de los compuestos que aún estaban atrapados dentro de la estructura, mostrando la mayor pérdida de peso (25%) en el rango de 25°C a los 350°C, que puede estar asociado a los solventes, a el CTAB y los componentes generados de los alcóxidos; como se muestra en la figura 23.

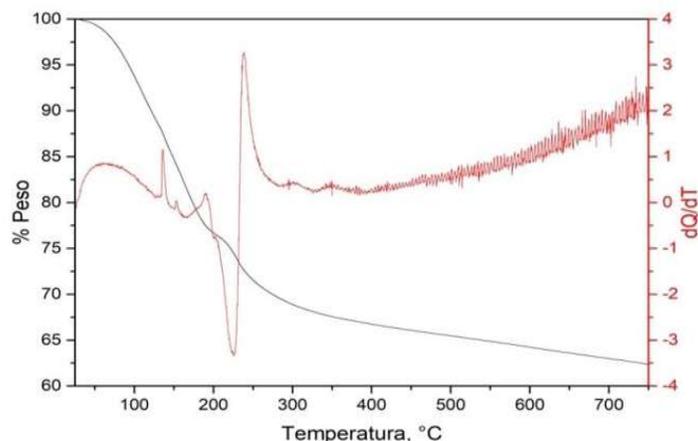


Figura 23. Análisis TGA muestra CuTiSi 0%

4.1.1 TGA de catalizadores con cobre (síntesis en medio ácido)

La figura 24 muestra la descomposición térmica de los sólidos a diferentes concentraciones de cobre, la pérdida de peso se encuentra entre 32 y 37% a 750°C, perdiendo su mayor proporción cerca los 350°C similar al material sin cobre, mostrado en la figura 23. En general, todos los sólidos, después de los 350°C hasta los 750°C, exhiben una pérdida de peso menos pronunciada. Observando además que a los 750 °C aún no hay una fase

completamente estable de los sólidos obtenidos, sin embargo, se puede decir que después de los 500 C, la pérdida de peso es significativa, por lo que a partir de este análisis todos materiales fueron tratados térmicamente a 500 C para las pruebas fisicoquímicas y reacción química.

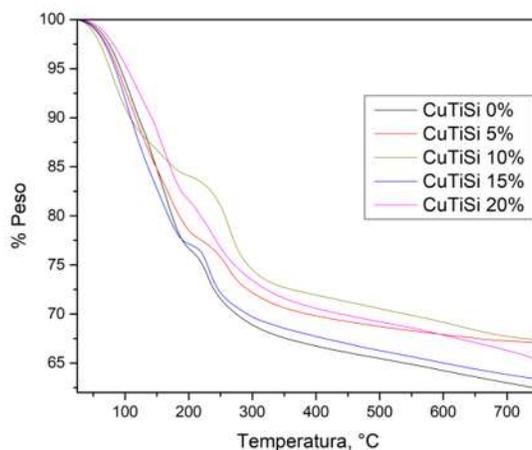


Figura 24. Análisis TGA de las 5 muestra CuTiSi

4.1.2 TGA de catalizadores con cobre (síntesis en medio básico)

Con la intención de comparar el comportamiento en medio ácido y básico, se prepararon materiales como se describen en la sección de la preparación del Sol de Si que se describe en la tabla 8, adicionando hidróxido de amonio como catalizador en lugar del ácido nítrico a la misma relación molar, los soles obtenidos fueron secados mediante:

a) Del sol resultante se tomaron alícuotas y se colocarán en recipientes plásticos, dentro de una cámara de secado lento a temperatura ambiente para permitir la formación de monolitos, como en medio ácido.

b) el segundo se dejó expuesto en un vidrio de reloj dentro de la cámara de secado obteniendo un catalizador en polvo, en ambos la concentración de cobre fue del 15%.

De la figura 25 se puede observar que por el medio básico, el sólido obtenido presenta mayor pérdida de peso, comparado con el medio ácido a las concentraciones de cobre,

perdiendo cerca de un 50 % de su peso a 700 °C, adicional a lo anterior se puede observar que no hay un punto estable de transformación de especies comparado con el sólido expuesto sobre el vidrio de reloj (figura 25.b), el cual muestra una importante pérdida de peso (28 %) a temperatura de 220 °C, muy por debajo de las anteriormente mostradas, lo cual puede estar atribuido a una mejor difusión o eliminación de los solventes en el proceso de evaporación, mostrando una pérdida total de 33 %, menor a los monolitos (figura 25.a).

Los resultados de TGA para estas condiciones se muestran la figura 25

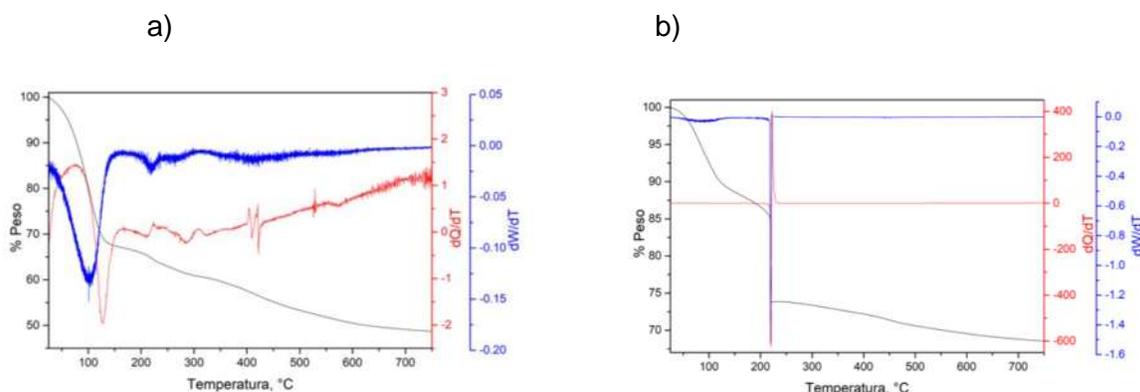


Figura 25. Análisis TGA de muestra CuTiSi15% medio ácido (a) y CuTiSi15% medio básico (b)

4.2 Distribución de tamaño de poro y área BET

Los sólidos se caracterizaron por fisisorción de nitrógeno, las muestras fueron previamente desgasificadas a 300 °C durante 3 horas antes de la medición de área y porosidad.

Las isotermas de adsorción/desorción para los catalizadores se presentan en la figura 26, en la que se puede apreciar que, a mayor cantidad de contenido en cobre, en general, tiende a disminuir el volumen de adsorción, esto posiblemente por la pérdida de poros u ocupación de cobre en la estructura. Las isotermas presentan isotermas del tipo I (Sing, 1985) de acuerdo con S. Brunauer es denominado isoterma de Langmuir, corresponde a una adsorción en monocapa característica de materiales con poros finos.

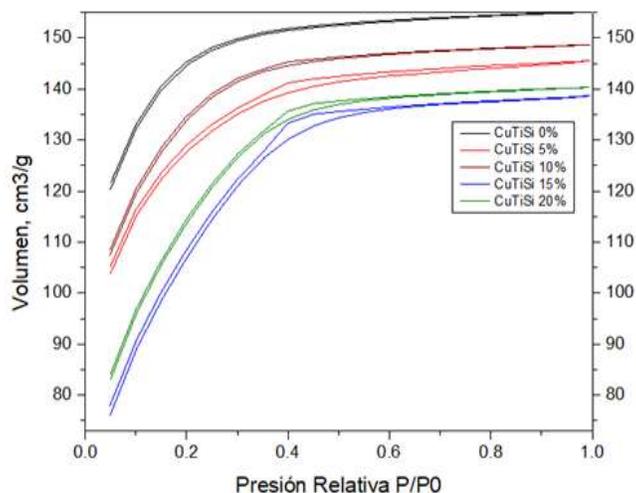


Figura 26 Las isoterma de adsorción/desorción.

Mediante el método de multipunto BET (Brunauer-Emmet-Teller), el área superficial y por el método BJH (Barrett-JoynerHalenda), los promedios de volumen y tamaño de poro se encuentran reportados en la Tabla 9, se puede observar que las áreas superficiales obtenidas varían entre los 380 a 450 m²/g para los catalizadores soportados, de acuerdo a lo reportado por Carreon Garcidueñas et al. el método EISA permite fases de TiO₂ pura con áreas de superficie altas de hasta aproximadamente 200 m²/g usando P123 y alrededor de 100 m²/g usando el CTAB (Carreón Garcidueñas, 2010), que son áreas superficiales superiores a la titania degusa que ha reportado cerca de 30 m²/g.

En la tabla se puede apreciar que a medida que incrementa la cantidad de cobre, disminuye el área superficial, representando el 13 % en disminución de área, pero manteniendo el diámetro de poro de 1.42 nm, que de acuerdo a la clasificación de la IUPAQ corresponde a materiales microporos, por lo que es importante revisar el proceso de síntesis, de tal manera que se puede observar que es necesario en el proceso que permita ampliar la porosidad a meso.

Tabla 9 Promedio del área superficial, volumen y tamaño de poro

Muestra	Área Sup.	Diámetro	Volumen
Unidades	m ² /g	Nm	cm ³ /g
CuTiSi 0%	456.11	1.426	0.129
CuTiSi 5%	413.419	1.422	0.142
CuTiSi 10%	434.85	1.421	0.147
CuTiSi 15%	380.609	1.423	0.198
CuTiSi 20%	396.494	1.426	0.189

4.3 Resultados de Difracción de Rayos X

Las fases cristalinas presentes en los sólidos fueron determinadas por difracción de rayos X con ángulo 2θ .

4.3.1 DRX catalizadores CuTiSi a diferentes concentraciones

Las fases cristalinas presentes en los sólidos fueron determinadas por difracción de rayos X. En la figura 27 se muestran los difractogramas con ángulo 2θ de los catalizadores con cobre del 0 al 20% en peso soportados en los óxidos mixtos de Si-Ti. En la que se puede observar, que el catalizador que no contiene cobre, presenta estructura amorfa, no mostrando separación de especies de titanio, sin embargo a medida que se incrementa el contenido de cobre, existe presencia de la fase anatasa en ángulo 2θ cercanos a 17.2, 25, 39 y 49 asociados a los planos (004), (101), (103) y (200) respectivamente (Ramimoghadam et al., 2014, Luo et al., 2018)), así como se pueden identificar los óxidos de cobre CuO y CuO₂ en los ángulos de 33 para el plano (111) y 36 para el plano (110) respectivamente (Tamayo et al., 2022), los cuales incrementan su señal a medida que incrementa la presencia de cobre en el material, lo que sugiere que la presencia de Cu en la estructura permite la segregación de parte de Titanio formando óxido hacia titania, lo que puede provocar reducción de la porosidad.

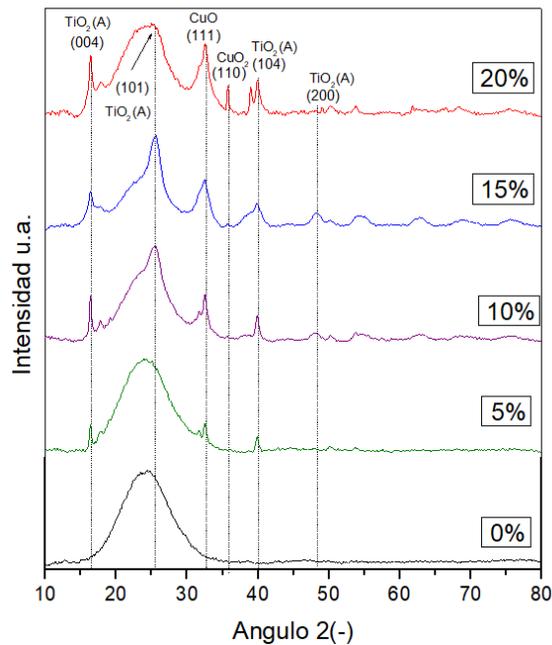


Figura 27. DRX de los catalizadores a diferentes contenidos de Cu

4.3.2 DRX del catalizador con 50%Cu-50% TiO₂

Debido a que el catalizador que contiene 15 % Cu en el óxido mixto Ti-Si, tiene similar relación en peso Cu y Ti, se sintetizó un catalizador sin silicio, es decir a similar relación en peso de Cu y TiO₂ (50 %-50 % en peso respectivamente). En la figura 28 se muestran que, los ángulos que corresponden a la fase Anatasa de la Titania (TiO₂ (A)) se encuentran en los siguientes ángulos de 25 (101) , 39 (104), 49 (200), 55 (211), 63(204), 68 (216), 70 (220) y 75(215) ((Ramimoghadam et al., 2014). Lo que sugiere que a medida que se incrementa el cobre en la estructura, la titania solo podría aceptar poca cantidad de Cu, segregando en especies oxidadas de cobre como el CuO₂ (111) en el ángulo 35 y (CuO₂) (110) con el ángulo 40, CuO (111) en el ángulo 30 (Tamayo et al., 2022).

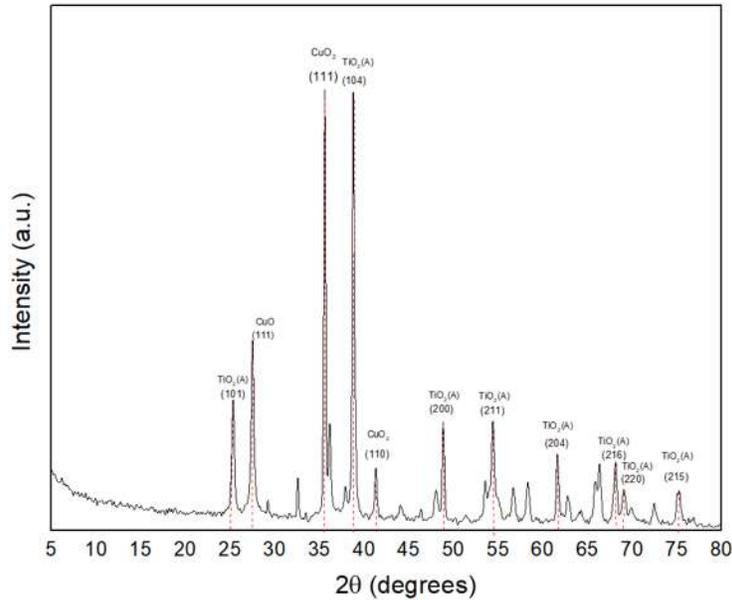


Figura 28. DRX del catalizador 50 % Cu-50%TiO₂

4.4 Reacción de gliceraldehído seguida a través de UV-Vis

El gliceraldehído y la dihidroxiacetona presentan lecturas en la región UV a longitudes de onda de 272 nm y 270 nm respectivamente. Al analizar los datos de absorbancia de las muestras de reacción, se observa que el máximo de absorbancia se presenta a una longitud de onda de 266 nm, lo que indica que los productos de reacción deseados, tanto el gliceraldehído como la dihidroxiacetona, presentan lo que es llamado un desplazamiento hipsocrómico que es un cambio de la posición de las bandas espectrales del espectro de absorción, de transmitancia, de reflectancia o de emisión de una molécula hacia una longitud de onda. En la figura 29 se muestra la medición de glicerol a diferentes concentraciones.

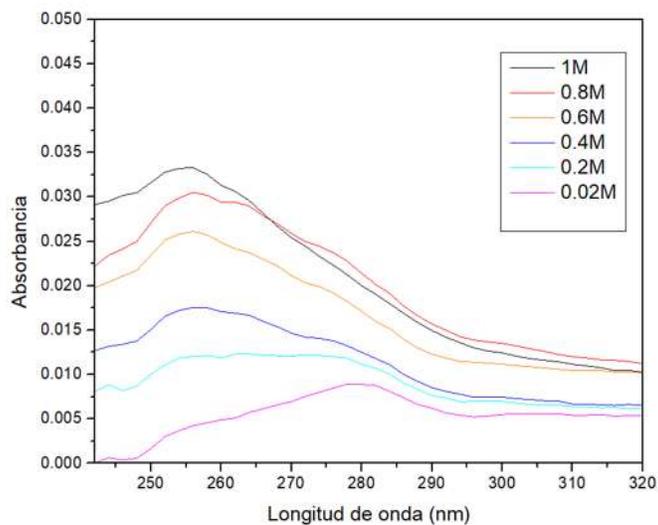


Figura 29. Curva de calibración del glicerol

4.4.1 Catalizadores de cobre

En la figura 30 se muestran los valores de la absorbancia para las reacciones generadas con los catalizadores con diferentes concentraciones de metal cobre, observando la mayor absorbancia en un tiempo de 3 horas para el catalizador que contiene el 15 % de cobre, lo que puede dar un indicativo que será un buen catalizador bajo las condiciones de reacción

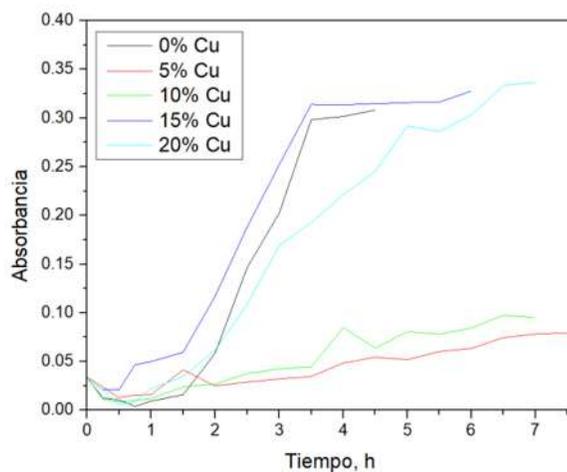


Figura 30. Catalizadores de cobre uv-vis

4.5 foto-oxidación de glicerol

4.5.1 Reacciones con cobre en medio ácido por HPLC

En la figura 31, se muestran los resultados de la oxidación selectiva del glicerol a través del análisis de cromatografía líquida, para los catalizadores de los óxidos mixtos de Ti-Si dopados con cobre del 0 al 20% en peso, se realizaron en un reactor batch con 100 mL de volumen, se usó una concentración 1 Molar de glicerol con agitación constante, 30 mg de catalizador, sin burbujeo, usando una lámpara de 254nm.

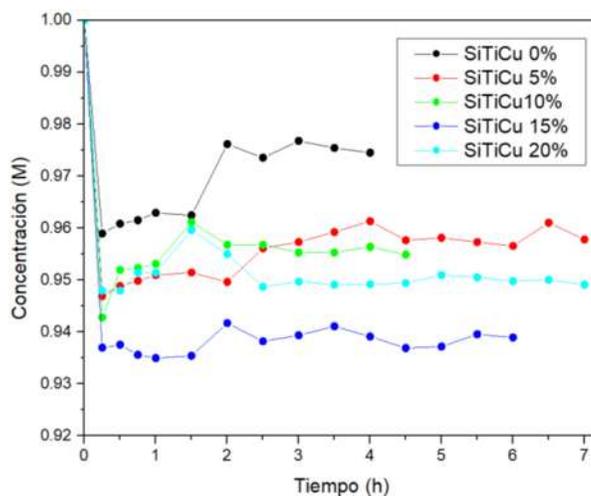


Figura 31. Seguimiento de reacción del glicerol mediante HPLC

Se puede apreciar que en general todos los catalizadores presentan su mayor consumo de glicerol en la primera media hora de reacción, lo que puede atribuirse a una gran adsorción superficial de la molécula de glicerol, mostrando que el catalizador que generó la mayor conversión es el que contiene 15% de cobre a 6 horas de reacción, seguido del 20%. En la Tabla 10 se muestran los resultados de conversión del glicerol.

Tabla 10. Conversión del glicerol (en porciento)

% Cobre	Productos	Concentración final	Tiempo (hr)	% Conversión
0%	Glicerol	0.97451	4	2.55%
5%	Glicerol	0.9578	7	4.22%
10%	Glicerol	0.95488	4.5	4.51%
15%	Glicerol	0.93892	5.5	6.11%
20%	Glicerol	0.95232	7	4.77%

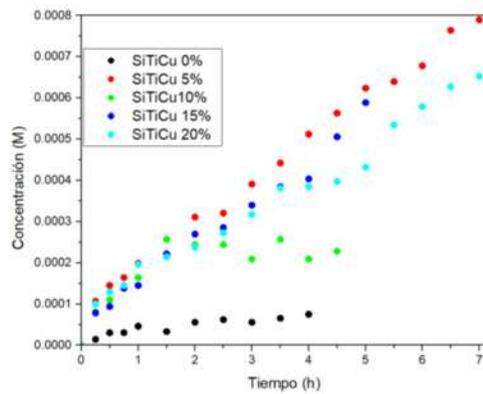


Figura 32. Acumulación de Gliceraldehído

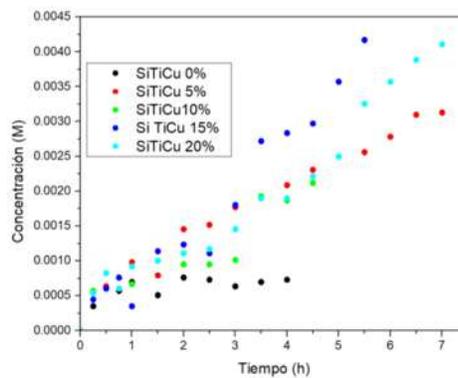


Figura 33. Acumulación de Formaldehído

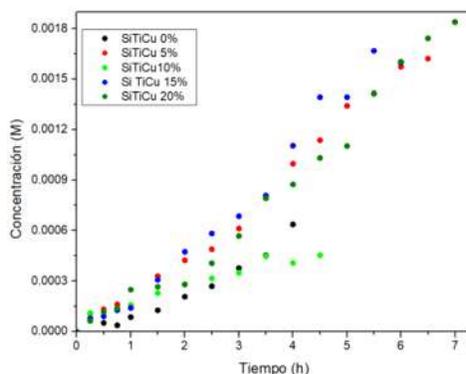


Figura 34. Acumulación del Ácido Fórmico

En la figura 32 muestra que los catalizadores que contienen entre 5 y 15 % de cobre, transforman glicerol hacia mayor cantidad de gliceraldehído, lo cual coincide con lo obtenido mediante UV-Vis, además relacionándolo con su estructura cristalográfica en estos catalizadores presentan buenas señales de formación de fase anatasa que es una especie que favorece la foto-actividad donde se alcanzó la mayor cristalinidad con 15% de metal. En la figura 33, muestra la formación hacia formaldehído y ácido fórmico, obteniendo mayor proporción en los catalizadores con 15% y 20% de cobre siendo el catalizador del 15% con cobre el que generó mayor cantidad del formaldehído y el que contiene 20% de cobre dirigió más la reacción hacia ácido fórmico. Analizado los datos obtenidos se puede observar que, después de usar el 15% de cobre, la reactividad de los catalizadores decae, una de las razones puede ser debido a que la fase anatasa disminuye al aumentar la concentración del cobre mayor al 15%, esto se puede observar en el análisis DRX (figura 27) como disminuyen los picos correspondientes a la fase anatasa y el gráfico Uv-Vis (figura 30) donde disminuyen en la absorbancia. La Tabla 11 y la figura 35 se presentan de forma resumida los productos y subproductos a 4 y 7 horas de reacción, también se muestra la selectividad de las reacciones:

Tabla 11 Análisis de productos de reacción

% Cobre	Productos	Concentración (M)	Tiempo (h)	% Selectividad
0%	Glicerladehído	7.41E-05	4	0.01%
	Ácido Fórmico	6.37E-04	4	0.06%
	Formaldehído	7.29E-04	4	0.07%
5%	Glicerladehído	7.90E-04	7	0.08%
	Ácido Fórmico	1.62E-03	6.5	0.16%
	Formaldehído	3.18E-03	7	0.32%
10%	Glicerladehído	2.79E-04	4.5	0.03%
	Ácido Fórmico	4.53E-04	4.5	0.05%
	Formaldehído	2.12E-03	4.5	0.21%
15%	Glicerladehído	5.88E-04	5	0.06%
	Ácido Fórmico	1.67E-03	5.5	0.17%
	Formaldehído	4.17E-03	5.5	0.42%
20%	Glicerladehído	6.52E-04	7	0.07%
	Ácido Fórmico	1.84E-03	7	0.18%
	Formaldehído	4.11E-03	7	0.41%

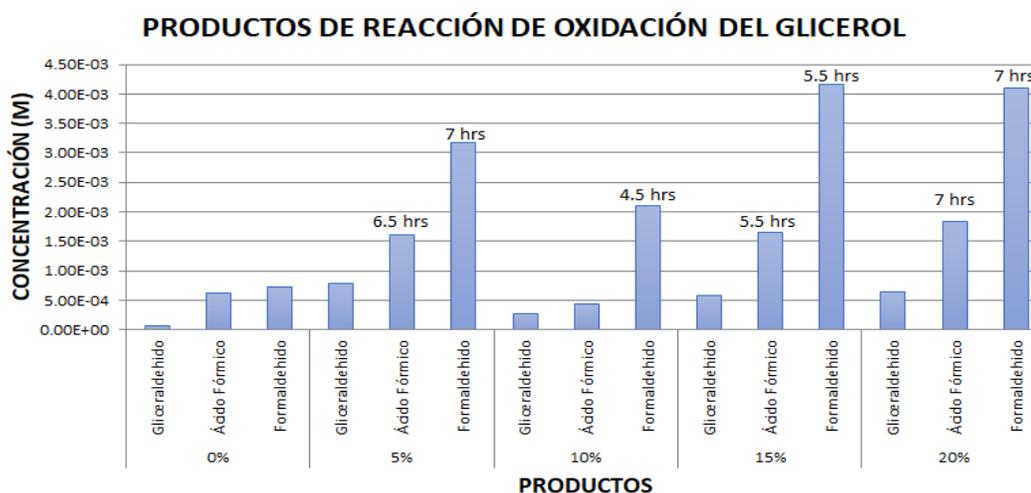


Figura 35. Reacciones del glicerol

En la tabla 12 y 13 se muestran productos obtenidos por catalizadores en la reacción de oxidación del glicerol para varios productos:

Tabla 12 comparación de catalizadores

Catalizador	Conversión (%)	Selectividad (%)				Cita
	Glicerol	GIYA	DIHA	GLYC A	GLYHYDE	
5Pt- Cu/C	86.2	70.8	10.1	9.2	1.5	(Liang et al., 2011)
Pt/ ZnOd	31.8	45.9	44.7	3.2	0	(Han et al., 2019)
Pt/ ZnO-CaO	16.6	60.3	28.7	1.2	0	
re- Mg2Al1-LDH-Pt	16.6	64.8	20.5			(Brainer et al., 2014).
re-Mg4 Al1-LDH-Pt	29	74.3	19.2			

Tabla 13 Concentraciones de gliceraldehído obtenidas por catalizadores

Catalizador	Glicerol [mM]	GLYHYDE [mM]	[GLYHYDE]/[Glicerol]	Cita
F-TiO ₂	100	13.44	0.1344	(Sánchez, 2016)
Pt-F-TiO ₂	100	15.86	0.1586	

Donde: GIYA: Ácido glicérico, DIHA: 1,3-dihidroxiacetona, GIYCA: Ácido glicólico, GIYHYDE: Gliceraldehído y HPYA: ácido hidroxipirúvico.

4.5.2 Cinética de reacción para medio ácido

Los productos generados (gliceraldehído, ácido fórmico, formaldehído) en la reacción de la oxidación selectiva del glicerol (A) para los diferentes porcentajes en peso del cobre se ajustaron a una cinética con orden cero como se muestra a continuación.

Gliceraldehído (B):



Formaldehído (C):



Ácido Fórmico (D):



La cinética de reacción esta expresada de la siguiente manera:

$$r = -\frac{dC_A}{dt} = \frac{dC_B}{dt} = \frac{1}{3} \frac{dC_C}{dt} = \frac{1}{3} \frac{dC_D}{dt} \quad (27)$$

Suponiendo una cinética de orden 0 para las reacciones:

$$\text{donde } r = kc^n \quad (28)$$

$$r = \text{Velocidad de reacción } \left(\frac{\text{mol}}{h}\right), k = \text{cte cinética } \left(\frac{\text{mol}}{L \cdot h}\right), n = 0 \text{ y } t = \text{tiempo (h)}$$

La cinética de la reacción (B):

$$\frac{dC_B}{dt} = k_B C^n = k_B \quad (29)$$

Separando e integrando:

$$C_B - C_{B0} = k_B * t \quad (30)$$

$$C_B = k_B * t + C_{B0} \quad (31)$$

La cinética de la reacción (C):

$$\frac{1}{3} \frac{dC_C}{dt} = k_C C^n = k_C \quad \text{donde } 3k_c = k_c \quad (32)$$

Separando e integrando:

$$C_c - C_{c0} = k_c * t \quad (33)$$

$$C_c = k_c * t + C_{c0} \quad (34)$$

La cinética de la reacción (C):

$$\frac{1}{3} \frac{dC_D}{dt} = k_D C^n = k_D \quad \text{donde } 3k_D = k_D \quad (35)$$

Separando e integrando:

$$C_D - C_{D0} = k_D * t \quad (36)$$

$$C_D = k_D * t + C_{D0} \quad (37)$$

Donde: $C = \frac{\text{Mol}}{\text{L}}$; $k = \frac{\text{mol}}{\text{h}}$; $t = \text{h}$;

Las figuras 36-40 muestra las gráficas con un ajuste de cero órdenes para cada los catalizadores a diferente porcentaje de cobre y posteriormente se muestran en la tabla 14, donde se encuentran de manera resumida los valores de la constante de equilibrio $k = \frac{\text{mol}}{\text{Lh}}$, que fueron llevadas en las siguientes condiciones de reacción:

Se realizo en un reactor batch con 100 mL de volumen, se usó una concentración 1 Molar de glicerol con agitación constante, 30 mg de catalizador, sin burbujeo, usando una lámpara de 254nm.

0% de Cobre:

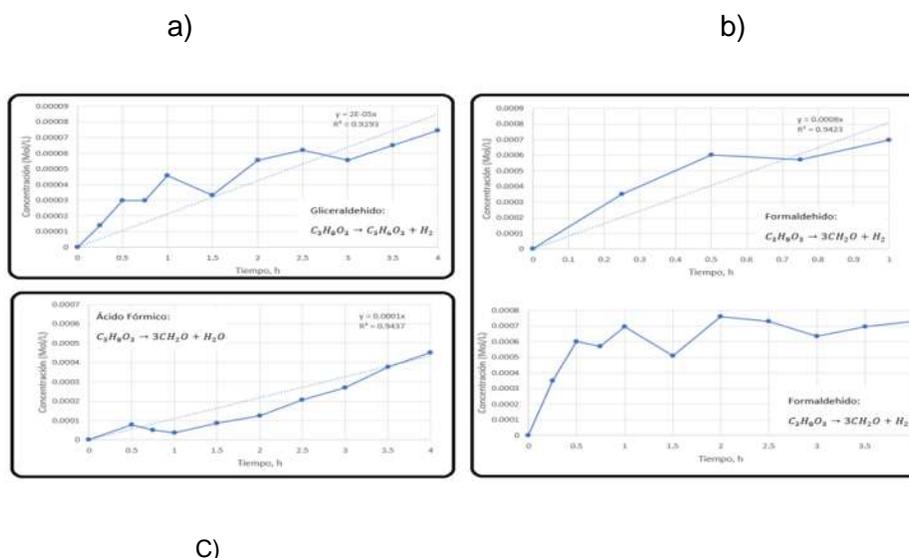
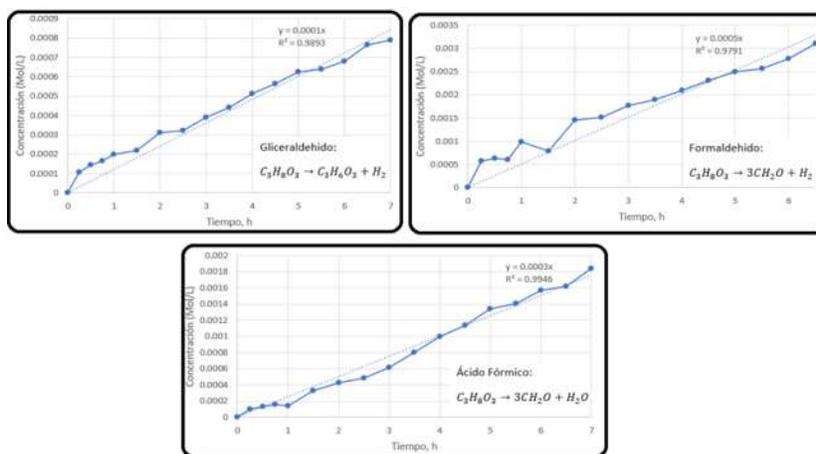


Figura 36. Cinética de reacción de catalizadores 0% Cobre de gliceraldehído (a), Formaldehído (b) y ácido fórmico (c)

Se generaron las gráficas con los ajustes, para los catalizadores con 5% de Cobre:

a) b)

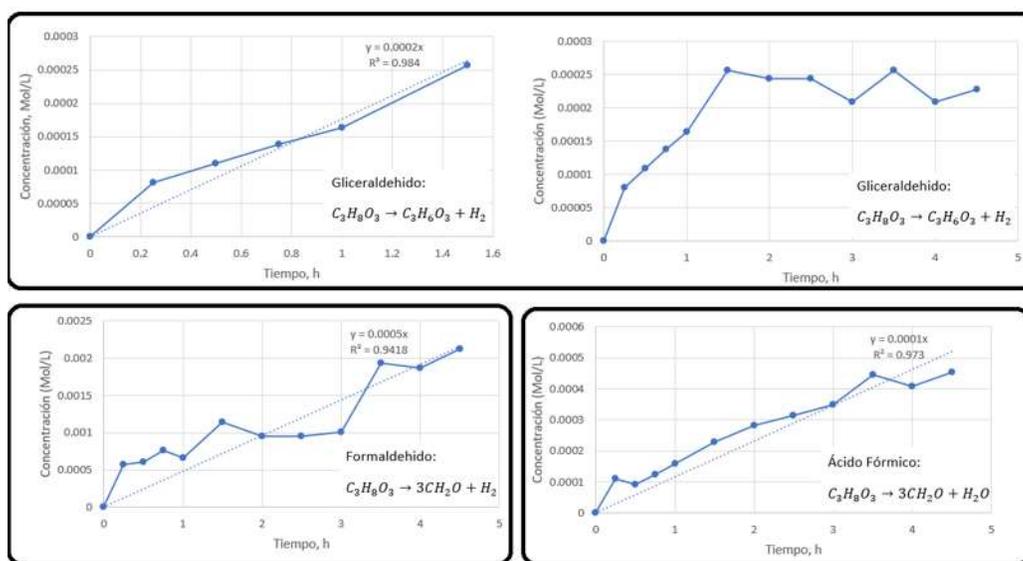


c)

Figura 37. Cinética de reacción de catalizadores 5% Cobre de gliceralehído (a), Formaldehído (b) y ácido fórmico (c)

Se generaron las gráficas con los ajustes, para los catalizadores con 10% de Cobre:

a)

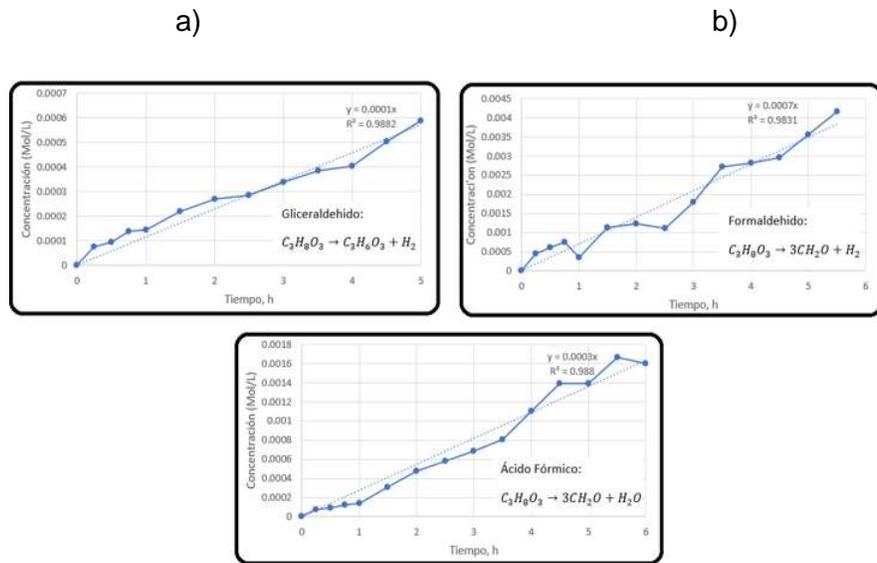


b)

c)

Figura 38. Cinética de reacción catalizadores 10% Cobre de gliceralehído (a), Formaldehído (b) y ácido fórmico (c)

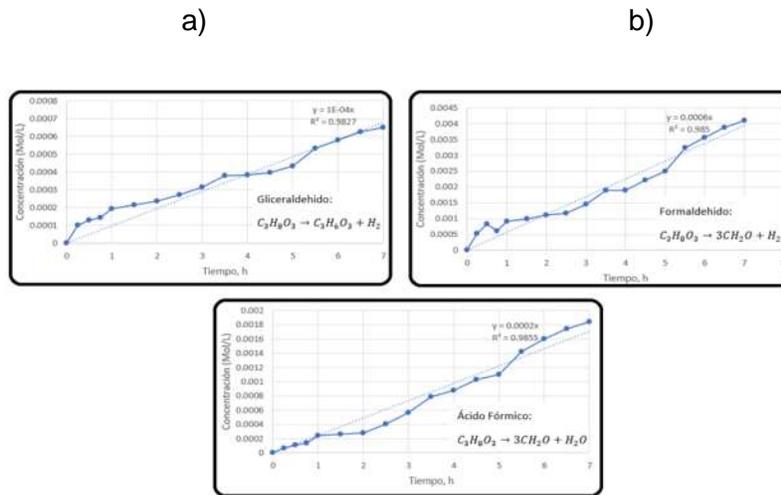
Se generaron las gráficas con los ajustes, para los catalizadores con 15% de Cobre:



b)

Figura 39. Cinética de reacción de catalizadores 15% Cobre de gliceraldehído (a), Formaldehído (b) y ácido fórmico (c)

Se generaron las gráficas con los ajustes, para los catalizadores con 20% de Cobre:



c)

Figura 40. Cinética de reacción catalizadores con 20% Cobre de gliceraldehído (a), Formaldehído (b) y ácido fórmico (c)

Condensado de los valores de la constante de equilibrio:

Tabla 14 Constantes de equilibrio

% Metal	Orden 0		
	Producto	k (Mol/L*h)	R ²
0% Cu	Gliceraldehído	2.00E-05	0.9293
	Formaldehído	8.00E-04	0.9423
	Ácido Fórmico	1.00E-04	0.9437
5% Cu	Gliceraldehído	1.00E-04	0.9893
	Formaldehído	5.00E-04	0.9791
	Ácido Fórmico	3.00E-04	0.9946
10% Cu	Gliceraldehído	2.00E-04	0.9840
	Formaldehído	5.00E-04	0.9418
	Ácido Fórmico	1.00E-04	0.9730
15% Cu	Gliceraldehído	1.00E-04	0.9882
	Formaldehído	7.00E-04	0.9831
	Ácido Fórmico	3.00E-04	0.9880
20% Cu	Gliceraldehído	1.00E-04	0.9827
	Formaldehído	6.00E-04	0.9850
	Ácido Fórmico	2.00E-04	0.9855

4.5.3 Reacciones con catalizador en peso en medio básico

De acuerdo con los resultados obtenidos y discutidos en las secciones anteriores, con la intención de comparar el comportamiento en medio ácido y básico, se prepararon materiales como se describen en la sección de la preparación del Sol de Si, conservando la relación molar como se indica que se describe en la tabla 8, adicionando hidróxido de amonio como catalizador en lugar del ácido nítrico a la misma relación molar, los soles obtenidos fueron secados mediante:

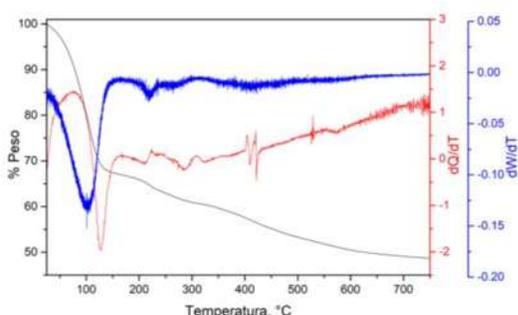
a) Del sol resultante se tomaron alícuotas y se colocarán en recipientes plásticos, dentro de una cámara de secado lento a temperatura ambiente para permitir la formación de monolitos, como en medio ácido

b) El segundo se dejó expuesto en un vidrio de reloj dentro de la cámara de secado obteniendo un catalizador en polvo, en ambos la concentración de cobre fue del 15%.se sintetizaron catalizadores en medio básico.

4.5.4 TGA de catalizadores con cobre (síntesis en medio básico).

En la figura 41 se muestran los resultados de TGA para los sólidos en medio básico para ambas rutas se secado.

a)



b)

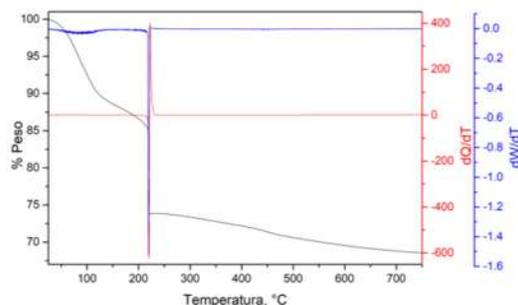


Figura 41. Análisis TGA de muestra CuTiSi15% medio ácido (a) y CuTiSi15% medio básico (b)

De la figura 41 se puede observar que por el medio básico, el sólido obtenido presenta mayor pérdida de peso, comparado con el medio ácido a las concentraciones de cobre, perdiendo cerca de un 50 % de su peso a 750 °C, adicional a lo anterior se puede observar que no hay un punto estable de transformación de especies comparado con el sólido expuesto sobre el vidrio de reloj (figura 41.b), el cual muestra una importante pérdida de peso (28 %) a temperatura de 220 °C, muy por debajo de las anteriormente mostradas, lo cual puede estar atribuido a una mejor difusión o eliminación de los solventes en el proceso de evaporación, mostrando una pérdida total de 33 %, menor a los monolitos (figura 41.a).

4.5.5 Reacciones con cobre al 15% en peso en medio básico

De acuerdo a los resultados de las propiedades de área, especies cristalográficas presentados para el catalizador con 15% de cobre en óxido mixto Ti-Si en medio ácido fue

uno de los mejores candidatos para la reacción de oxidación del glicerol, en la figura 42, se muestra la transformación del glicerol a otros productos utilizando los fotocatalizadores cobre al 15% soportado en el óxido mixto de Ti-Si en medio ácido y medio básico, observándose una diferencia en la concentración del glicerol y su velocidad de descomposición. Es decir, que la síntesis en medio básico (figura 43) se generaron concentraciones muy bajas de los productos deseados, lo cual puede ser atribuible a que la acidez superficial puede modificar la selectividad en comparación con los del medio ácido, aun cuando por el medio básico se obtuvo mayor descomposición del glicerol.

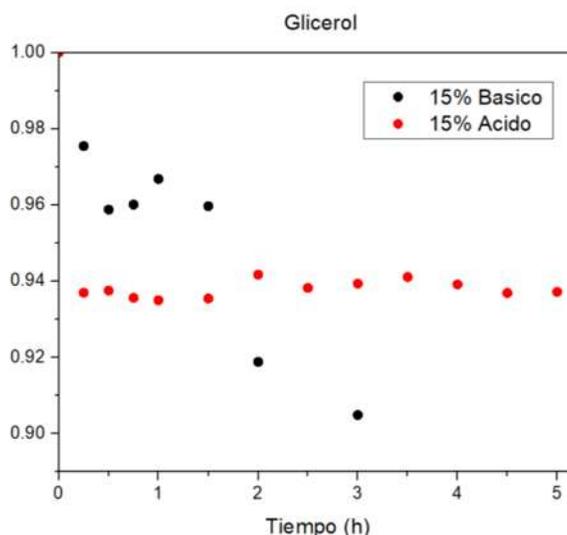


Figura 42. Acumulación del glicerol en medio ácido y básico

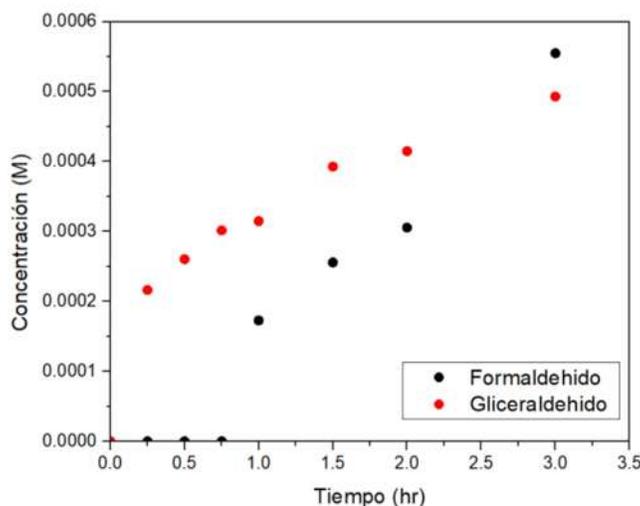


Figura 43. Acumulación del Productos Medio básico

4.5.6 Cinética de reacción para medio básico

Se obtuvieron como productos, el gliceraldehído y el formaldehído, utilizando los ajustes para orden 0 de las reacciones usándose los catalizadores de Ti-Si con 15% cobre en medio básico:

Gliceraldehído (B):



Formaldehído (C):



Usando las ecuaciones:

$$C_B = k_B * t + C_{B0} \quad (31)$$

$$C_C = k_c * t + C_{c0} \quad (34)$$

Los ajustes de orden 0 para los productos para el formaldehído y gliceraldehído:

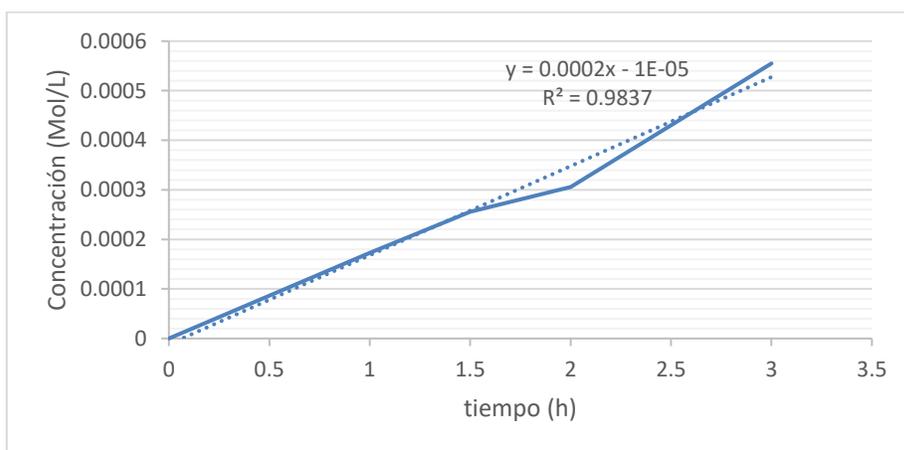


Figura 44. Cinética del formaldehído en medio básico

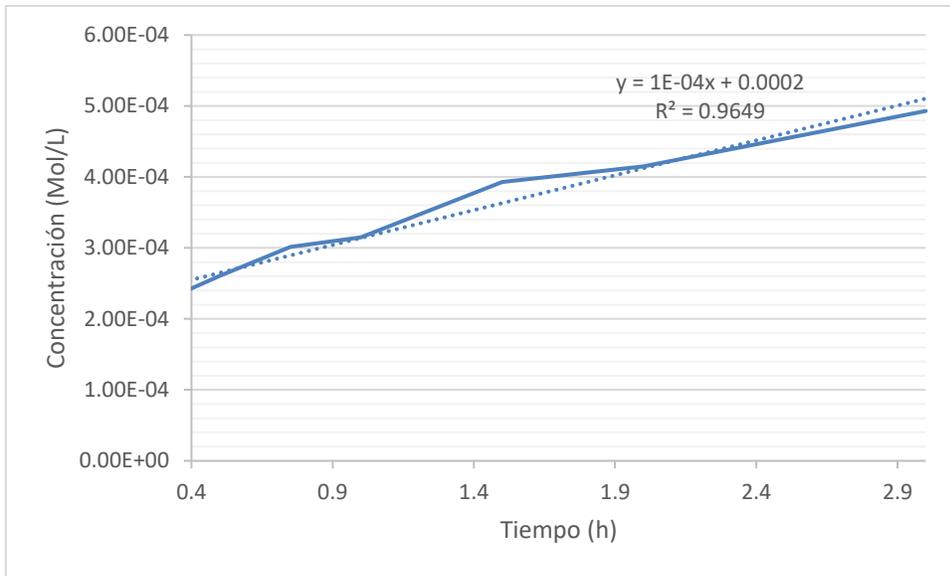


Figura 45. Cinética del gliceraldehído en medio básico

5. Conclusiones

Los difractogramas indican que la muestra sin porcentaje de cobre es amorfa, sin embargo, los monolitos dopados con cobre presentaron el crecimiento de la fase anatasa como se muestran en los análisis de Difracción de Rayos X debido al contenido de cobre en los monolitos hasta llegar al 15%, sin embargo, al llegar al 20% de cobre la fase anatasa disminuye, lo que da un efecto negativo en la reacción foto catalítica, obteniendo menor cantidad de conversión del glicerol y productos, lo anterior debido a que la fase anatasa es la fase más activa.

Mediante el análisis por HPLC, se determinaron los productos como el ácido fórmico, formaldehído y gliceraldehído, esta técnica permitió identificar los productos debido al desplazamiento hipsocrómico que presenta la formación de gliceraldehído por su longitud de onda de (272 nm) para sus diferentes concentraciones, y que no fue posible identificar a través de UV-Vis.

Los catalizadores de óxidos mixtos de Ti-Si dopados con cobre muestran una influencia en torno al porcentaje en peso de cobre sin afectar la estabilidad térmica del fotocatalizador, el área superficial y el diámetro de poro, beneficiando la selectividad y el porcentaje conversión de la oxidación del glicerol obteniéndose gliceraldehído, la mayor cantidad obtenida se realizó con 30 mg de catalizador de Ti-Si con 5% dopada con cobre utilizando una lámpara de luz ultravioleta de 254 nm, donde su uso beneficiara al proceso en términos de costos, evitando usar combustibles fósiles, siendo más ambientalmente aceptable, la reacción se llevó a cabo con una concentración inicial de 1 Molar de glicerol en un reactor batch con sistema de enfriamiento por medio de agua, sin embargo se obtuvieron concentraciones bajas comparadas con la literatura, lo cual puede ser atribuido al diámetro de poro y volumen de poro para los sólidos mostrados, los bajos valores de estas propiedades afectan el proceso de fotooxidación, generando baja actividad, por lo que se sugiere modificar el orientador de estructura y síntesis del sólido a bien de mejorar estas propiedades

El uso de la luz ultravioleta beneficiará al proceso en términos de costos, evitando usar combustibles fósiles, siendo más ambientalmente aceptable.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Amer, E. H., & Gross, D. M. (2006). Experimental investigation of an adsorptive thermal energy storage. *International Journal of Energy Res.* 31, 135-147.
- Brondino, A. (2016). Hidrogenólisis selectiva de Bio-Glicerol A 1,2-propilenglicol sobre catalizadores de cromito de cobre. *Tesis para la obtención del Grado Académico de Doctor en Ingeniería Química*. Universidad Nacional de Litoral, Santa Fe.
- Fernandez, Y., Arenillas, A., Diez, M., Pis, J., & Menendez, J. (2009). Pyrolysis of glycerol over activated carbons for syngas production. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 84 145-150.
- Galeano, L., Navío, J. A., Restrepo, G. M., & Marín, J. M. (2013). Preparación de Sistemas Óxido de Titanio/Óxido de Silicio (TiO₂/SiO₂) mediante el Método Solvotérmico para Aplicaciones en Fotocatálisis. *Informacion Tecnologica*, 81–92. doi: <https://doi.org/10.4067/S0718-07642013000500010>
- Garcés Giraldo, L. F., Mejía Franco, E. A., & Santamaría Arango, J. J. (2004). La fotocatalisis como alternativa para el tratamiento de aguas residuales. *Lasallista de Investigación*, 83-92.
- L. Linsebigler, A., Lu, G., & Jr John, T. Y. (2002). Photocatalysis on TiO₂ Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results. *American Chemical Society*, Res 31, 135-147.
- Lafuente, G. (2017). "GLICEROL: SÍNTESIS Y APLICACIONES. (MÁSTER UNIVERSITARIO EN CIENCIA Y TECNOLOGÍA QUÍMICA). UNIVERSIDAD NACIONAL DE EDUCACIÓN A DISTANCIA.
- Lin, Y. (2013). Catalytic valorization of glycerol to hydrogen and syngas. *International Journal of Hydrogen Energy*, Vo. 38 2678-2700.
- Maldonado Rubio, M. I. (2000). Descontaminación de aguas de lavado de envases de plaguicidas mediante Fotocatálisis solar. *Tesis Doctoral*. Universidad de Almería, Madrid.

- Maldonado, Q. C. (2011). Influencia del método de preparación del catalizador de alúmina (Al₂O₃) dopada con Fe en la combustión catalítica del tricloroetileno (TCE). *Maestría en Ciencias con orientación en Procesos Sustentables*. UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS, Nuevo Leon.
- MARIN, S., & Juan, M. (2002). Fotodegradación sensibilizada con TiO₂ y Fe³⁺ de los pesticidas. *Maestría en ingeniería ambiental*. Universidad de Antioquia, Medellín.
- N., A., Castro, Y., & A., D. (2010). Recubrimientos meso-estructurados de TiO₂ -anatasa obtenidos por el método EISA con actividad fotocatalítica. *Instituto de Cerámica y Vidrio (CSIC)*, 405-412.
- Oliveira Melo, M., & Almeida Silva, L. (2011). Photocatalytic Production of Hydrogen: an Innovative Use for Biomass Derivatives. *Sociedade Brasileira de Química*, 1399-1406.
- Picchio, M. L., González Estévez, V., & Carrazo, P. M. (11 de Enero de 2010). <http://www.edutecne.utn.edu.ar/>. Obtenido de <http://www.edutecne.utn.edu.ar/>:
http://www.edutecne.utn.edu.ar/cytal_frvn/CyTAL_2010/Trabajos%20y%20Prologo/Trabajos%20CyTAL%202010/TF%20-%20006%20-%20%20Evaluaci%C3%B3n%20de%20Procesos%20de%20Transformaci%C3%B3n.pdf
- R MARTÍNEZ BELLO, N. D. (2003). PRESENTADA COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO ACADÉMICO DE MAESTRA EN CIENCIAS ESPECIALIDAD EN INGENIERÍA ENERGÉTICA. *ANÁLISIS CUANTITATIVO DE LOS PROCESOS DE CONVERSIÓN Y SEPARACIÓN PARA LA OBTENCIÓN DE METIL ÉSTERES (BIODIESEL)*. INSTITUTO TECNOLÓGICO Y DE ESTUDIOS SUPERIORES DE MONTERREY, Monterrey.
- Rodríguez, J., Candal, R. J., Solís, J., Estrada, W., & Blesa, M. A. (14 de Enero de 2021). *Plataforma solar de Almeria*. Obtenido de <http://www.psa.es/es/index.php>:
https://www.psa.es/es/projects/solarsafewater/documents/libro/09_Capitulo_09.pdf
- Saengarun, Petsom, & Tungasmita. (2017). Etherification of Glycerol with Propylene or 1-Butene. *The Scientific World Journal*.
- Sánchez, A. (2016). L Foto-oxidación Catalítica de Glicerol. *[Tesis de licenciatura]*. Universidad Autónoma del Estado de Mexico, TOLUCA.

- shri prasad, S., & Madhavan. (2013). Synthesis of TiO₂ nanoparticles by ultrasonic assisted sol-gel method. *International Journal of ChemTech Research*, 5(6).
- Solarte Orozco, C. E. (2012). Obtención mediante procesos quimioenzimáticos de derivados del glicerol. *Doctorado*. Univerisitat de Lleida, Lleida.
- Torroba, A. (2020). *Atlas de los biocombustibles liquidos 2010-2019*. San Jose: Creative Commons.
- Valliyappan, T., Bakhshi, N., & Dalai, A. (2008). Pyrolysis of glycerol for the production of hydrogen or syn gas". *Bioresource Technology*, vol.99 4476-4483.
- Watanabe, S., Ma, X., & Song, C. (2009). Characterization of structural and surface properties of nanocrystalline TiO₂-CeO₂ mixed oxides by XRD, XPS, TPR, and TPD. *Journal of Physical Chemistry C*, 113(32).

DIAGRAMA DE GANTT

Actividad	Semestre I					Semestre II					Semestre III					Semestre IV								
	S	O	N	D	E	F	M	A	M	J	J	A	S	O	N	D	E	F	M	A	M	J	J	A
Revisión de la literatura																								
Elaboración del protocolo de investigación																								
Síntesis de los monolitos Pt- TiO ₂ -SiO ₂																								
Caracterización de los monolitos dopados con Pt																								
Medición de fotoactividad en la reacción del glicerol																								
Análisis y discusión de resultados																								
Síntesis de los monolitos Cu- TiO ₂ -SiO ₂																								
Caracterización de los monolitos dopados con Cu																								
Medición de fotoactividad en la reacción del glicerol																								
Análisis y discusión de resultados																								
Elaboración de trabajo para presentación en congreso																								
Escritura del trabajo de tesis																								