

Universidad Rey Juan Carlos  
Escuela Superior de Ciencias Experimentales y  
Tecnología



**INGENIERO QUÍMICO**  
**Curso académico 2009/10**  
**Trabajo de Fin de Carrera**

**INFLUENCIA DE LOS AGENTES DE SACRIFICIO EN LA  
PRODUCCIÓN DE H<sub>2</sub> MEDIANTE DESCOMPOSICIÓN  
FOTOCATALÍTICA DE AGUA CON Pt/TiO<sub>2</sub>**

**Autor: Dolores Pena**  
**Directores: David Serrano Granados**  
**Pilar Gálvez Ortiz**  
**Colaborador/es: Patricia Pizarro del Oro**

# TRABAJO DE FIN DE CARRERA INGENIERO QUÍMICO

## Autorización de lectura

Alumno: Dolores Pena Naya

Título del Proyecto: Influencia de los agentes de sacrificio en la producción de H<sub>2</sub> mediante  
descomposición fotocatalítica de agua con Pt/TiO<sub>2</sub>

Director (1): David Serrano Granados

Director (2): Pilar Gálvez Ortiz

El/Los abajo/s firmante/s, como director/es del proyecto, autoriza/n la presentación del mismo para su defensa y lectura.

Fdo. (1):

Fdo. (2):

Móstoles, a      de      de 2010

## TRABAJO DE FIN DE CARRERA INGENIERO QUÍMICO

Autorización de publicación en el Repositorio  
Institucional de la Universidad Rey Juan Carlos

Alumno: Dolores Pena Naya

Título del Proyecto: Influencia de los agentes de sacrificio en la producción de H<sub>2</sub> mediante  
descomposición fotocatalítica de agua con Pt/TiO<sub>2</sub>

Director (1): David Serrano Granados

Director (2): Pilar Gálvez Ortiz

El alumno abajo firmante, autoriza como autor intelectual del proyecto la publicación  
del mismo en el Repositorio Institucional de la Universidad Rey Juan Carlos.

Fdo.:

Móstoles, a      de      de 2010

## **AGRADECIMIENTOS**

En primer lugar, me gustaría agradecerles a mis directores, **David Serrano** y **Pilar Gálvez**, por su ayuda y por todo lo que he aprendido a lo largo de la realización del proyecto. Agradecerle también a **Patricia Pizarro** por su colaboración en el proyecto y por haberme ayudado cuando ha sido necesario.

En especial, quisiera agradecerle a **Pilar Gálvez** por haber estado conmigo día a día y hasta el final ayudándome en todo momento con mucha paciencia y dedicación.

A mis padres y mis hermanos, por todo el apoyo recibido durante la carrera para llegar hasta aquí y por todo lo que me han enseñado a lo largo de la vida.

A mis amigas de Coruña por todo lo vivido juntas y por los ánimos que siempre me han dado cuando lo he necesitado.

A mis compañeros de carrera, por todos los buenos y malos momentos que hemos pasado juntos a lo largo de toda la carrera porque entre nosotros siempre nos hemos entendido.

Por último, dedicarles este proyecto a mis padres y a mi ahijada Lara con todo mi cariño.



# INDICE

## **INDICE**

<b>1. RESUMEN.....</b>	<b>PÁG: 2</b>
<b>2. INTRODUCCIÓN</b>	
2.1 El hidrógeno como vector energético.....	PÁG:4
2.2 Métodos de producción.....	PÁG:7
2.3 Fotocatálisis.....	PÁG:9
2.3.1 Semiconductores.....	PÁG:9
2.3.2 Dióxido de titanio (TiO <sub>2</sub> ) como fotocatalizador.....	PÁG:10
2.3.3 Descomposición fotocatalítica del agua.....	PÁG:12
2.3.3.1 Dopado con platino.....	PÁG:17
2.3.3.2 Agentes de sacrificio.....	PÁG:18
<b>3. OBJETIVO.....</b>	<b>PÁG:20</b>
<b>4. METODOLOGÍA</b>	
4.1 Materiales empleados.....	PÁG:21
4.2 Preparación de la reacción.....	PÁG:22
4.3 Instalación experimental.....	PÁG:23
4.4 Técnicas de análisis de las muestras de reacción resultantes.....	PÁG:25
4.5 Presentación de los ensayos realizados.....	PÁG:29
4.6 Producción de H <sub>2</sub> mediante descomposición fotocatalítica de agua.....	PÁG:30
<b>5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b>	
5.1 Agentes de sacrificio.....	PÁG:33
5.1.1 Metanol.....	PÁG:33
5.1.2 Glicerina.....	PÁG:40
5.1.3 Par ioduro/Iodato.....	PÁG:47
5.2 Ensayo sin agente de sacrificio.....	PÁG:52
5.3 Determinación de los intermedios de reacción del metanol.....	PÁG:54
5.4 Platino incorporado.....	PÁG:58
<b>6. CONCLUSIONES.....</b>	<b>PÁG:60</b>
<b>7. RECOMENDACIONES.....</b>	<b>PÁG:62</b>
<b>8. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>PÁG:63</b>





# 1. RESUMEN

## 1. RESUMEN

Este proyecto corresponde a la continuación de otras investigaciones llevadas a cabo en la Universidad Rey Juan Carlos, concretamente en el departamento de Ingeniería Química y Ambiental en torno a la producción de hidrógeno. Se trata de estudiar y mejorar la producción de hidrógeno mediante descomposición fotocatalítica de agua usando dióxido de titanio dopado con platino (Pt).

Para la obtención de hidrógeno se puede recurrir a diferentes métodos de obtención, en este proyecto se estudia la descomposición fotocatalítica del agua utilizando semiconductores tipo N, en nuestro caso  $\text{TiO}_2$  como fotocatalizador. Para activar el fotocatalizador es necesaria una fuente externa de radiación, ésta es una de las ventajas de este método de producción, ya que, pretende utilizar la luz del Sol obteniéndose, por tanto, hidrógeno mediante un método rentable y limpio.

En cuanto al uso de un fotocatalizador, se ha seleccionado el  $\text{TiO}_2$  porque es el más comúnmente utilizado en los procesos de descomposición de agua debido a su bajo coste y a que resulta más eficaz que otros semiconductores de características similares. Uno de los inconvenientes que presenta es que tiene un bajo rendimiento utilizando luz visible, por eso, para aumentar su rendimiento se recurre al uso de luz ultravioleta aunque supone un gasto de energía externa.

Para aumentar la eficacia del dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) y, por tanto, la producción de hidrogeno, se recurre al dopado con metales, en este caso, se utiliza el platino (Pt) cuya impregnación es realizada por fotodeposición, debido a que en investigaciones anteriores se ha concluido que de esta forma se obtiene su mayor eficacia.

En este proyecto se ha estudiado la utilización de agentes de sacrificio para conseguir un aumento del rendimiento en la producción de hidrógeno actuando como dadores de electrones. Se ha investigado la producción de hidrógeno con diferentes agentes de sacrificio; se ha utilizado metanol (MeOH), glicerina ( $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$ ) y el par yoduro/yodato ( $\text{I}^-/\text{IO}_3^-$ ) como agentes de sacrificio modificando sus concentraciones para obtener el máximo rendimiento de cada uno de estos agentes.

De los agentes de sacrificio empleados, es el metanol con el que se obtiene mayor producción de hidrógeno, siendo el par yoduro/iodato con el que menores resultados se obtienen. Tanto con el metanol como con la glicerina se obtiene dióxido de carbono aunque en pequeñas cantidades.

Al centrarse en el metanol, cuanto mayor porcentaje de metanol utilizado, mayor es la producción de hidrógeno, sin embargo, las diferencias entre la producción de hidrógeno y el porcentaje de metanol utilizado llevan a que el porcentaje considerado como óptimo en esta investigación sea un 20%. Al estudiar el mecanismo de reacción considerado para la descomposición fotocatalítica de agua utilizando metanol, se ha observado mediante distintos análisis la formación de intermedios de reacción como formaldehído y ácido fórmico, así como también, subproductos de reacción como el dióxido de carbono. Mediante los análisis por cromatografía de gases, espectroscopía UV-visible y cromatografía de gases, se han cuantificado dichos intermedios de reacción y subproductos.

En cuanto a la glicerina, inicialmente se esperaban resultados similares al metanol, sin embargo, la producción de hidrógeno ha sido más baja. La causa de esto podría deberse al gran tamaño de la molécula que estaría impidiendo la fotocatalisis.

Los ensayos realizados con el par yoduro/iodato muestran baja producción de hidrógeno, una de las causas puede ser la competición entre los  $H^+$  y el yodato en la fotorreducción.

Otro de los factores que se han estudiado en este proyecto es la fotodeposición del platino. Tanto para el metanol como para la glicerina, se ha depositado todo el platino añadido inicialmente. Sin embargo, en el caso del par yoduro/iodato solo se ha depositado un 0,2% en peso del 0,5% inicialmente añadido. Esta puede ser otra de las razones del bajo rendimiento del yoduro como agente de sacrificio.

A partir de los resultados obtenidos, se puede concluir que la producción de hidrógeno mediante descomposición fotocatalítica de agua resulta un método muy atractivo pero con algunos factores que todavía requieren estudio para aumentar la eficiencia del método.





## 2. INTRODUCCIÓN

## 2. INTRODUCCIÓN

Hoy en día, una de las mayores preocupaciones, tanto en el terreno energético como en el medioambiental, es encontrar una alternativa viable. Hasta nuestros días, se ha recurrido mayoritariamente al uso de los combustibles fósiles como recurso energético. Como consecuencia se está produciendo un cambio climático debido a un calentamiento global producido, principalmente, por la emisión de gases de efecto invernadero. A esto hay que sumar que los combustibles fósiles son fuentes de energía no renovable y, por tanto, agotable. Esta situación no resulta sostenible a medio plazo y se apunta de forma insistente a la necesidad de organizar una transición controlada hacia una nueva forma de producción y consumo energético que sea limpio, seguro y fiable. Una de las respuestas a este problema es el uso de hidrógeno como vector energético [1].

### 2.1 EL HIDRÓGENO COMO VECTOR ENERGÉTICO

#### 2.1.1 *PROPIEDADES*

El hidrógeno es el elemento más abundante del Universo. Representa, en peso, el 92% de la materia conocida. En nuestro planeta es el décimo elemento más abundante en la corteza terrestre. Lo encontramos combinado por todo el planeta en forma de agua (su compuesto más abundante; cubre el 80% de la superficie del planeta), materia viva (hidratos de carbono y proteínas; constituye el 70% del cuerpo humano), otros compuestos orgánicos, combustibles fósiles (petróleo y gas natural), etc.

Es el primer elemento de la tabla periódica. En condiciones normales es un gas compuesto de moléculas diatómicas,  $H_2$ . Se observan sus propiedades principales en la tabla 1:

Tabla 1. Propiedades del hidrógeno

Nombre	Hidrógeno
Número atómico	1
Valencia	1
Estado de oxidación	+1
Electronegatividad	2,1
Radio covalente (Å)	0,37
Radio iónico (Å)	2,08
Radio atómico (pm)	78
Configuración electrónica	1s <sup>1</sup>
Primer potencial de ionización (eV)	13,65
Masa atómica (g/mol)	1,00797
Densidad (g/ml)	0,071
Punto de ebullición (°C)	-252,7
Punto de fusión (°C)	-259,2

### 2.1.2 APLICACIONES PRINCIPALES

El hidrógeno es una molécula muy importante que se emplea en diversas aplicaciones como pueden ser la industria química, metalurgia, vidrio, electrónica, etc.

En cuanto a la industria química, es un compuesto de gran interés, participando en reacciones de adición en procesos de hidrogenación o como agente reductor. Algunos de los procesos químicos en los que participa son la síntesis de amoníaco, procesos de refinería, tratamiento de carbón y aprovechamiento de gas de síntesis entre otros.

En el sector metalúrgico, el hidrogeno se utiliza como agente reductor y en procesos de producción de metales no-férricos [2].

Una de sus aplicaciones con mayor potencial es como vector energético. Como no contiene un solo átomo de carbono, no emite dióxido de carbono ni monóxido de carbono en su combustión. Sin embargo, rara vez aparece en estado libre en la naturaleza, sino que tiene que ser extraído de fuentes naturales, es decir, no es fuente primaria de energía, no es un combustible que podamos extraer directamente de la tierra como el gas natural o los combustibles fósiles.

Las ventajas que presenta el hidrógeno como vector energético son:

- **No produce** contaminación ni consume recursos naturales, el hidrógeno se puede tomar del agua, se oxida y se devuelve al agua. No hay productos secundarios ni tóxicos de ningún tipo que puedan producirse en este proceso.

- **La Seguridad** de los sistemas de hidrógeno se ha demostrado a lo largo de la Historia. En muchos casos, el hidrógeno es más seguro que el combustible que está siendo reemplazado; además de disiparse rápidamente en la atmósfera si se fuga, el hidrógeno, al contrario que los otros combustibles, no es tóxico.

También se debe tener en cuenta que el hidrógeno presenta una serie de desventajas como son:

- El hidrógeno tiene una temperatura de licuefacción extremadamente baja (20 Kelvin) y una energía muy baja por unidad de volumen como gas o como líquido (una tercera parte de la que presenta el gas natural o la gasolina).
- La obtención del hidrógeno líquido requiere un proceso de alto consumo de energía.
- El transporte de hidrógeno gaseoso por conductos es menos eficiente que para otros gases, los contenedores para su almacenaje son grandes y el almacenamiento de cantidades adecuadas en un vehículo todavía representa un problema.
- Además hay que señalar que el hidrógeno no es tóxico y no es contaminante, pero es difícil de detectar sin sensores adecuados ya que es incoloro, inodoro y su llama al aire es casi invisible.

Una de las principales aplicaciones del hidrógeno es en pilas de combustible. La pila de combustible es un sistema que genera electricidad a partir de la reacción química de oxígeno e hidrógeno, tal y como se puede ver representado en la figura 1. Además de la electricidad se produce vapor de agua y calor.

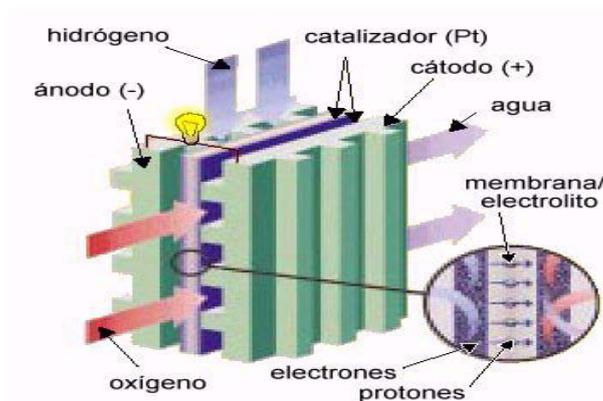


Figura 1. Pila de combustible.

Cabe destacar las principales ventajas de las pilas de combustible:

- **Alta eficiencia** ya que convierten la energía química directamente a electricidad con mayor eficiencia que ningún otro sistema de energía.
- **Funcionamiento silencioso.**
- **Larga vida y poco mantenimiento.** Aunque todavía no se ha comprobado la extensión de su vida útil, probablemente tendrán una vida significativamente más larga que las máquinas que reemplacen.
- **Modularidad.** Se pueden fabricar en cualquier tamaño, tan pequeñas como para impulsar una carretilla de golf o tan grandes como para generar energía para una comunidad entera. Esta modularidad permite aumentar la energía de los sistemas según los crecimientos de la demanda energética, reduciendo drásticamente los costos iniciales.

## 2.2 MÉTODOS DE PRODUCCIÓN

La obtención de hidrógeno puede realizarse mediante el reformado con vapor (steam reforming). Con este procedimiento el hidrógeno se obtiene a partir de hidrocarburos, fundamentalmente del gas natural. El principal componente del gas natural es metano (CH<sub>4</sub>) y la reacción consiste básicamente en separar el carbono del hidrógeno.

El proceso tiene lugar en dos etapas. En la fase inicial, el gas natural se convierte en hidrógeno, dióxido de carbono y monóxido de carbono. Son necesarias altas temperaturas entre 700 °C y 1100°C.

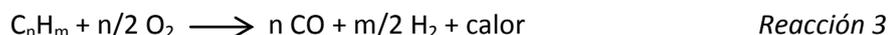


La segunda etapa consiste en producir hidrógeno adicional y dióxido de carbono a partir del monóxido de carbono que proviene de la primera etapa. El monóxido de carbono es tratado con una corriente de vapor a alta temperatura obteniéndose hidrógeno y dióxido de carbono.



La mayoría del hidrógeno empleado por la industria petroquímica se genera a través de este método. El proceso tiene una eficiencia entre el 70 y el 90% [1].

Otro método de obtener hidrógeno es la oxidación parcial de combustibles fósiles con defecto de O<sub>2</sub>. De esta forma, se obtiene una mezcla de hidrógeno que posteriormente se purifica. Las cantidades de oxígeno y vapor de agua son controladas para que la gasificación continúe sin necesidad de aporte de energía. La siguiente reacción global representa el proceso:



Como ya se ha comentado anteriormente, una fuente común de hidrógeno es el agua, a partir de la cual, mediante su descomposición química, se produce oxígeno e hidrógeno por la acción de una corriente eléctrica. En el proceso de electrólisis, el hidrógeno se recoge en el cátodo y el oxígeno en el ánodo. Dicho método se muestra en la figura 2:

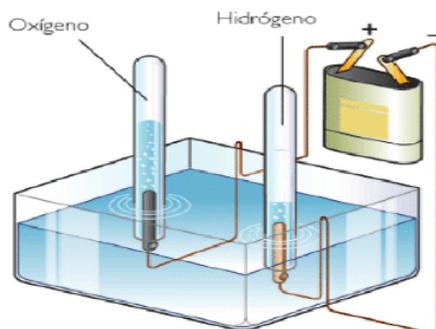


Figura 1. Electrólisis del agua.

El proceso quedaría representado mediante la ecuación siguiente:



El hidrógeno así obtenido puede ser comprimido y almacenado en celdas por varios meses hasta que se necesite. Se presenta como energía almacenada que se puede quemar como cualquier combustible para producir calor, impulsar un motor, o producir electricidad. El proceso es mucho más caro que el reformado con vapor, pero produce hidrógeno de gran pureza. Este hidrógeno se utiliza en la industria electrónica, farmacéutica o alimentaria.

Otro método de obtener hidrógeno es por descomposición fotocatalítica del agua que se basa en el mismo principio que la electrólisis.

### 2.3 FOTOCATÁLISIS

La fotocatalisis puede ser definida como la aceleración de una reacción utilizando un catalizador activado mediante luz. En el caso de la fotocatalisis heterogénea, se emplean semiconductores que poseen una estructura de bandas adecuada para su activación con radiación de determinada energía y cuyos potenciales de oxidación y reducción pueden ser adecuados para reacciones específicas. Existen múltiples fotocatalizadores, sin embargo, el más ampliamente usado en aplicaciones fotocatalíticas es el dióxido de titanio, ya que, presenta una elevada actividad fotocatalítica, no es tóxico, es estable en disolución acuosa y tiene un coste bajo [4].

#### 2.3.1 SEMICONDUCTORES

Los semiconductores constituyen una amplia clase de materiales cuya conductividad eléctrica aumenta con la temperatura y es significativamente menor que la de los metales.

Los semiconductores de interés en fotocatalisis son sólidos (generalmente óxidos o calcogenuros) donde los átomos constituyen una red tridimensional infinita. El solapamiento de los orbitales atómicos va más allá de los primeros átomos, extendiéndose por toda la red; resulta entonces una configuración de estados deslocalizados muy próximos entre sí, que forman bandas de estados electrónicos permitidos. Entre las bandas, hay intervalos de energía en los cuales no hay estados electrónicos “permitidos”; estos intervalos se conocen como “banda de energía prohibida” o *band gap* ( $E_{bg}$ ). A los fines de la fotocatalisis y de la mayoría de las propiedades químicas y físicas de los sólidos, las bandas que limitan el *gap* de interés son la banda de valencia (BV), de menor energía, y la banda de conducción (BC), de mayor energía. Ambas bandas surgen del solapamiento de los niveles atómicos de los electrones de valencia y, según su grado de ocupación, contienen los niveles ocupados más altos y los niveles desocupados más bajos (*highest occupied molecular orbital, HOMO*, y *lowest unoccupied molecular orbital, LUMO*).

La absorción de fotones de energía igual o mayor que la energía de la banda prohibida, promueve electrones de la banda de valencia a la banda de conducción (*fotoexcitación*) y por cada electrón promovido se produce un hueco en la banda de valencia. Los pares  $e_{bc}^- - h_{bv}^+$  fotogenerados son portadores libres con cargas opuestas que, en ausencia de un campo eléctrico, se recombinan rápidamente, liberando el exceso de energía principalmente como

calor (recombinación no radiativa) y en algunos casos, con emisión de fotones (recombinación radiativa) [8].

Se denomina semiconductor puro aquél en que los átomos que lo constituyen son todos del mismo tipo, es decir, no tiene ninguna clase de impureza (por ejemplo el germanio). Si a un semiconductor puro como el silicio o el germanio, se le añade una pequeña cantidad de átomos distintos (por ejemplo arsénico, fósforo, etc.), se transforma en un semiconductor impuro. A las impurezas se las clasifica en donadoras y aceptoras. Por ejemplo, cuatro de los cinco electrones del átomo de arsénico se unirán a los correspondientes electrones de los cuatro átomos de silicio vecinos, y el quinto quedará inicialmente libre, sin una posible unión, y por tanto se convertirá en un portador de corriente. A este tipo de impurezas que entregan electrones portadores (negativos) se los denomina donadores o del tipo «n».

Si al semiconductor puro de silicio se le añade algún tipo de impureza que tenga tres electrones externos, solo podrá formar tres uniones completas con los átomos de silicio, y la unión incompleta dará lugar a un hueco. Este tipo de impurezas proporciona entonces portadores positivos, ya que crean huecos que pueden aceptar electrones; por consiguiente son conocidos con el nombre de aceptores, o impurezas del tipo «p». Al contrario de lo que sucedía antes en el tipo n, en un semiconductor con impurezas de tipo p los portadores que disminuyen son los electrones, en comparación con los que tenía el semiconductor puro.

El semiconductor más utilizado en fotocatalisis es, como bien se ha dicho ya anteriormente, el  $\text{TiO}_2$ . A continuación, se van a explicar las propiedades del  $\text{TiO}_2$  más detalladamente.

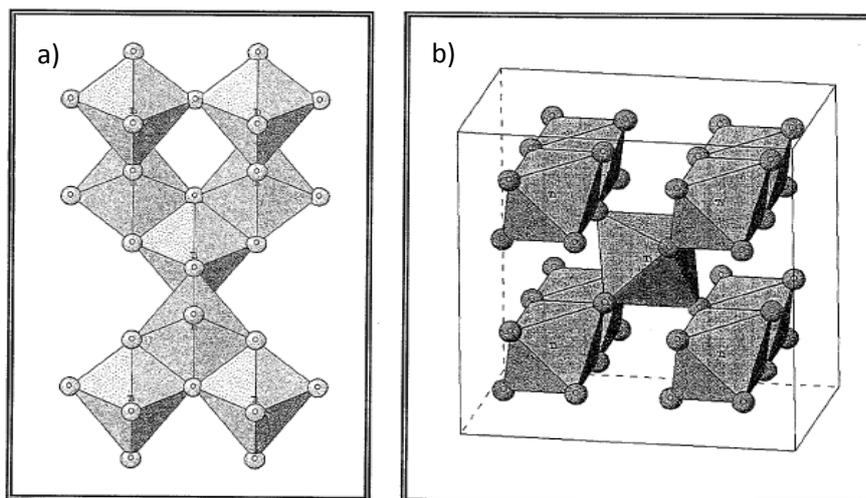
### **2.3.2 DIÓXIDO DE TITANIO ( $\text{TiO}_2$ ) COMO FOTOCATALIZADOR**

El  $\text{TiO}_2$  es un semiconductor tipo n y es el más usado en fotocatalisis tanto por su actividad como por su estabilidad en medio acuoso. De forma habitual, la composición de óxidos semiconductores no es estequiométrica, esto es debido a los defectos presentes por las vacantes de oxígeno que provocan la disminución de carga del catión metálico para que el material quede compensado eléctricamente. De esta forma, la composición real del dióxido de titanio es  $\text{TiO}_{2-x}$ . De esta estequiometría se deduce que existen cationes  $\text{Ti}^{3+}$  que actúan como

agentes reductores cediendo electrones a la banda de conducción [9]. En cuanto a las propiedades del dióxido de titanio cabe destacar las siguientes:

- Sus fases cristalinas son *anatasa* (tetragonal), *rutilo* (tetragonal) y *brookita* (rómico). La anatasa es termodinámicamente menos estable que el rutilo, sin embargo, posee mayor área superficial y alta densidad superficial de centros activos para la adsorción y la catálisis.
- La energía de banda prohibida se encuentra en la región del espectro *UV*, siendo 3.2 eV la banda de energía prohibida para la anatasa y 3.0 eV para el rutilo, no obstante los procesos oxidativos son similares.
- Presenta alta estabilidad química, siendo sólo disuelto en ácido sulfúrico o fluorhídrico concentrados, o bien por ataque de sólidos fundidos ácidos o básicos.
- Elevada resistencia a la fotocorrosión.
- Es un anfótero, mostrando un carácter ácido y básico débiles, con un punto isoeléctrico en torno a pH = 6,5 (variable según el método de preparación).
- Presenta superficie polar y, por tanto, hidrofílica.
- Es inocuo, no implicando su manejo ningún riesgo para la salud humana ni el medio ambiente.

EL dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) utilizado en el presente proyecto es el dióxido de titanio con nombre comercial “*Degussa P-25*”, sólido en polvo que constituye el material más empleado en aplicaciones fotocatalíticas. El producto es una mezcla de las fases cristalinas *anatasa* y *rutilo* en proporción 80:20 en un 99.5 % de pureza (*figura 3*), posee un área superficial específica de  $50 \pm 15 \text{ m}^2/\text{g}$  y un diámetro promedio de 21 nm. En solución se encuentra típicamente en agregados primarios de 0.1  $\mu\text{m}$  de diámetro. Las posiciones de las bandas de valencia y de conducción han sido calculadas en + 2.9 y -0.3 V, respectivamente, a pH = 0 [10].



**Figura 3. Estructura cristalina de: a) anatasa y b) rutilo.**

Las materias primas empleadas en la producción comercial de  $\text{TiO}_2$  son ilmenita (43- 61 %  $\text{TiO}_2$  / 34-49 %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), rutilo, rutilo sintético (a partir de la ilmenita), leucoxeno y anatasa natural. En cuanto a los métodos de obtención del dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) comercial son dos los utilizados:

- **Proceso Sulfato:** Consiste en la digestión de las fuentes de  $\text{TiO}_2$  con ácido sulfúrico concentrado a una temperatura comprendida entre 150-220°C. Como producto se obtienen sulfatos de titanio que son hidrolizados o precipitados por vía húmeda. El producto obtenido es posteriormente purificado y calcinado para generar el  $\text{TiO}_2$  final.
- **Proceso Cloro:** Las materias primas de  $\text{TiO}_2$  son transformadas a  $\text{TiCl}_4$  por cloración a 700-1200 °C y purificadas por destilación. Posteriormente, las partículas de  $\text{TiCl}_4$  son oxidadas con  $\text{O}_2$  en fase vapor en un reactor de llama o tubo de sílice a una temperatura de 900-1400 °C [9].

### **2.3.3 DESCOMPOSICIÓN FOTOCATALÍTICA DEL AGUA**

La descomposición catalítica del agua mediante materiales semiconductores utilizando luz es un área de gran atractivo en cuanto que permite obtener hidrógeno como recurso energético limpio y renovable.

Los estudios en el ámbito de la descomposición de agua comenzaron con los trabajos de Fujishima y Honda [3, 6]. Dichas investigaciones se basaron en la producción fotoelectroquímica de  $\text{H}_2$  mediante la utilización de  $\text{TiO}_2$  excitado con luz *UV* como fotoánodo donde se producía  $\text{O}_2$  y Pt como cátodo donde se producía  $\text{H}_2$ .

A partir de estos y otros trabajos, comenzó la investigación de la descomposición fotocatalítica del agua con el fin de eliminar el aporte de energía eléctrica y, de esta forma, obtener hidrógeno más limpio.

Para la descomposición electroquímica del agua se requiere una diferencia de potencial de al menos de 1.23 eV entre el ánodo y el cátodo. Esta diferencia de potencial es equivalente a la energía de un fotón con una longitud de onda alrededor de 1010 nm, que podría ser aportada por la luz visible. Sin embargo, el agua es transparente a la luz visible y, experimentalmente solo puede descomponerse bajo la irradiación de luz ultravioleta (UV) de longitudes de onda en torno a 190 nm mediante fotólisis directa [4]. En el caso de la descomposición fotocatalítica del agua, se utiliza un fotocatalizador que será activado mediante una fuente de radiación cuya longitud de onda vendrá determinada por la banda de energía prohibida de dicho fotocatalizador [5]. De esta forma se generan los pares electrón-hueco, fundamentales en este mecanismo de producción de hidrógeno (figura 4).

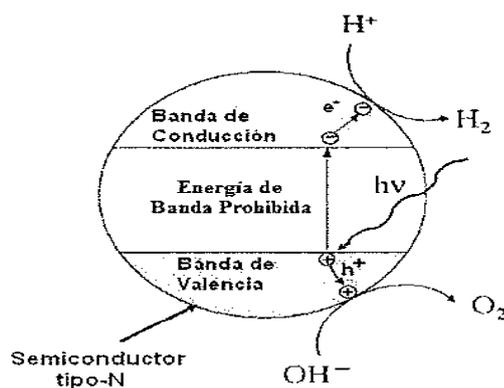
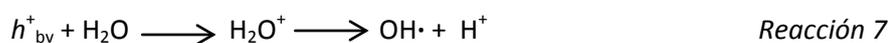
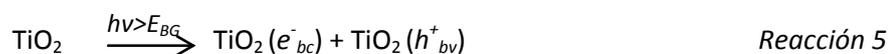


Figura 4. Descomposición fotocatalítica del agua.

Como se ha explicado anteriormente, el proceso fotocatalítico de descomposición del agua utilizando un semiconductor es iniciado por la absorción de un fotón con una energía igual o mayor a la energía de la banda prohibida. Mediante la utilización de luz se generan los pares electrón-hueco. Los electrones fotogenerados emigran a la banda de conducción (BC) desde la banda de valencia (BV), donde reducen a los  $H^+$  a  $H_2$  y los huecos que quedan en la superficie del semiconductor descomponen  $H_2O$  a  $O_2$  y  $H^+$  (Reacciones 5, 6, 7 y 8) [6]:





Para que la producción de hidrógeno tenga lugar, es necesario que el nivel energético de la banda de conducción (BC) sea más negativo que el nivel energético o potencial de reducción de H<sub>2</sub>O ( $E_{H_2/H_2O}$ ), mientras que el nivel de energía de la banda de valencia (BV) debe ser más positivo que el nivel energético o potencial de la oxidación de H<sub>2</sub>O ( $E_{O_2/H_2O}$ ) (figura 5) [7]. Las reacciones de reducción y oxidación del agua son las siguientes:

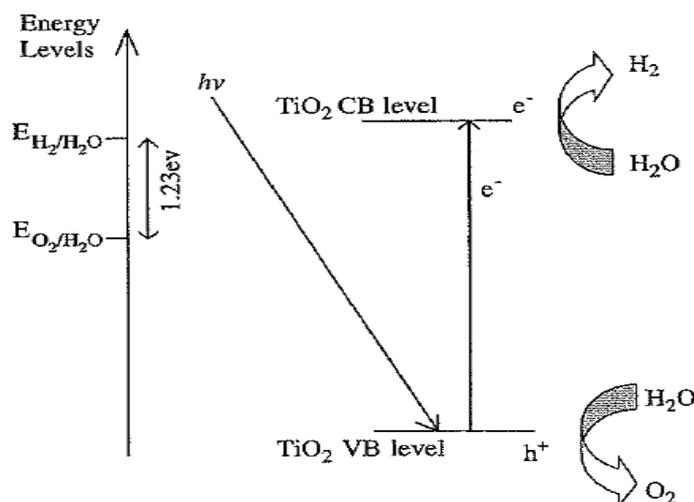
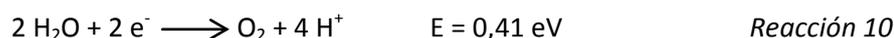
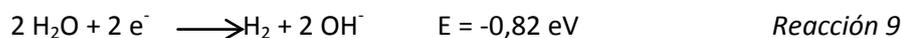


Figura 5. Mecanismo de descomposición fotocatalítica del agua con TiO<sub>2</sub> para la producción de H<sub>2</sub> [7].

A continuación se describen los parámetros que influyen en el proceso de oxidación-reducción fotocatalítico del agua con dióxido de titanio. Dichos parámetros influyen tanto cuantitativa como cualitativamente [4].

➤ **Longitud de onda e intensidad de la luz**

El dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) absorbe longitudes de onda inferiores a 400 nm, que corresponden a la zona ultravioleta del espectro. Cualquier radiación de estas características tendrá la capacidad de generar en el semiconductor los pares electrón-hueco. La distancia de penetración de los fotones dentro de la partícula de  $\text{TiO}_2$  es más corta cuanto menor es la longitud de onda ya que son adsorbidos por las moléculas del semiconductor con más fuerza.

Debido a ello, el empleo de longitudes de onda más corta (UVC) generan los pares electrón-hueco más cerca de la superficie, siendo menor el tiempo empleado para la migración de estos pares electrón-hueco hasta la superficie de la partícula y, por tanto, menores las posibilidades para que ocurra la recombinación de los mismos antes de que se produzca en la superficie de la partícula las reacciones con las especies químicas presentes en el agua.

➤ **El catalizador**

Cuanto mayor sea la dosis del catalizador, mayor será en principio la eficiencia obtenida, si bien el efecto de la turbidez ocasionada por sus partículas también aumenta, dificultando la difusión de la luz.

En lo que respecta a su disposición, el dióxido de titanio puede estar en suspensión o inmovilizado. La utilización de partículas de  $\text{TiO}_2$  ocasiona la aparición de sólidos suspendidos, parámetro limitado por la legislación en materia de vertidos. Por lo tanto, es necesario separar las partículas de  $\text{TiO}_2$  de las aguas tratadas antes de su vertido o reutilización, siendo éste uno de los principales inconvenientes a la hora de aplicar esta tecnología debido a su reducido tamaño.

➤ **Temperatura y pH**

La variación de la temperatura no afecta significativamente la velocidad de las reacciones fotocatalíticas.

Aparentemente el pH no afecta notablemente este tratamiento ya que se han obtenido buenos resultados empleando  $\text{TiO}_2$  a diferentes rangos de pH, pero también se ha comprobado que éste afecta el tamaño de las partículas, la carga superficial y las posiciones de los máximos y mínimos de las bandas del  $\text{TiO}_2$  debido a su carácter anfotérico. Debe trabajarse

a un pH diferente al punto isoeléctrico para el  $\text{TiO}_2$  (pH = 6,5), donde la superficie del óxido no está cargada.

En el presente proyecto, el semiconductor utilizado ha sido  $\text{TiO}_2$  porque cumple los requisitos mencionados para participar en la reacción de descomposición del  $\text{H}_2\text{O}$  y la radiación ultravioleta (*UV*) se ha aportado mediante una lámpara de media presión de Hg. En la actualidad, la eficiencia de obtención de hidrógeno por descomposición fotocatalítica del agua mediante  $\text{TiO}_2$  es baja, las principales razones son [7]:

- **Recombinación de los pares electrón/hueco fotogenerados:** Los electrones de la banda de conducción (BC) pueden combinarse de nuevo con los huecos de la banda de valencia (BV), esto ocurre antes de llegar a la superficie y libera la energía en forma de calor o fotones.
- **Rápida reacción inversa:** La descomposición del agua en hidrógeno y oxígeno es un proceso que supone aporte de energía, así la reacción inversa (recombinación de hidrógeno y oxígeno para dar agua) se produce fácilmente.
- **Incapacidad de utilizar luz visible:** La banda prohibida de  $\text{TiO}_2$  es aproximadamente 3.2 eV y sólo la luz *UV* puede ser utilizada para la excitación del semiconductor. Puesto que la radiación *UV* sólo representa aproximadamente el 4 % de la radiación de la energía solar, mientras la luz visible contribuye aproximadamente el 50 %, la incapacidad de utilizar la luz visible limita la eficacia de producción solar fotocatalítica de hidrógeno.

Para resolver los problemas aquí mencionados y hacer factible la producción fotocatalítica de hidrógeno a partir de luz solar, existen numerosos estudios [5, 6, 7] en los que, mediante la adición de diferentes aditivos y la modificación del semiconductor, tanto estructuralmente como en su superficie se mejora la producción de hidrógeno.

En cuanto a la modificación del semiconductor ( $\text{TiO}_2$ ), se puede dopar con un anión, catión o metal; o utilizar sensibilizadores coloreados y, de esta forma mejorar sus propiedades como fotocatalizador, ya que, amplían el rango de absorción de energía y reducen la recombinación  $e^-/h^+$ .

Para mejorar la reacción de fotocatálisis, se puede adicionar agentes de sacrificio que previenen la recombinación electrón/hueco aumentando la producción de hidrógeno; o sales de carbonatos e hidróxido sódico que pueden inhibir la recombinación del hidrógeno con el oxígeno aumentando la eficacia de la fotocatálisis.

Con el objetivo de mejorar las propiedades fotocatalíticas del dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) en este proyecto se procede al dopaje del  $\text{TiO}_2$  con un metal (Pt) y se estudia la utilización de agentes de sacrificio para aumentar la producción de hidrógeno. A continuación, se explica con más detalle en que consiste dicho dopaje, así como, la influencia de los agentes de sacrificio en el método utilizado.

### **2.3.3.1 Dopado con platino**

Se ha estudiado el uso de Pt- $\text{TiO}_2$  en fotocatálisis, y se ha informado de las propiedades fotocatalíticas de  $\text{TiO}_2$ , por dopado con platino. Sin embargo, los mecanismos que rigen dicho comportamiento aún no se han dilucidado completamente [11].

Antes de explicar el mecanismo de dicho dopado, cabe explicar el concepto de Energía de Fermi ( $E_f$ ). A temperatura de 0 K y en el estado fundamental, el potencial químico de los electrones de valencia se designa como *Energía de Fermi* ( $E_f$ ), nivel que constituye el umbral energético por encima del cual no existe ocupación electrónica. En el caso de los materiales semiconductores, el nivel de Fermi se sitúa dentro de la banda de energía prohibida [9].

Un metal como el platino (Pt) tiene una *Energía de Fermi* ( $E_f$ ) más baja que el dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ). Esto permite que el electrón fotoexcitado pueda ser transferido desde la banda de conducción (BC) hasta las partículas de platino que se encuentra depositado sobre la superficie del dióxido de titanio, mientras que el hueco ( $h^+$ ) si permanece en el dióxido de titanio. Lo que se consigue de esta forma es reducir la recombinación del par  $e^-—h^+$  y la recombinación del hidrógeno que se va produciendo con el oxígeno para volver a formarse agua, aumentando así la producción de hidrógeno debido al aumento de eficacia de la reacción fotocatalítica [12].

En este proyecto, se realiza el dopado por impregnación mediante fotodeposición y fotorreducción con un porcentaje fijo de 0,5% de platino.

El principal problema que presenta el dopado con platino es su coste elevado, por eso, muchas veces se utilizan otros metales para el dopado de dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) aunque resultan menos eficaces que el platino.

### **2.3.3.2 Agentes de sacrificio**

Debido a la rápida recombinación de electrones fotogenerados en la banda de conducción con los huecos en la banda de valencia, es difícil obtener buenos rendimientos en la producción de hidrógeno a partir de agua usando  $\text{TiO}_2$  como fotocatalizador. Añadiendo dadores de electrones (llamados también agentes de sacrificio) para reaccionar de manera irreversible con los huecos de la banda de valencia fotogenerados, se puede mejorar la separación de electrón/hueco fotocatalítica, lo que causa una eficacia más alta a nivel cuántico. Puesto que, los dadores de electrones son consumidos en la reacción fotocatalítica, se requiere la adición continua de donantes de electrones para sostener la producción de hidrógeno [7].

Los compuestos orgánicos (hidrocarburos) son usados como dadores de electrones en la fotocatálisis para la producción de hidrógeno porque pueden ser oxidados por los huecos de la banda de valencia, mientras los electrones restantes en la banda de conducción podrán reducir protones para la producción de moléculas de hidrógeno. EDTA, metanol, etanol,  $\text{CN}^-$ , ácido láctico o formaldehído han sido probados como compuestos que mejoran la efectividad de producción de hidrogeno mediante la fotocatálisis [7].

En cuanto a los compuestos investigados, se pueden ordenar según la capacidad de cada compuesto para producir hidrógeno, de esta forma: EDTA > metanol > etanol > ácido láctico. Cabría destacar que la producción de hidrógeno se podría ver aumentada debido a que si se produce la descomposición de estos agentes de sacrificio, estos darán lugar a la producción de hidrógeno.

La descomposición fotocatalítica de agentes contaminantes y la producción fotocatalítica de hidrógeno pueden tener lugar simultáneamente cuando los agentes contaminantes actúan también como dadores de electrones.

Los aniones inorgánicos, como  $\text{S}^{2-}/\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$  y  $\text{IO}_3^-/\text{I}^-$  también pueden ser usados como agentes de sacrificio para la producción de hidrogeno. Centrándonos en el caso de  $\text{IO}_3^-/\text{I}^-$  que es el agente de sacrificio inorgánico utilizado en este proyecto,  $\text{I}^-$  (dador de electrones) y  $\text{IO}_3^-$  (aceptor de electrones) actúan como un par de mediadores redox. El fotocatalizador es empleado para producir  $\text{H}_2$  y  $\text{O}_2$  bajo la mediación de  $\text{I}^-$  e  $\text{IO}_3^-$ , respectivamente. Mediante la fotogeneración de los pares electrón/ hueco en la molécula de agua, tiene lugar la producción de hidrógeno, ya que, el  $\text{I}^-$  se oxida a  $\text{IO}_3^-$  utilizando el hueco de la banda de valencia, mientras

que el agua se reduce a  $H_2$  al captar el electrón libre de la banda de conducción. La formación de oxígeno compite con el agente de sacrificio por el hueco libre que queda en la banda de valencia. En este sistema, mediante la descomposición fotocatalítica de agua se obtiene tanto hidrógeno como oxígeno sin consumo del agente de sacrificio [7, 13].

En el presente proyecto, se va a llevar a cabo la producción de hidrógeno mediante la descomposición fotocatalítica de agua a partir de  $TiO_2$  dopado con platino. Se estudiará el uso de diferentes agentes de sacrificio como el metanol, cuyos beneficios están científicamente probados, glicerina, del cual todavía no existen publicaciones acerca de su uso como agente de sacrificio pero se ha escogido para aprovechar la glicerina obtenida como subproducto en el proceso de producción de biodiesel. Por último, un agente de sacrificio inorgánico como es el par  $I^-/IO_3^-$ , del cual existen investigaciones que indican su actividad.

# 3. OBJETIVO

### 3. OBJETIVO

En la investigación presentada en este proyecto se va a llevar a cabo un estudio de la posible mejora de la producción de hidrógeno mediante la descomposición fotocatalítica de agua a partir de dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) dopado con platino (Pt). Para ello, se ha estudiado como influyen distintos agentes de sacrificio en la producción de hidrógeno. Este proyecto se ha centrado en el uso de metanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ), del que ya existen publicaciones afirmando su buen funcionamiento como agente de sacrificio[6], la glicerina ( $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$ ), de la que no existen publicaciones relacionadas, y el par  $\text{I}^-/\text{IO}_3^-$ , del cual ya se ha investigado anteriormente su uso como agente de sacrificio [7].

Como fuente de energía se va a utilizar una lámpara de luz ultravioleta (UV) colocada en el interior del reactor en el que se encuentran todos los compuestos que van a intervenir en la descomposición del agua; agua, el fotocatalizador, la fuente de platino y el agente de sacrificio. Dependiendo del ensayo a realizar, las proporciones de agua y agente de sacrificio irán variando manteniendo siempre constante la cantidad de dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) y de platino (Pt). En cuanto al reactor, éste se encuentra conectado a un cromatógrafo de gases, en el cual, quedará registrada la medida de los gases producidos de cada uno de nuestros ensayos.

A partir de los experimentos realizados variando las proporciones de los agentes de sacrificio, se pretende elegir el mejor agente de sacrificio de entre los seleccionados para el estudio y, a su vez, seleccionar la proporción de dicho agente de sacrificio a partir de la cual se obtendrán los mejores rendimientos.



## 4. METODOLOGÍA

## 4. METODOLOGÍA

### 4.1 MATERIALES EMPLEADOS

#### A. *Catalizador*

- Ácido hexacloroplatínico hexahidratado ( $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ): Pureza 37,5% (SIGMA-ALDRICH).
- Dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ): Degussa P-25 en polvo (EVONIK INDUSTRIES).

#### B. *Agentes de sacrificio*

- Glicerina (glicerol;  $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$ ): Pureza 86-88%(SCHARLAU).
- Hidróxido potásico (KOH): Pureza 90% (SCHARLAU).
- Metanol (MeOH;  $\text{CH}_3\text{OH}$ ): Pureza del 99,9%( SCHARLAU).
- Yoduro potásico (KI): Pureza 99,5% (SCHARLAU).

#### C. *Reactivos de reacción*

- Agua Milli-Q.

#### D. *Gases portadores*

- Argón (Ar): Pureza 99,9% (AIR LIQUIDE-ALPHAGAZ™1).
- Helio (He): Pureza 99,9% (AIR LIQUIDE-ALPHAGAZ™1).

#### E. *Reactivos de análisis de muestras*

- Ácido clorhídrico (HCl). Disolución acuosa 35% (SCHARLAU).
- Ácido fórmico ( $\text{CH}_2\text{O}_2$ ): Extrapuro (SCHARLAU).
- Carbonato sódico ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ): Pureza 99,95%(ACROS ORGANICS).
- Cloroformo ( $\text{CH}_3\text{Cl}$ ): Pureza 99,5% (SCHARLAU).
- 2, 4-Dinitrofenilhidracina (DNPH;  $\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_4$ ): Pureza 97% (ALDRICH).
- Formaldehído ( $\text{CH}_2\text{O}$ ): Pureza 37% (SCHARLAU).
- Sulfito de sodio anhidro ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ): Pureza 98% (SCHARLAU).

## 4.2 PROCEDIMIENTO DE LA REACCIÓN

Para la preparación del medio de reacción, se procede a la adición al reactor de todos los compuestos que intervienen en la producción de hidrógeno por descomposición de agua. Todos los ensayos tienen el mismo tiempo de duración y se ha fijado en 4 horas. La adición al reactor se hace siguiendo siempre el mismo orden y se procede de la siguiente forma:

### A. *Mezcla agua-agente de sacrificio*

En primer lugar, se selecciona el agente de sacrificio que va a intervenir en la reacción y el porcentaje de dicho agente que se va a emplear, se mezcla con agua Milli-Q hasta que la cantidad de disolución en el reactor sea de 1 litro, se somete a agitación y se desgasifica mediante un flujo de argón en el interior del reactor.

### B. *Catalizador de dióxido de titanio ( $TiO_2$ ) y dopado con platino (Pt)*

A continuación, se procede a añadir el catalizador. En cuanto a la preparación del dopado de dióxido de titanio con platino, se realiza mediante fotodeposición debido a que siguiendo los resultados obtenidos en proyectos precedentes sobre esta misma línea de investigación, este es el método de impregnación con el que se obtienen los mejores resultados en cuanto a producción de hidrógeno. Por tanto, se añade una cantidad fija de catalizador de dióxido de titanio de 0,6 g al reactor y, a continuación, se agrega la fuente de platino gota a gota por todo el reactor donde se encuentra la mezcla. El platino a adicionar se encuentra en disolución, por tanto, se debe adicionar la cantidad de disolución de platino necesaria para que se obtenga un 0,5% en peso respecto del  $TiO_2$ . Se elige este porcentaje porque según investigaciones anteriores resulta ser con el que se obtienen mejores rendimientos.

### C. *Puesta en marcha*

Se procede a la puesta en marcha de la reacción mediante la introducción de la lámpara previamente encendida.

### D. *Recuperación del catalizador*

Una vez finalizada la reacción, se procede a la recuperación del catalizador. Para ello, es necesario filtrar la disolución final mediante filtración a vacío con una placa filtrante de

tamaño de poro adecuado para las partículas del  $\text{TiO}_2$  (Degussa P-25). Una vez filtrado, se introduce en la estufa a  $90^\circ\text{C}$  para eliminar el agua completamente.

#### E. Recogida de muestra

Otra de las operaciones llevadas a cabo es la toma de muestra al comienzo del experimento, en mitad de la reacción y una vez finalizada. De esta forma, se procede al análisis de los intermedios de reacción para poder determinar la interacción de los agentes de sacrificio en la reacción. Todas estas tomas de muestra son filtradas con un tamaño de poro de  $0,45\ \mu\text{m}$ .

### 4.3 INSTALACIÓN EXPERIMENTAL

La instalación experimental consta de los siguientes elementos (figura 6):

- *Reactor*: Es el elemento en el que tiene lugar la descomposición fotocatalítica de agua para la producción de hidrogeno. Tiene forma cilíndrica y es de pyrex. En su interior se encuentran todos los reactivos necesarios. Consta de cuatro entradas. La central y más grande es en la que se introduce la lámpara de luz UV encajada perfectamente para que no entre aire durante el ensayo. Las otras entradas son más pequeñas, una de ellas es la entrada de argón, otra es para extraer la mezcla de gases de salida y que conecta con el cromatógrafo y la última permanece completamente sellada para que no entre aire.
- *Lámpara de luz ultravioleta (HERAEUS)*: Se trata de una lámpara de media presión de Hg que proporciona la energía radiante necesaria para poner en marcha la actividad del fotocatalizador. La lámpara está rodeada por una camisa de refrigeración cuyo líquido refrigerante es una corriente de sulfato de cobre ( $\text{CuSO}_4$ )  $0,01\ \text{M}$  que hace de filtro impidiendo el paso de energía radiante de menos de  $300\ \text{nm}$  y, de esta forma, evita que la producción de hidrógeno sea consecuencia de la luz UV que produce la fotólisis directa de algunos de los reactivos que intervienen en la reacción.
- *Medidor de pH (HANNA instruments)*: Utilizado para controlar el pH justo en el momento en el que comienza la reacción y al final de la misma.

- *Controlador del flujo (BRONKHORST)*: Sirve para controlar el flujo de argón que llega al reactor cuyo valor debe ser de 30 mL/min y constante. Este gas llega directamente al reactor y sirve para desgasificar y arrastrar los gases que hay en el reactor hasta el cromatógrafo para su posterior análisis.
- *Rotámetro (AALBORG)*: Se utiliza para medir el caudal de argón que sale del reactor, el cual, debe permanecer siempre constante y con un valor de 30 mL/min para todos los ensayos.
- *Serpentín y Zeolita*: Ambos dispositivos sirven para retener el agua que pueda ser arrastrada a lo largo de la instalación. Por ello, para eliminar el agua que queda retenida en estos dispositivos, periódicamente se introducen en la estufa.
- *Cromatógrafo de gases- Micro GC (Varian 4900-VARIAN)*: Aquí llega la mezcla de gases proveniente del reactor arrastrados por la corriente de argón una vez eliminada el agua que pudiera ser arrastrada. Se utiliza para cuantificar la cantidad de hidrógeno producido, así como también, para detectar otro tipo de gases presentes en la mezcla como el oxígeno, nitrógeno, etc. Las condiciones de operación del cromatógrafo en la columna, las cuales deben estar estables, se corresponden con una temperatura de 70°C y una presión de 15 psi. Durante las primeras dos horas y media de reacción, la muestra se introduce en el cromatógrafo cada 150 segundos, obteniéndose un análisis de los gases para cada una de estas inyecciones automáticas. A partir de las 2 horas y media de reacción, el tiempo entre cada una de las muestras que entran en el cromatógrafo es de 10 minutos, ya que, pasado este tiempo, la reacción comienza a ser estable y no es necesario un análisis tan continuo. Más adelante se explicará detalladamente el uso de este dispositivo como técnica de análisis.

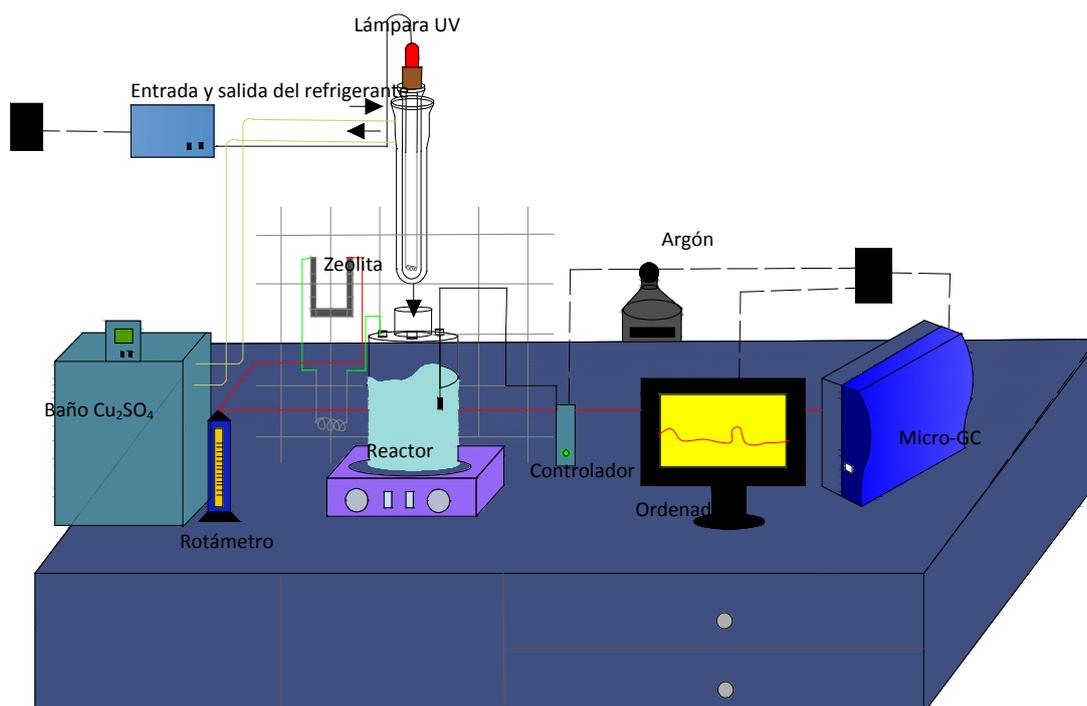


Figura 6. Instalación experimental del proceso de descomposición fotocatalítica de agua para producir hidrógeno.

#### 4.4 TÉCNICAS DE ANÁLISIS DE LAS MUESTRAS DE REACCIÓN RESULTANTES

##### i. CROMATOGRAFÍA DE GASES (Micro-GC) PARA EL ANÁLISIS DE LOS GASES DE LA REACCIÓN

Mediante este dispositivo (*Micro-GC, u-GC Varian 4900-VARIAN*), se procede al análisis de los gases resultantes en el reactor de cada uno de los ensayos que se han llevado a cabo. Opera de manera continua, *on-line*, mediante análisis directo de los gases que llegan directamente del reactor. Es un sistema cromatográfico compuesto por dos canales. Cada uno de estos canales es un cromatógrafo completo analizándose distintos componentes en cada uno de ellos. Dichos canales son:

- **Canal M5A.** Se trata de un tamiz molecular que permite detectar hidrógeno, oxígeno y nitrógeno.
- **Canal PPQ.** Se identifican los hidrocarburos con más de un carbono en su cadena así como también del dióxido de carbono. En cuanto al hidrogeno, oxigeno, nitrógeno, etc. no son retenidos siendo imposible su identificación en este canal.

Por último, se encuentra un detector de conductividad térmica en cada uno de los canales, a partir del cual se obtendrán los resultados.

#### **ii. CROMATOGRAFÍA IÓNICA PARA EL ANÁLISIS DE ÁCIDO FORMICO.**

En las reacciones en las que se utiliza metanol o glicerina como agente de sacrificio, se procede al análisis de ácido fórmico en las muestras. Es un método de medida cuantitativo y cualitativo basado en la separación de los diferentes iones que contiene una determinada disolución haciéndolos pasar a través de una columna intercambiadora de iones y midiendo la señal recibida en los diferentes tiempos de respuesta característicos de cada ión.

En cromatografía iónica de alta resolución, la separación de los iones tiene lugar gracias al proceso de cambio iónico entre la fase móvil y los cambios de grupo enlazados covalentemente a la fase estacionaria.

La fase móvil utilizada en el cromatógrafo iónico (*Metrhom*) está compuesta por bicarbonato sódico ( $\text{NaHCO}_3$ ; 1mM) y carbonato sódico ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ; 3,2 mM). Dicha fase se bombea con un caudal de 0,7 mL/min. Las condiciones de presión y temperatura utilizadas son 3,8 MPa y 20 °C.

Los componentes básicos de un cromatógrafo iónico son:

- **Bomba** para impulsar la fase móvil a través del sistema cromatográfico.
- **Sistema de inyección** de la muestra a través de una válvula a volumen constante.
- **Columna cromatográfica** donde tiene lugar la separación de los distintos iones. Este cromatógrafo consta de dos columnas.
- **Detector** de conductividad con una alta sensibilidad permitiendo el registro de cromatogramas con supresión química.

Para el correcto análisis de muestras es necesario realizar un calibrado previo con disoluciones de ácido fórmico preparadas en el laboratorio a partir de un patrón.

#### **iii. CROMATOGRAFIA HPLC PARA EL ANÁLISIS DE FORMALDEHIDO**

Este método es utilizado para determinar el formaldehído producido en los ensayos en los que se ha utilizado metanol o glicerina como agente de sacrificio.

Se trata de un equipo de cromatografía líquida (*VARIAN*), con un detector de UV a 365 nm usando fase inversa, en el que se utiliza una columna C18 de dimensiones 250 x 4,6 mm con un flujo fijado en 0,5 mL/min. La fase móvil está compuesta por una mezcla de metanol y agua en proporción 70%-30%, respectivamente.

Para el análisis de muestras se realizó un calibrado. Para la determinación de formaldehído, tanto el calibrado como las muestras a analizar requieren un tratamiento previo para poder ser detectadas por dicho método cromatográfico, esto es debido a que el formaldehído no absorbe luz UV por lo que hay que derivatizarlo mediante un ligando que lo colorea. De esta forma se requiere la preparación de una serie de disoluciones antes de la preparación de muestras y de la disolución para realizar la curva de calibrado:

- Preparación de cuatro disoluciones de ácido clorhídrico (HCl) de concentración 0,1 N, 1 N, 2 N y 12 N.
- Preparación de una disolución de sulfito de sodio ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ) 1 M. Para ello, se pesan directamente 31,51 g de sulfito de sodio.
- Preparación de una disolución de 2,4-dinitrofenilhidracina ( $\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_4$ ; DNPH) utilizando la disolución 2 N de HCl.
- Preparación de la solución stock de formaldehído. Para ello, se parte de 1 mL de formaldehído al 37% y se lleva a 100mL. A continuación, se calienta la solución a 30°C para disolver completamente la formalina y enfriar a temperatura ambiente.
- Preparación de 50 mL de una disolución 0,1 M de carbonato cálcico ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ).
- A continuación se procede a valorar la disolución 0,1 N de HCl, para ello, se utiliza la disolución de carbonato cálcico 0,1 M.
- Valoración de la disolución de formaldehído. Se parte de 125 mL de sulfito de sodio ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ) 1 M en un matraz Erlenmeyer de 250 mL. Se adicionan 3 gotas del indicador de fenoltaleína. Se añade HCl 0,1 N, previamente valorada, gota a gota hasta llegar al punto de viraje. A continuación se adicionan 25 mL de la solución stock de formaldehído y, por último, se titula la solución formada con HCl 0,1 N hasta que se llega de nuevo al punto de viraje del indicador. Se efectúa esta valoración 3 veces. De esta forma, se obtiene la concentración exacta de formaldehído.
- De acuerdo con la concentración calculada de la solución stock, se mide un volumen equivalente a 2,5 mg de formaldehído (correspondiente a 560,91  $\mu\text{L}$ ), y se adiciona a 100 mL de HCl 2 N saturado con DNPH. Se extrae dos veces con porciones de 50 mL de cloroformo. Se dejan separar las fases y se drena la fase acuosa descartándola. A continuación, se lava la fase clorofórmica dos veces con porciones de 50 mL de HCl 1N y 100 mL de agua. Se vuelve a drenar y descartar la fase acuosa de cada vez. Seguidamente, se evapora el cloroformo en evaporador rotatorio evitando llevar a sequedad. Por último, se diluye el residuo a 50 mL con metanol

A continuación, se procede a la preparación de la curva estándar. Para ello, a partir de la solución de formaldehído resultante, se preparan las disoluciones para realizar la curva de calibrado en concentraciones tales que todas las muestras a analizar se encuentren dentro del intervalo. Una vez seleccionados los volúmenes, se llevan a un volumen final de 50 mL con metanol. Finalmente, se filtra las disoluciones resultantes a través de un poro de 0,45  $\mu\text{m}$ .

Por último, se preparan las muestras a analizar mediante el siguiente procedimiento:

- Se mide 10 mL de muestra, se mete en un embudo de decantación y se le adiciona 27,5 mL de HCl 12N y 50 mg de DNPH. Se agita por varios minutos.
- Se extrae dos veces con porciones de 50 mL de cloroformo. Se deja separar las fases y se descarta la fase acuosa.
- Se lava la fase clorofórmica dos veces con porciones de 50 mL de HCl 1N y una vez con 100 mL de agua. Se descarta de nuevo la fase acuosa.
- Se evapora el cloroformo casi a sequedad diluyendo, a continuación, el residuo a un volumen de 25 mL con metanol.
- Finalmente, se filtra a través de un poro de 0,45  $\mu\text{m}$ .

**iv. FLUORESCENCIA DE RAYOS X (FRX) PARA DETERMINAR EL PORCENTAJE REAL DE Pt EN EL  $\text{TiO}_2$**

Este análisis se ha realizado para determinar el porcentaje en peso real del Pt incorporado al  $\text{TiO}_2$ , pudiéndose determinar también de esta forma otros posibles compuestos presentes. Para el análisis de fluorescencia de rayos X se ha utilizado el sólido resultante del filtrado y secado de la disolución de reacción.

El fundamento de la Fluorescencia de rayos-X radica en la existencia de un sistema atómico con distintos niveles de energía y las posibles transiciones electrónicas entre ellos. La base de la técnica analítica de la Fluorescencia de rayos-X por dispersión en longitud de onda es la medida de la energía de la radiación emitida en estas transiciones energéticas y es conocida como fluorescencia de rayos-X. El fenómeno de fluorescencia de rayos-X se puede describir en dos etapas: excitación y emisión.

En la excitación, se considera un sistema en su estado fundamental, es decir de menor energía, al aplicarse una energía de una magnitud suficiente, ésta puede ser absorbida por el sistema, pasando éste a un estado de mayor energía o estado excitado debido a la salida de electrones del átomo. A la excitación producida por rayos X que provienen del tubo de rayos-X, se le llama radiación primaria o fotones de rayos-X primarios. En cuanto a la emisión, los

estados excitados son inestables, y el átomo tiende a volver a su estado fundamental, para lo cual se producen saltos de electrones desde los niveles más externos hacia los niveles más internos, para ocupar los huecos producidos. Este proceso produce desprendimiento de energía en forma de radiación de rayos-X secundaria llamada fluorescencia de rayos-X.

El análisis de las muestras ha sido realizado mediante un espectrómetro de fluorescencia de rayos X Philips, modelo MagiX. Consiste en un espectrómetro por dispersión de longitudes de onda, con generador de Rayos X de un 1 kW y ánodo de rodio, dotado de 3 colimadores primarios intercambiables, cambiador de cristales bi-direccional con hasta 8 posiciones. En cuanto al campo de aplicación, permite tanto análisis cualitativo como cuantitativo de elementos en muestras sólidas y líquidas. Su rango de análisis comprende desde el flúor (número atómico 9) hasta el uranio (número atómico 92). En cuanto al rango de concentraciones, se extiende desde el 100% al 0,0001% (partes por millón, ppm) de cada elemento.

#### 4.5 PRESENTACION DE LOS ENSAYOS REALIZADOS

Para la realización de este proyecto, se han llevado a cabo los ensayos presentes en la tabla 2. El método de impregnación es en todos los ensayos fotodeposición, ya que, en trabajos anteriores se ha demostrado que de esta forma, se obtienen mayores rendimientos.

Tabla 2. Ensayos realizados.

AGENTE DE SACRIFICIO	Cantidad agente de sacrificio	g TiO <sub>2</sub> / % Pt
METANOL (CH <sub>3</sub> OH)	20%	0
	10%	0,6 g TiO <sub>2</sub> / 0,5% Pt
	20%	0,6 g TiO <sub>2</sub> / 0,5% Pt
	30%	0,6 g TiO <sub>2</sub> / 0,5% Pt
	40%	0,6 g TiO <sub>2</sub> / 0,5% Pt
	50%	0,6 g TiO <sub>2</sub> / 0,5% Pt
GLICERINA (C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub> )	10%	0
	0,5%	0,6 g TiO <sub>2</sub> / 0,5% Pt
	10%	0,6 g TiO <sub>2</sub> / 0,5% Pt
	20%	0,6 g TiO <sub>2</sub> / 0,5% Pt
	30%	0,6 g TiO <sub>2</sub> / 0,5% Pt
IODURO/IODATO(I <sup>-</sup> /IO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )	1mM	0
	0,5 mM	0,6 g TiO <sub>2</sub> /0,5% Pt
	1mM	0,6 g TiO <sub>2</sub> / 0,5% Pt
	1,5mM	0,6 g TiO <sub>2</sub> / 0,5% Pt

#### 4.6 PRODUCCION DE H<sub>2</sub> MEDIANTE DESCOMPOSICION FOTOCATALITICA DE AGUA

Previamente a la puesta en marcha de los ensayos en los que se basa este proyecto, se van a presentar las condiciones de operación de cada uno de los componentes que intervienen en la reacción. Cabe mencionar que estas condiciones han sido seleccionadas porque en investigaciones anteriores ha quedado demostrado que son las óptimas para obtener mayor producción de hidrógeno [32].

- *Catalizador:* Como se puede ver en la tabla 2, el catalizador utilizado es TiO<sub>2</sub> y la cantidad utilizada en los ensayos es fija y con un valor de 0,6 g por litro de disolución.
- *Cantidad de Platino:* La fuente del platino es el compuesto H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> y la cantidad utilizada corresponde a un 0,5 % en peso respecto al TiO<sub>2</sub>.
- *Agitación de la disolución de reacción:* Se mantiene constante a 900 rpm durante todo el proceso de reacción para homogeneizar el medio.
- *Flujo de Argón:* Se mantiene constante para todos los ensayos y con un valor de 30 mL/min.
- *Tiempo de reacción de cada ensayo:* Se han llevado a cabo todos los ensayos en un tiempo de 4 h, tiempo suficiente para observar el comportamiento de cada uno de los agentes de sacrificio en la reacción de descomposición del agua, puesto que después de 30-40 minutos la reacción ya es estable en todos los casos.

A partir de la señal obtenida en el cromatograma para el hidrógeno en cada uno de los ensayos, se puede obtener la cantidad de hidrógeno producido. Para ello, se debe disponer del calibrado correspondiente, tanto del hidrógeno como del resto de gases detectados en la muestra inyectada, que permiten relacionar las áreas de cada gas con su porcentaje en volumen respecto al volumen de muestra inyectado. Por tanto, en cada uno de los ensayos, lo que se va a obtener son los porcentajes de los gases presentes que, relacionándolos con el caudal de muestra inyectada, se puede obtener tanto la producción de cada uno de los gases, así como, la cantidad total acumulada.

A continuación, se van a mostrar los cálculos realizados para obtener cada uno de los datos de interés:

#### 4.6.1 PORCENTAJE DE CADA GAS DETECTADO A PARTIR DEL ÁREA DE PICO

Es necesario haber hecho previamente un calibrado de cada uno de los gases para poder relacionar el área de pico en el cromatograma con el porcentaje en volumen de cada gas en la mezcla. De esta forma, la siguiente relación permite obtener el porcentaje de cada gas en particular:

$$\% \text{ Gas} = \frac{\text{Área de pico}}{\text{parámetro de calibrado}} \quad \text{Ecuación 1}$$

Dependiendo de cada gas, este parámetro proveniente de la calibración cambia, siendo diferente para cada gas tal y como se muestra en la tabla 3:

Tabla 3. Parámetro de cada gas para el cálculo de su porcentaje en volumen en la muestra.

Gas	Parámetro del calibrado
Hidrógeno	6143080
Oxígeno	693789,75
Nitrógeno	1410870
Dióxido de carbono	1198854

#### 4.6.2 CAUDAL VOLUMÉTRICO TENIENDO EN CUENTA EL CAUDAL DE GASES

Una vez que se obtiene el porcentaje de cada gas, se procede al cálculo del volumen por unidad de tiempo sabiendo que el valor del caudal de gases de salida del reactor es de 30mL/min. Se realiza según la siguiente ecuación:

$$Q_{\text{gas}}(\text{mL}/\text{min.}) = \frac{\% \text{ Gas} \times 30 \text{ ml}/\text{min}}{100} \quad \text{Ecuación 2}$$

#### 4.6.3 PRODUCCIÓN DE GASES EXPRESADA EN MOLES TENIENDO EN CUENTA LA CANTIDAD DE TIO<sub>2</sub> UTILIZADA:

A partir del caudal volumétrico, utilizando la ecuación de los gases ideales con una presión y temperatura de 1 atm y 25 °C, se ha calculado la producción molar de cada gas utilizando la siguiente expresión:

$$Q_{\text{gas}} \left( \text{mmoles/min/g TiO}_2 \right) = \frac{Q_{\text{gas}} \left( \frac{\text{mL}}{\text{min}} \right) \cdot 1000 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}}{0,082 \left( \frac{\text{atm} \cdot \text{L}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \right) \cdot 298,15 \text{ K}} \cdot 1000 \quad \text{Ecuación 3}$$

#### 4.6.4 GAS ACUMULADO DURANTE TODA LA REACCIÓN

Este es uno de los resultados más importantes, sobretodo el referido al hidrógeno, ya que, nos permite saber cuánto hidrógeno se ha producido a lo largo de toda la reacción. Para su cálculo se ha procedido a la suma de producción de gas en cada intervalo de tiempo y para ello, se han realizado unos cálculos previos. El primero de ellos, es el cálculo de cada intervalo de tiempo tal y como se muestra a continuación para el primer intervalo y de modo similar para el resto:

$$\Delta t = t_0 - t_1 \quad \text{Ecuación 4}$$

Y en cuanto a la acumulación de gas para el segundo intervalo y siguiendo el mismo método para el resto:

$$Q_{\text{gas Acumulado}} \left( \text{mmoles acumulados/g TiO}_2 \right) = Q_{\text{gas}}(t=0) + \left[ \frac{Q_{\text{gas}}(t=1) + Q_{\text{gas}}(t=2)}{2} \right] \cdot \Delta t \quad \text{Ecuación 5}$$

A partir de los resultados calculados de cada uno de los gases detectados en el *micro GC* para cada uno de los ensayos realizados mediante este método, se procede a la presentación de resultados obtenidos para cada agente de sacrificio.

# 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

## 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Para el estudio de los objetivos planteados sobre la descomposición fotocatalítica de agua utilizando  $\text{TiO}_2$  como fotocatalizador dopado con platino, este proyecto se ha centrado en comprobar la eficacia de varios compuestos como agentes de sacrificio. Para ello, se ha estudiado el comportamiento de tres agentes de sacrificio de distinta naturaleza, variando su porcentaje para obtener el medio de reacción óptimo.

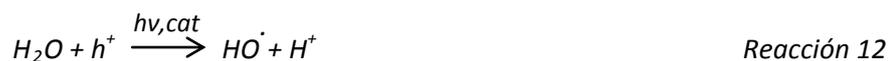
### 5.1 AGENTES DE SACRIFICIO

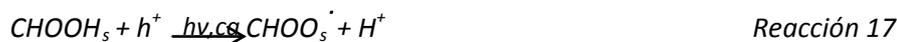
Los agentes de sacrificio estudiados en este proyecto son el metanol, la glicerina y el par inorgánico  $\text{I}_3^-/\text{IO}_3^-$ . Cada uno de ellos se ha escogido para su estudio por diferentes razones. El metanol cuenta con numerosos estudios que avalan sus buenos resultados como agente de sacrificio en la reacción de descomposición del agua. La glicerina, debido a su composición química similar a la del metanol pero siendo una molécula de mayor tamaño, cabría esperar que su funcionamiento como agente de sacrificio fuera mejor o similar al del metanol y, de esta forma, debido al excedente de glicerina que existe como producto secundario de otros procesos, podría ser aprovechada para la producción de hidrógeno mediante este método. En cuanto al par  $\text{I}_3^-/\text{IO}_3^-$ , se trata de un compuesto inorgánico y, por tanto, es una forma más limpia de obtener hidrógeno, puesto que, al contrario que los agentes de sacrificio orgánicos, no produce  $\text{CO}_2$ .

A continuación, se muestran los resultados para cada uno de los agentes de sacrificio.

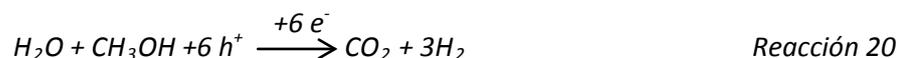
#### 5.1.1 METANOL

Según investigaciones anteriores [6,9, 11 22, 27], el mecanismo de descomposición propuesto que sigue el metanol cuando interviene en la reacción de descomposición del agua es el reflejado en las siguientes reacciones:



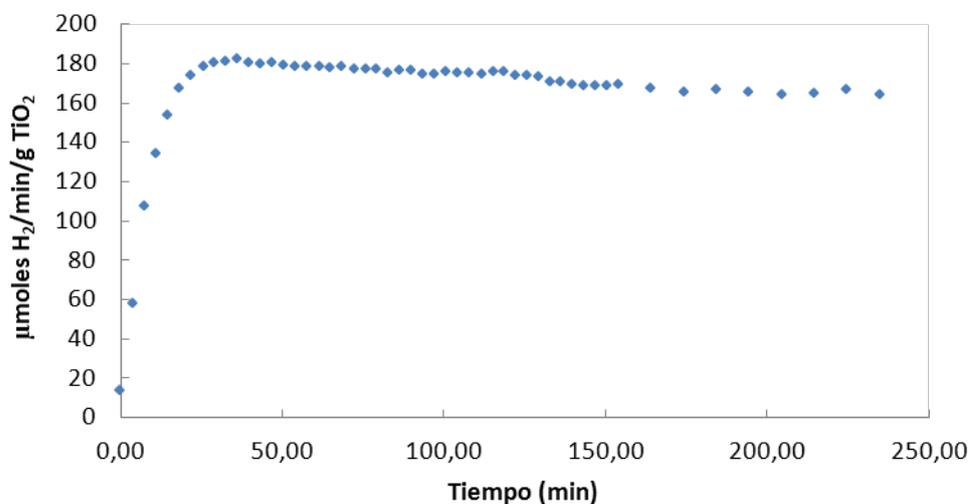


Y queda como reacción global:



Según estas reacciones, se podrán encontrar intermedios de reacción como son ácido fórmico, formaldehído, y productos secundarios como dióxido de carbono en el medio.

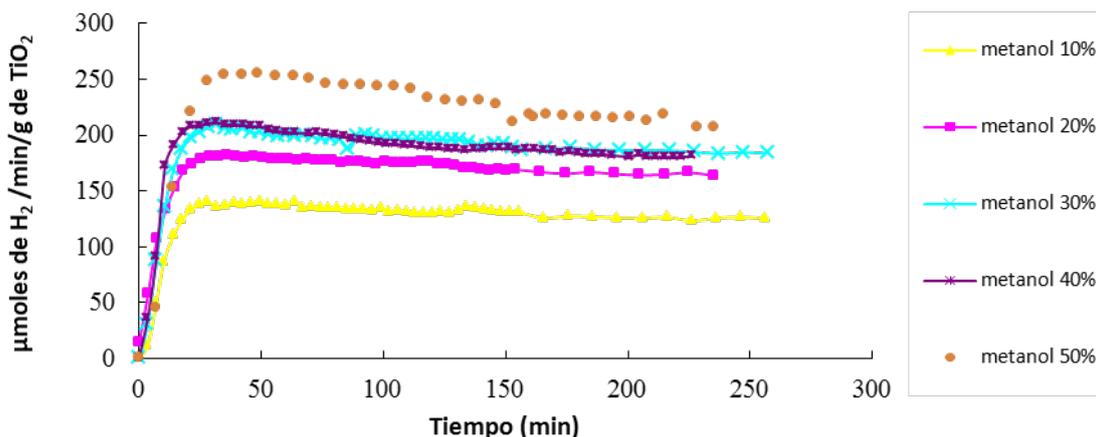
En cuanto a la velocidad de producción de hidrógeno utilizando metanol como agente de sacrificio, se van a mostrar a continuación, a modo ilustrativo, los resultados obtenidos para el ensayo realizado con un 20% de metanol:



Gráfica 1. Velocidad de producción de hidrógeno con 20% Metanol.

La velocidad de producción de hidrógeno para este caso en concreto presenta un máximo a los 25 minutos del inicio del experimento y con un valor de 175 μmoles para mantenerse prácticamente constante a partir de este tiempo. El ensayo se ha realizado para los porcentajes 10%, 20%, 30%, 40% y 50% de metanol. La tendencia es la de aumentar la producción de hidrógeno conforme aumenta la cantidad de agente de sacrificio, de esta

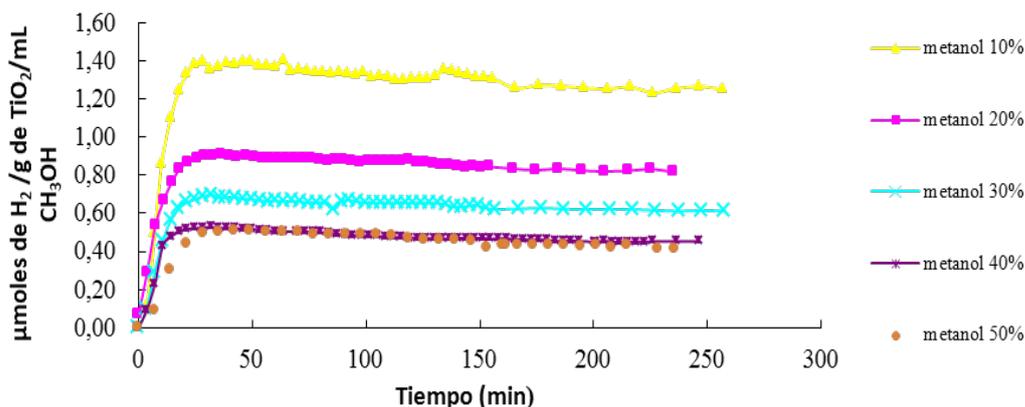
forma, se obtendrá mayor producción de hidrógeno para un 50% de metanol, sin embargo, se observa que, conforme aumenta el porcentaje de metanol, las diferencias empiezan a ser menos notables, por tanto, habrá que decidir qué relación entre la cantidad de metanol utilizado y la producción de hidrógeno obtenida sería la más beneficiosa. Se toma entonces como óptimo un porcentaje de 20% de metanol, ya que, para un 10% la producción es muy baja. Todo esto queda recogido en la gráfica que se muestra a continuación:



Gráfica 2. Comparación de la velocidad de producción de hidrógeno utilizando metanol.

En la gráfica 2 se puede observar como en todos los ensayos se sigue la misma tendencia, la producción aumenta durante los primeros 25 minutos para luego mantenerse prácticamente constante con un pequeño descenso con el tiempo. La causa de ese aumento durante el inicio de la reacción se debe a la activación que sufre el fotocatalizador por la lámpara ultravioleta.

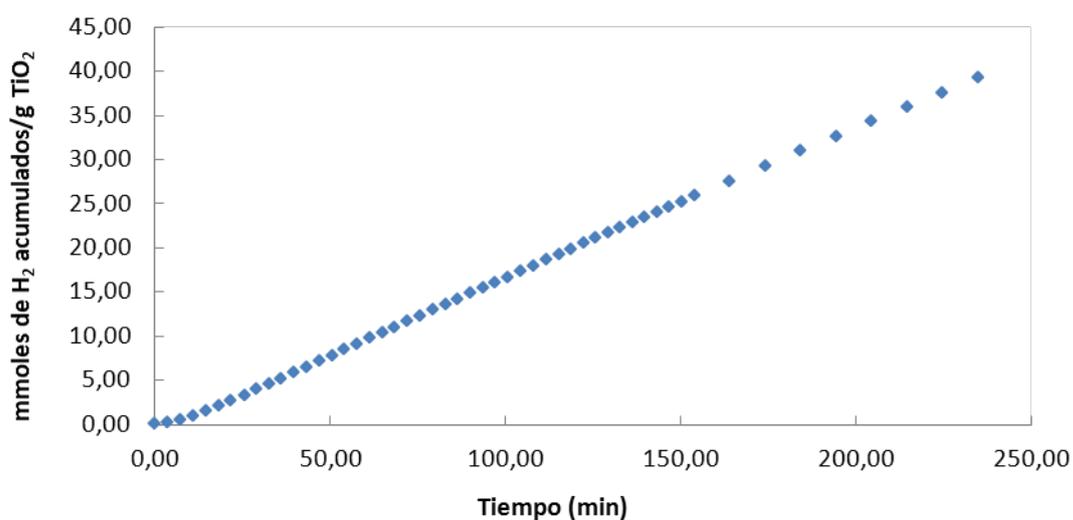
Para ver de una forma más clara que las diferencias entre utilizar bajos porcentajes o mayores, se han representado a continuación los  $\mu\text{moles}$  de  $\text{H}_2$  producidos por cada mL de metanol:



Gráfica 3. Velocidad de producción de hidrógeno expresada en función de la proporción de metanol empleada.

Los resultados obtenidos en la gráfica 3 muestran que al tener en cuenta los mL de metanol utilizados en cada ensayo se produce mayor cantidad de hidrógeno utilizando bajos porcentajes de metanol. Por tanto, es para el ensayo en el que se ha utilizado un 10% de metanol para el que se obtienen los mejores resultados, lo que supone también un menor gasto del agente de sacrificio con respecto a los otros ensayos con metanol.

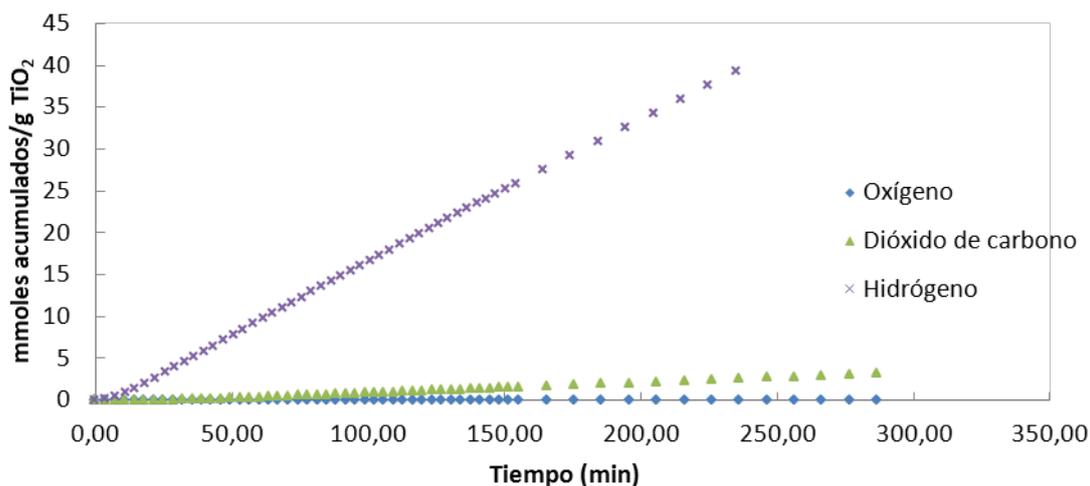
Lo realmente importante en esta investigación es el hidrógeno total producido. Se muestra en la siguiente gráfica cuanto hidrógeno se ha acumulado a lo largo de la reacción, siguiendo, a modo de ejemplo, los resultados obtenidos para el ensayo con un 20% de metanol:



Gráfica 4. Producción acumulada de hidrógeno a lo largo de la reacción para un 20% de metanol.

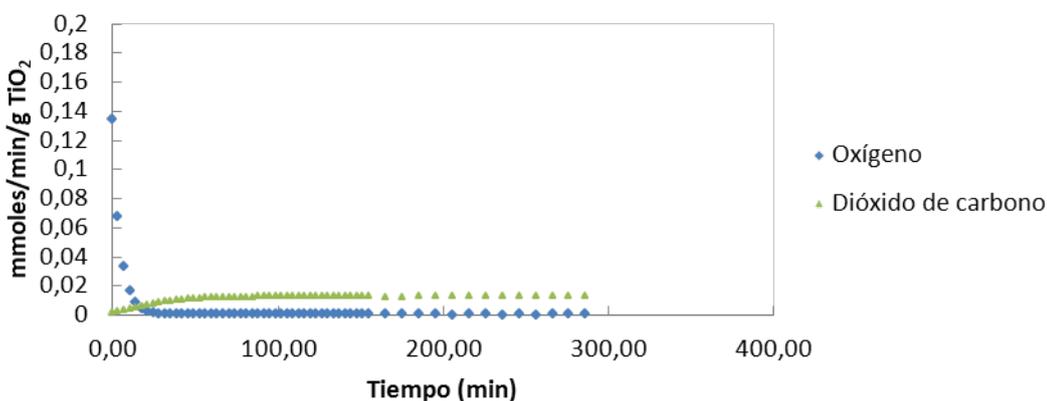
El hidrógeno acumulado para el 20 % de metanol se corresponde con un valor de 39,31 mmoles de  $H_2$ / g de catalizador a lo largo de 4 horas de reacción.

Si se compara la acumulación de hidrógeno con la producción del resto de gases presentes en la disolución de reacción, se observa que es prácticamente nula comparada con la acumulación de hidrógeno tal y como se muestra en la siguiente gráfica:



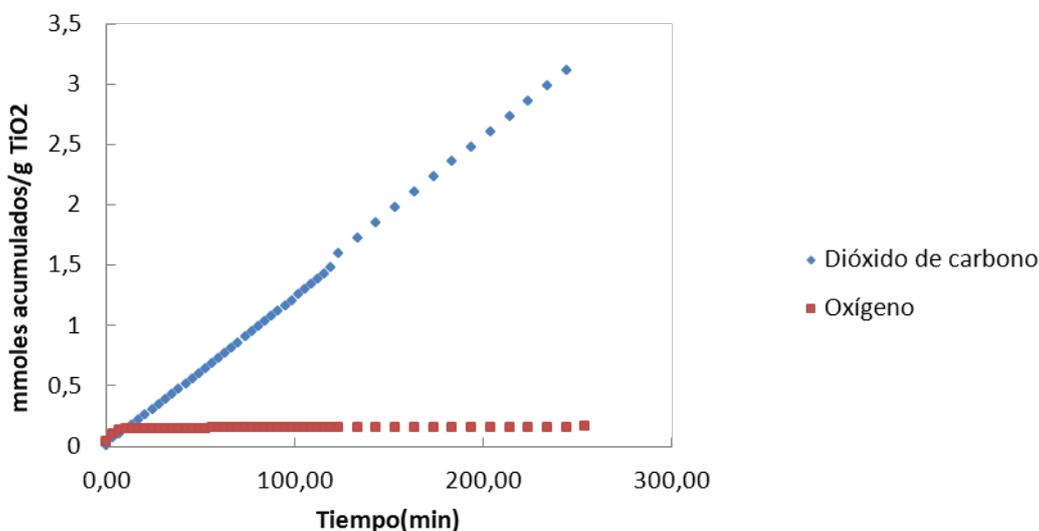
Gráfica 5. Comparación entre la producción de los distintos gases en el ensayo de 20% de metanol.

De la gráfica anterior se deduce que la producción acumulada del oxígeno y del dióxido de carbono es prácticamente despreciable. Si se consideran el oxígeno y dióxido de carbono por separado para observar su comportamiento más profundamente, se deduce que el oxígeno se produce como consecuencia del aire que se encuentra en el reactor al inicio del ensayo, ya que, resulta imposible eliminarlo desde un principio. El oxígeno presente inicialmente como consecuencia del aire se elimina durante los primeros minutos de reacción quedando únicamente trazas de  $O_2$ . Esto se deduce de su evolución en la siguiente gráfica:



Gráfica 6. Velocidad de producción del oxígeno y del dióxido de carbono.

Se observa como durante los primeros minutos, la concentración de oxígeno disminuye bruscamente hasta llegar prácticamente a no producirse. Por tanto, se van a mostrar los resultados sin considerar el oxígeno producido inicialmente y, de esta forma, considerando también el dióxido de carbono que no se ha producido como consecuencia de esa acumulación de aire:



Gráfica 7. Producción acumulada de oxígeno y dióxido de carbono.

Este comportamiento es similar para todos los ensayos en los que se ha utilizado metanol como agente de sacrificio. En cuanto a la producción acumulada de hidrógeno en cada uno de los ensayos, se muestran a continuación los resultados obtenidos:

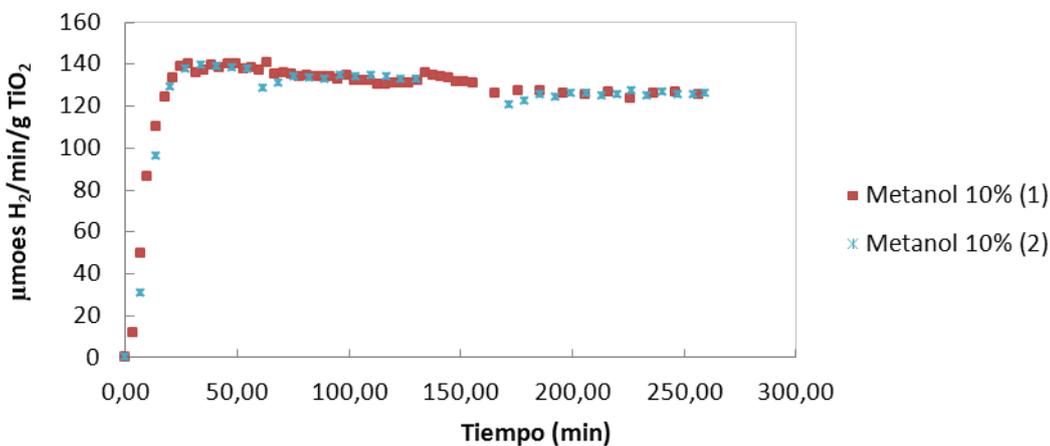
Tabla 4. Producción acumulada de hidrógeno con metanol como agente de sacrificio.

Ensayo	Hidrógeno (mmoles acumulados/g TiO <sub>2</sub> )
10% Metanol	31,9
20% Metanol	39,31
30% Metanol	48,04
40% Metanol	47,01
50% Metanol	51,83

Se obtiene prácticamente la misma cantidad de hidrógeno para el 30% y el 40% de metanol, siendo, para el 50% de metanol, una diferencia con respecto al 30% y el 40% mucho menor que entre el 10% y el 20%, por tanto, no sería rentable utilizar grandes cantidades de metanol cuando las diferencias de producción acumulada de hidrógeno son pequeñas.

#### 5.1.1.1 Reproducibilidad

Para comprobar que dichos resultados son fiables, se han hecho ensayos de reproducibilidad, para ello, se muestra como ejemplo, el ensayo de reproducibilidad con un 10% de metanol, tal y como se observa en la gráfica presentada a continuación:



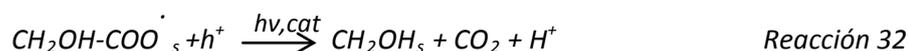
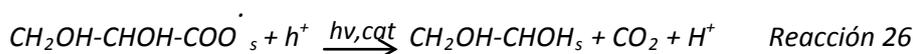
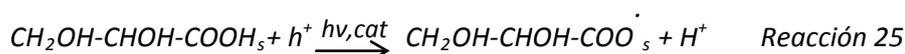
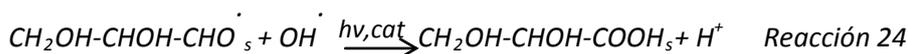
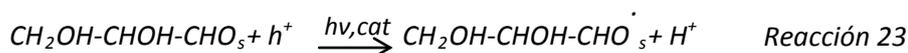
Gráfica 8. Reproducibilidad con 10% Metanol realizadas el 25-11-09 (1) y el 16-2-10 (2).

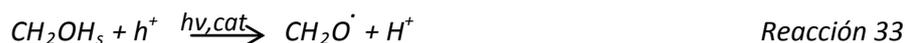
Los resultados obtenidos para ambos ensayos son muy similares. Se obtiene prácticamente la misma producción en cada intervalo de tiempo y de esta forma se pueden considerar reproducibles los resultados obtenidos para el metanol como agente de sacrificio.

Por otro lado, cabe mencionar que en los ensayos en los que se utiliza metanol como agente de sacrificio, se está produciendo hidrógeno como consecuencia de la descomposición del agua pero también como consecuencia de la descomposición del metanol. Por tanto, observando la baja producción de oxígeno, se puede concluir que sí se está produciendo la descomposición fotocatalítica del agua cuando se utiliza metanol como agente de sacrificio pero parte de ese hidrógeno producido proviene de la descomposición del metanol que consume oxígeno en el proceso.

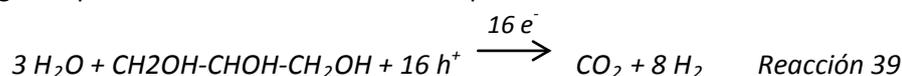
### 5.1.2 GLICERINA

La glicerina, es el siguiente compuesto estudiado como agente de sacrificio. Cuando la glicerina entra en contacto con el agua, al igual que ocurría con el metanol, tiene un mecanismo de descomposición que puede dar lugar a muchos subproductos. Un posible mecanismo es el propuesto a continuación:

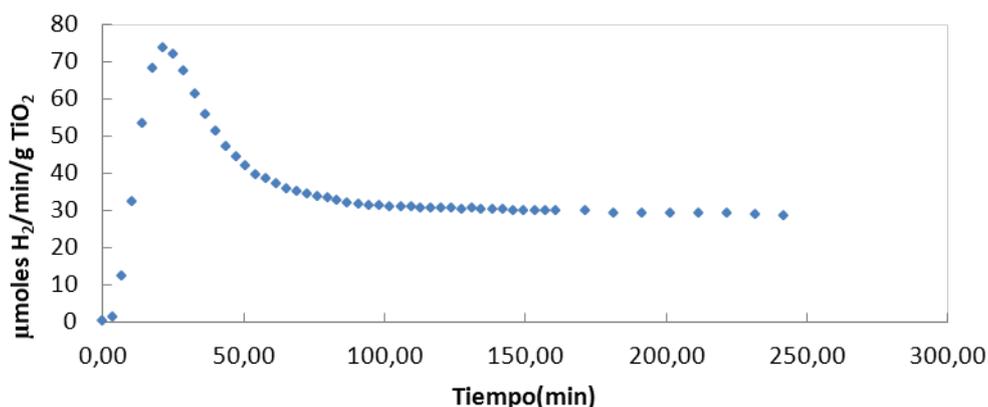




La reacción global para este mecanismo de descomposición sería:



Los resultados obtenidos para la glicerina como agente de sacrificio presentan una tendencia muy clara en todos los ensayos. De los ensayos realizados, se van a mostrar los resultados obtenidos para el ensayo en el que se ha utilizado un 0,5 % de glicerina. Se ha elegido este ensayo porque, para el caso de la glicerina, la tendencia en todos los ensayos es muy similar, así como también, la producción de hidrógeno, por tanto, una menor cantidad de agente de sacrificio hará el proceso más económico. Se muestran a continuación los resultados obtenidos para dicho ensayo:

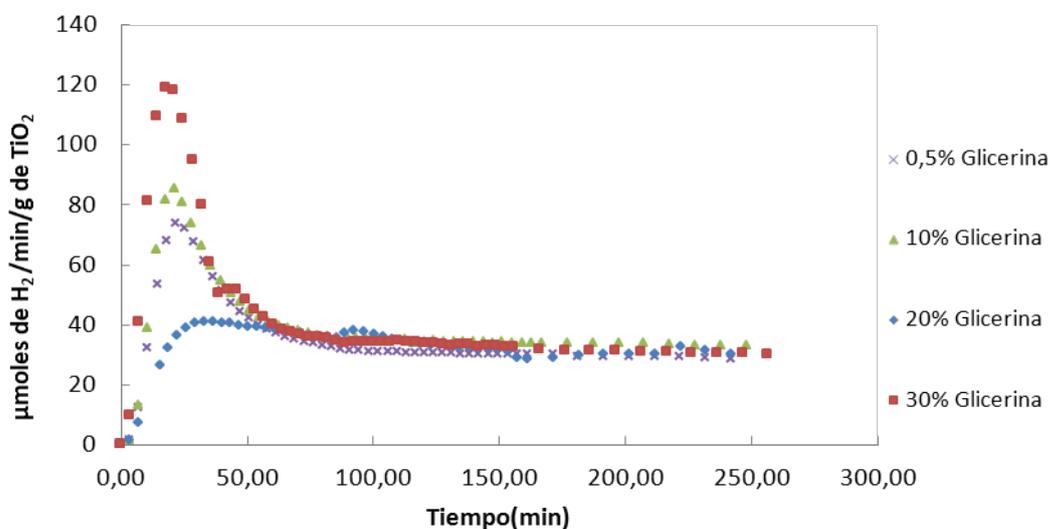


Gráfica 9. Velocidad de producción de hidrógeno con 0,5 % de glicerina como agente de sacrificio.

Los resultados obtenidos muestran que la glicerina como agente de sacrificio presenta una alta actividad durante los 50 primeros minutos que puede ser como consecuencia de la activación del catalizador en contacto con la lámpara ultravioleta pero, transcurridos estos 50

primeros minutos, la velocidad de producción de hidrógeno comienza a disminuir hasta llegar prácticamente al estado estacionario. Esta tendencia se observa en todos los ensayos realizados con glicerina. Inicialmente, una de las razones por las que se escogió glicerina como agente de sacrificio es que, de manera similar al metanol, por la presencia de grupos – OH, presentaría una gran actividad. Una posible explicación a la tendencia observada puede ser la accesibilidad a la partícula de catalizador, al inicio de la reacción las moléculas de agua y glicerina se desplazan a la superficie del catalizador y comienza la descomposición de forma rápida. Sin embargo, cuando las moléculas de gran tamaño se quedan adsorbidas en la superficie se impediría la accesibilidad de otras moléculas de H<sub>2</sub>O y glicerina. Otro factor a tener en cuenta, es que la molécula de glicerina da lugar a muchos compuestos intermedios que podrían estar bloqueando la partícula del semiconductor quedando adsorbidos en la superficie e impidiendo la evolución del sistema.

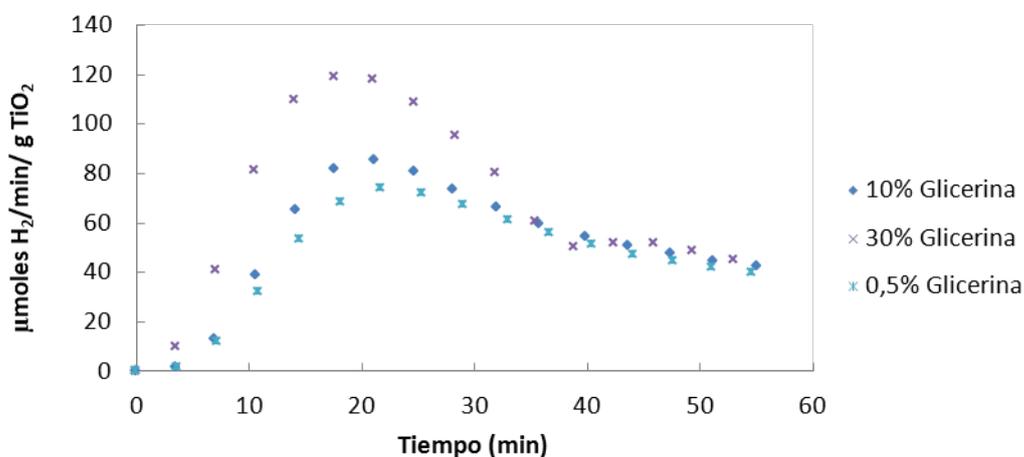
Se muestran a continuación los resultados obtenidos para los ensayos realizados con glicerina donde se puede ver de forma clara la tendencia que muestra la glicerina y la poca diferencia que existe entre los porcentajes de glicerina utilizados.



Gráfica 10. Comparación de la velocidad de producción de hidrógeno utilizando glicerina como agente de sacrificio.

Las diferencias son muy pequeñas al variar el porcentaje de glicerina, solamente se muestran diferencias en los 50 primeros minutos, pasado este tiempo, todos los ensayos desembocan en una velocidad de producción de hidrógeno muy parecida. Es por eso que compensa elegir una cantidad pequeña de glicerina puesto que, la velocidad de producción es similar y el consumo de glicerina sería mucho menor. Para ver las diferencias entre las distintas

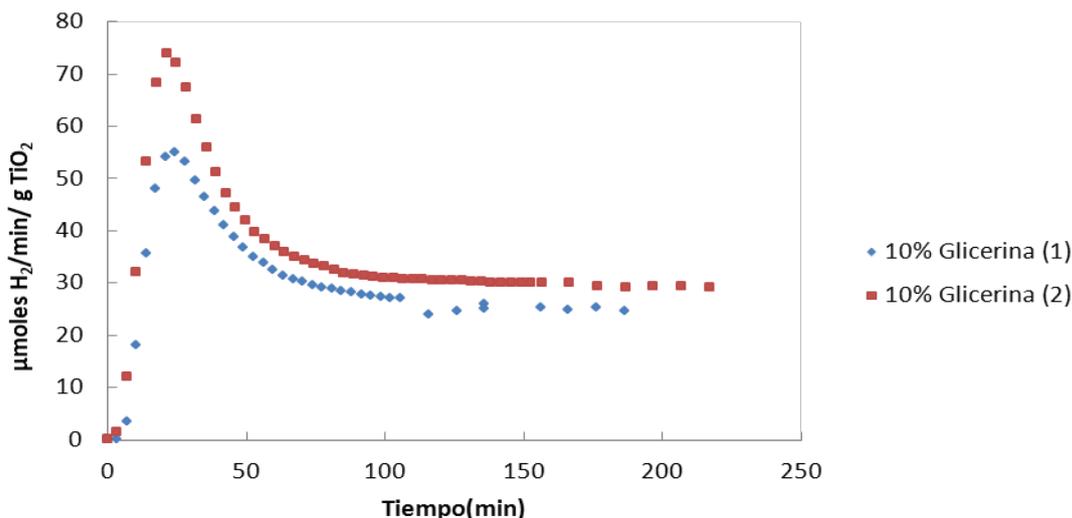
cantidades de una forma más clara, se van a considerar únicamente los 50 primeros minutos de cada reacción:



Gráfica 11. Comparación de la velocidad de producción de hidrógeno utilizando glicerina como agente de sacrificio para los 50 primeros minutos de cada ensayo.

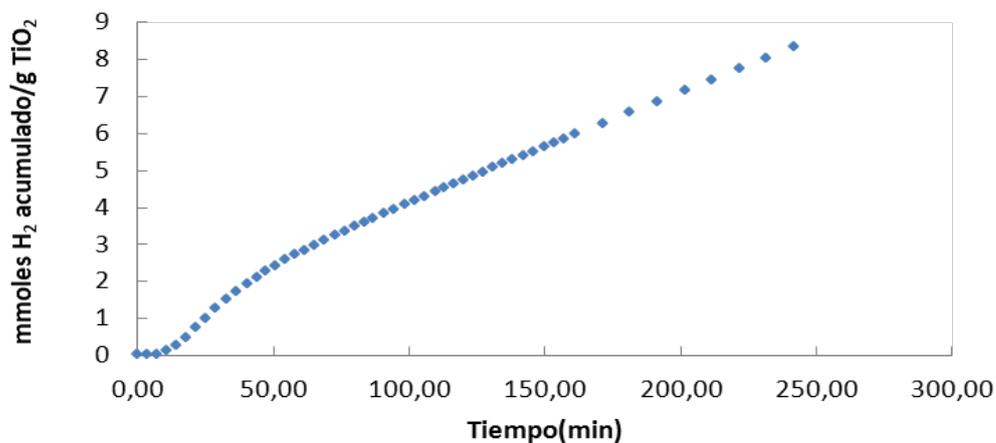
En la gráfica 11 si se ven claramente las diferencias entre los porcentajes de glicerina, siendo el ensayo de 30% de glicerina con el que se obtienen mejores resultados. Sin embargo, para el resto de porcentajes, la variación es mínima, por tanto, se sigue manteniendo que, la cantidad de glicerina óptima sería un 0,5% de glicerina.

Se han llevado a cabo varios ensayos utilizando un 10% de glicerina para entender mejor la tendencia inicial de la glicerina. También se han realizado con el fin de saber si los resultados obtenidos para esos minutos iniciales donde la velocidad de producción de hidrógeno es mucho mayor podrían deberse bien a la activación de la lámpara con mayor energía al principio o bien que la acumulación inicial de aire en el reactor influya en la bajada drástica de la actividad. Los ensayos consistieron en considerar, en uno de ellos, una hora previa de oscuridad con la reacción puesta en marcha para eliminar el aire presente en la disolución de reacción; y en el otro, se ha encendido la lámpara dentro del reactor, para poder observar si se pierde actividad o de qué manera puede influir el encender la lámpara fuera del reactor. Sin embargo, se observa que la velocidad de producción de hidrógeno sigue siendo la misma y que dichos factores no influyen en esa tendencia inicial que muestran los ensayos con glicerina (gráfica 12).



Gráfica 12. Velocidad de producción de hidrógeno con un 10% de glicerina como agente de sacrificio: (1) lámpara encendida dentro del reactor y (2) una hora previa de oscuridad.

En cuanto a la cantidad de hidrógeno acumulada, se muestran los resultados obtenidos en la siguiente grafica para 0,5 % de glicerina:



Gráfica 13. Producción acumulada de hidrógeno para 0,5 % de glicerina.

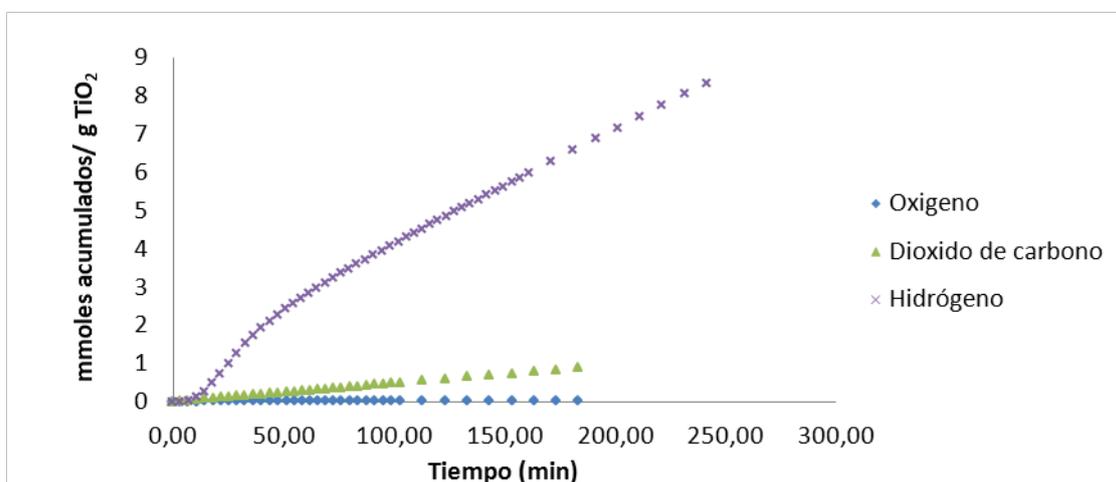
La producción acumulada de hidrógeno para el ensayo de 0,5 % de glicerina, tal y como se observa en la gráfica 13, es de 8,35 mmoles de hidrógeno acumulados/ g de catalizador en 4 horas de ensayo. Se muestran a continuación los valores obtenidos para el resto de los ensayos realizados con glicerina:

Tabla 5. Producción acumulada de hidrógeno para los ensayos con glicerina como agente de sacrificio. Siendo (1) con la lámpara encendida dentro del reactor y (2) con una hora previa de oscuridad.

Ensayo	Hidrógeno (mmoles acumulados/g TiO <sub>2</sub> )
0,5 % Glicerina	8,33
10% Glicerina	9,57
10% Glicerina (1)	8,35
10% Glicerina (2)	7,30
30% Glicerina	10,04

Según los datos de la tabla 5, la producción acumulada aumenta con la cantidad de glicerina. Sin embargo, las diferencias de hidrógeno acumulado, son mínimas, por eso se considera más rentable utilizar una pequeña cantidad de glicerina.

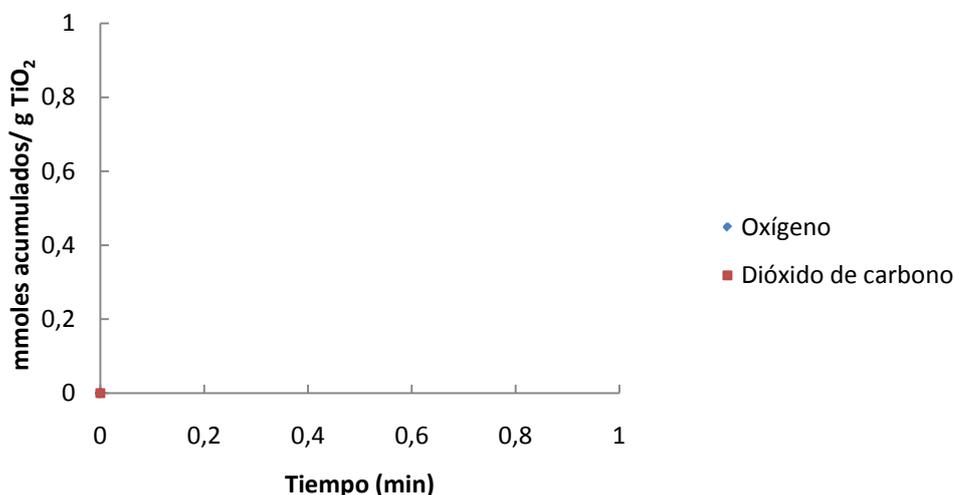
Cabe mencionar también como ha sido la tendencia del resto de los gases detectados en la disolución de reacción. Se han obtenido resultados, además de para el hidrógeno, para el oxígeno y dióxido de carbono. De esta forma, en la gráfica que se muestra a continuación, a modo ilustrativo utilizando un 0,5 % de glicerina, se observa la producción acumulada de todos los gases a lo largo de todo el ensayo:



Gráfica 14. Producción acumulada de los gases presentes en la descomposición fotocatalítica de agua utilizando 0,5 % de glicerina como agente de sacrificio.

La producción acumulada de hidrógeno es mucho mayor que el resto de los gases producidos, se observa que la acumulación de oxígeno, se mantiene constante después de la primera media hora de reacción, esto puede ser como consecuencia, como bien se ha mencionado anteriormente, a que el oxígeno inicial puede ser debido a la presencia de aire en

la mezcla de reacción inicial. El dióxido de carbono si aumenta a lo largo de todo el ensayo, lo que quiere decir que, en ausencia de aire, se sigue produciendo dióxido de carbono que puede deberse a la descomposición de glicerina. A continuación, se muestran los resultados una vez eliminado el aire presente en la mezcla inicial:

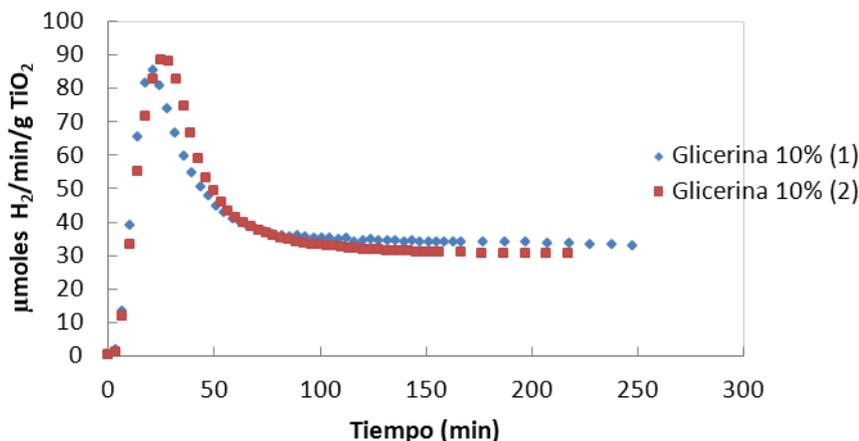


Gráfica 15. Producción acumulada de oxígeno y dióxido de carbono en la reacción de descomposición de agua con 0,5 % de glicerina como agente de sacrificio.

Los resultados obtenidos en la gráfica 15 nos muestran que una vez que ha desaparecido el aire presente inicialmente en la mezcla de reacción todo el oxígeno presente es como consecuencia de la descomposición fotocatalítica del agua. Sin embargo, la producción de oxígeno, respecto a la del hidrógeno, no es estequiométrica.

#### 5.1.2.1 Reproducibilidad

Por otro lado, se ha comprobado si los resultados obtenidos son reproducibles, por ello, se muestran a continuación los resultados obtenidos en dos ensayos en los que se ha utilizado la misma cantidad de glicerina (10%):

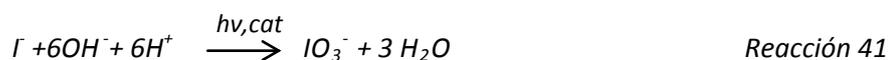
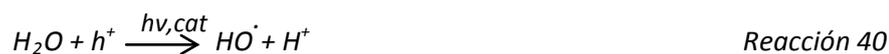


Gráfica 16. Ensayo de reproducibilidad de la reacción de producción de hidrógeno utilizando un 10% de glicerina como agente de sacrificio: (1) el ensayo realizado el 20-12-09 y (2) el ensayo realizado encendiendo la lámpara en el reactor el 24-02-10.

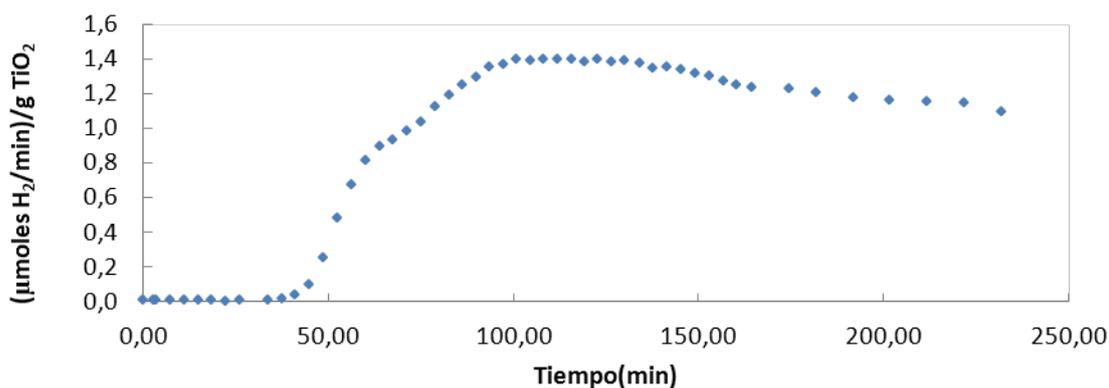
Los resultados obtenidos en los ensayos que se muestran en la gráfica 16 son similares, de esta forma, se puede concluir que los resultados si son reproducibles cuando se utiliza glicerina como agente de sacrificio. Aunque se observa una pequeña variación, muestran la misma tendencia y las diferencias son despreciables.

### 5.1.3 PAR IODURO/IODATO

El  $I^-/IO_3^-$  es el tercer compuesto estudiado como agente de sacrificio. Al tratarse de un compuesto inorgánico, su descomposición no va a producir dióxido de carbono, a diferencia de los otros dos agentes de sacrificio considerados, y esto supone una ventaja respecto al metanol y la glicerina. Además, el mecanismo que sigue el par  $I^-/IO_3^-$  es cíclico oxidándose y reduciéndose de forma continua de manera que no se consume el agente de sacrificio, siendo esta otra ventaja sobre los otros agentes de sacrificio estudiados. Las reacciones presentes en el mecanismo de par  $I^-/IO_3^-$  son las que se muestran a continuación a pH básico:

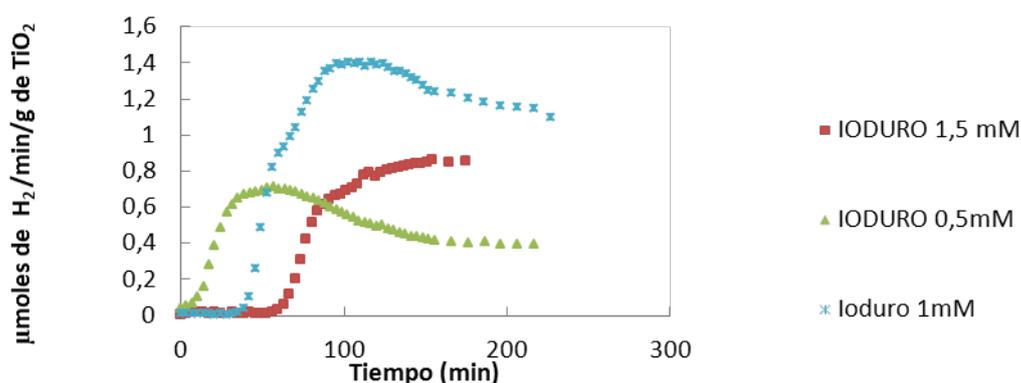


Los resultados obtenidos para una concentración 1mM de Ioduro, que es, según investigaciones anteriores [13, 14], la concentración a la que se obtienen mejores resultados en cuanto a producción de hidrogeno se muestran a continuación. Se observa en este estudio que es para la concentración de ioduro para la cual se obtiene mayor velocidad de producción de hidrógeno.



Gráfica 17. Velocidad de producción de hidrógeno mediante descomposición fotocatalítica de agua utilizando Ioduro 1mM como agente de sacrificio.

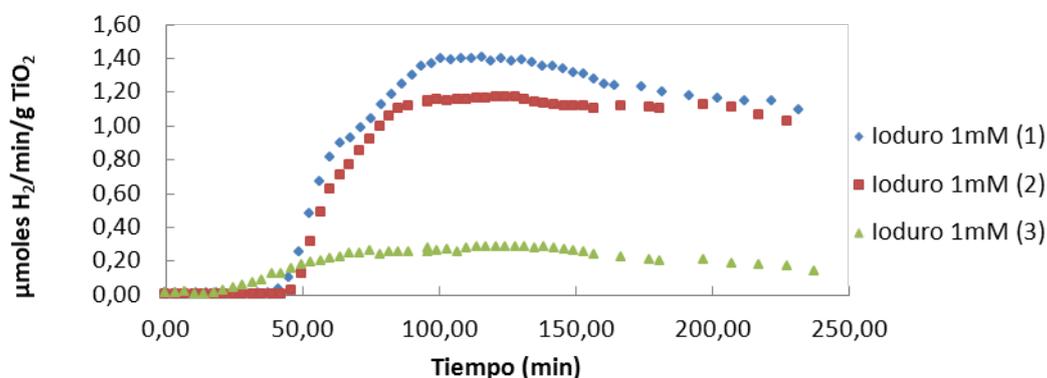
Tanto en este como en el resto de los ensayos realizados se observa la tendencia presente en la gráfica 17. Durante los primeros 50 minutos de reacción no se produce hidrógeno, esto puede ser debido a que el agente de sacrificio requiere ese periodo de tiempo para su activación. A partir de esa activación, la velocidad de producción de hidrógeno aumenta considerablemente hasta llegar a un estado prácticamente estacionario con cierta tendencia descendente. Se muestra esta tendencia en la siguiente gráfica en la que aparecen representados todos los ensayos realizados con este agente de sacrificio:



Gráfica 18. Comparación de la velocidad de producción de hidrógeno de los ensayos realizados con el agente de sacrificio Ioduro/Iodato.

Tal y como se ha mencionado anteriormente, con una concentración de 1mM de Ioduro es con la que se obtiene mayor velocidad de producción de hidrógeno, siendo para 1,5 mM de Ioduro para el que se obtienen peores resultados.

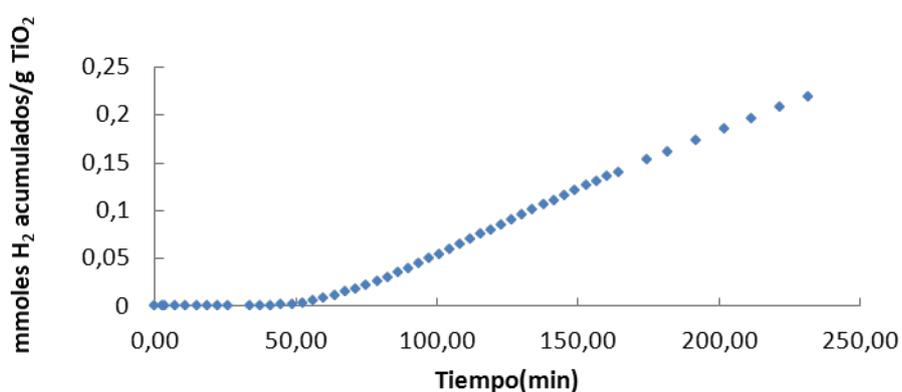
Según los resultados obtenidos, la velocidad de producción de hidrógeno es más baja de lo esperado. Una posible razón es que para este agente de sacrificio, el porcentaje de platino considerado no sea el óptimo, por ello, se ha realizado un ensayo variando la cantidad de platino utilizado de 0,5% a 0,75% en peso respecto del  $\text{TiO}_2$ . Por otro lado, otra posibilidad es que el platino incorporado no se esté fotodepositando debido a que el medio de reacción con este agente de sacrificio no sea el adecuado, por tanto, se ha llevado a cabo un segundo ensayo en el que se ha realizado la impregnación de  $\text{TiO}_2$  con platino y se ha calcinado a  $250^\circ\text{C}$ . Los resultados obtenidos para ambos ensayos se muestran a continuación:



Gráfica 19. Velocidad de producción de hidrógeno mediante descomposición fotocatalítica de agua con Ioduro como agente de sacrificio. Siendo Ioduro 1mM (1) in situ 0,5% de Pt (2) in situ 0,75% de Pt y (3) material fotodepositado calcinado a  $250^\circ\text{C}$ .

De los resultados obtenidos, se observa que las condiciones escogidas inicialmente son con las que se obtiene mayor producción de hidrógeno. Para el ensayo en el que se ha utilizado 0,75 % en peso de Pt, los resultados son muy próximos al realizado con un 0,5% en peso, sin embargo, para el ensayo calcinado a 250°C, los resultados son muy bajos.

Por otro lado, cabe destacar los resultados obtenidos en cuanto a hidrógeno acumulado se refiere, se van a mostrar a continuación los resultados para el ensayo realizado con la concentración de 1mM del agente de sacrificio:



Gráfica 20. Producción acumulada de hidrógeno en el ensayo realizado con 1mM de Ioduro.

Se observa claramente de nuevo como durante los 50 primeros minutos la producción acumulada de hidrógeno es nula debido a que el agente de sacrificio todavía no está activado. El hidrógeno acumulado en este caso es de 0,219 mmoles de H<sub>2</sub>/ g de fotocatalizador. Es un resultado muy bajo comparado con los otros agentes de sacrificio estudiados.

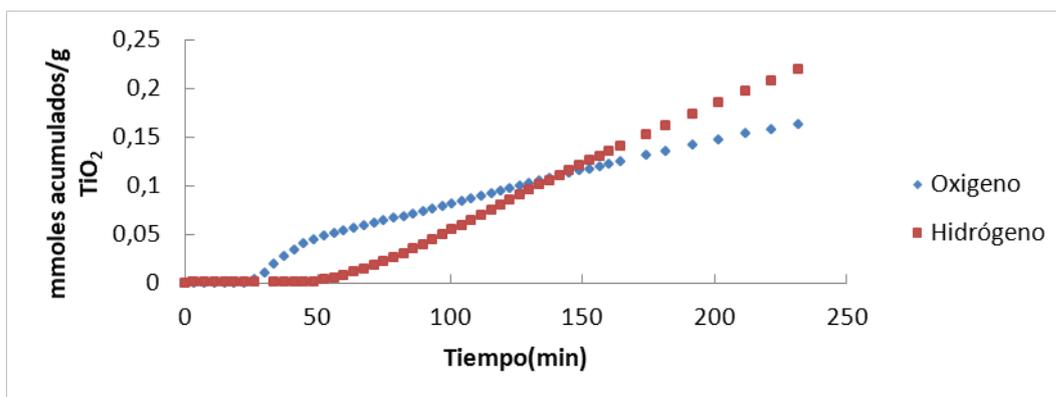
Los resultados de producción de hidrógeno acumulado obtenidos para el resto de los ensayos se presentan en la siguiente tabla:

Tabla 6. Producción acumulada de hidrógeno por descomposición fotocatalítica de agua utilizando Ioduro/Iodato como agente de sacrificio.

Ensayo	Hidrógeno ( $\mu$ moles acumulados/g TiO <sub>2</sub> )
0,5mM Ioduro	104
1mM Ioduro	219
1,5mM Ioduro	78
1mM Ioduro impregnado previamente	46
1mM Ioduro/0,75 Pt	189

Tal y como se ha explicado para la velocidad de producción de hidrógeno en cada momento, en la tabla 6 se observa de la misma forma como la cantidad de hidrógeno acumulado es mayor para una concentración de 1mM de Ioduro.

En cuanto al resto de gases presentes en el medio de reacción, a continuación se representan todos los gases detectados para el ejemplo de Ioduro 1mM:



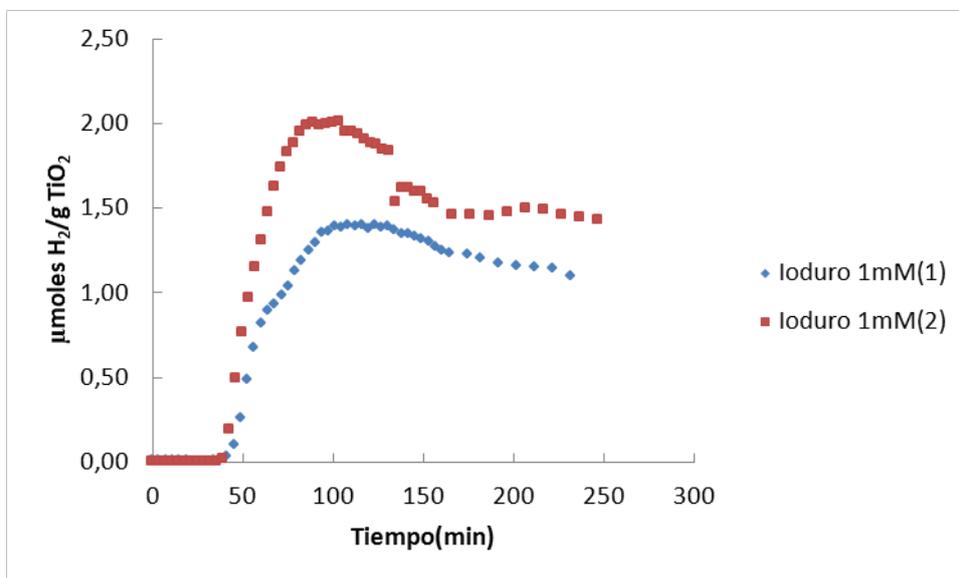
Gráfica 21. Producción acumulada de los distintos gases producidos en el ensayo de 1mM de Ioduro.

Los resultados obtenidos muestran que no se está produciendo dióxido de carbono, a diferencia de los otros agentes de sacrificio estudiados, sin embargo, en comparación, se está produciendo muy poco hidrógeno.

Los resultados presentados muestran como la producción acumulada de hidrógeno es menor de lo esperado al contrario de lo que ocurre con el oxígeno, contrastando con los otros agentes de sacrificio estudiados. El agente de sacrificio utilizado actúa atrapando los huecos evitando que se produzca oxígeno y, de esta forma, impidiendo la recombinación del hidrógeno con el oxígeno. En la gráfica 21 se observa más oxígeno del esperado durante los primeros 50 minutos de reacción, esto indicaría que el agente de sacrificio no está actuando lo que implica que no está activado, sin embargo, transcurrido este tiempo, se empieza a producir hidrógeno y disminuye el oxígeno indicando, de este modo, que se ha activado el agente de sacrificio. Otro factor a considerar en cuanto a la baja producción de hidrógeno es que, al activarse el agente de sacrificio aparece en el medio la forma oxidada  $\text{IO}_3^-$ , que siguiendo el ciclo tenderá a reducirse para volver a dar  $\text{I}^-$  por lo que competirá con la reducción del protón, disminuyendo así la producción de  $\text{H}_2$ .

### 5.1.3.1 Reproducibilidad

En cuanto a la reproducibilidad de los ensayos, se muestran a continuación los resultados obtenidos:

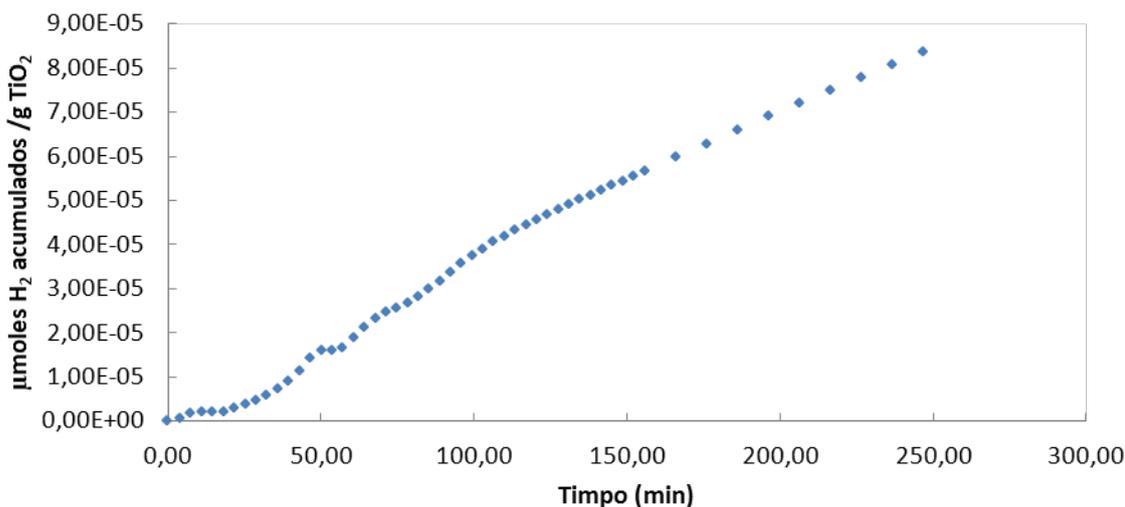


Gráfica 22. Ensayos de reproducibilidad de la reacción de descomposición fotocatalítica de agua utilizando ioduro 1mM como agente de sacrificio. Siendo (1) el ensayo realizado el 4-12-09 y (2) el ensayo realizado el 16-03-10.

Se observa que, aunque la tendencia es la misma, los ensayos no son reproducibles y, por tanto, esto explicaría la sospecha de que el platino no se está fotodepositando completamente. También, otro de los factores a tener en cuenta es la competición que existe entre el ioduro y el protón en la fotorreducción.

## 5.2 ENSAYO SIN AGENTE DE SACRIFICIO

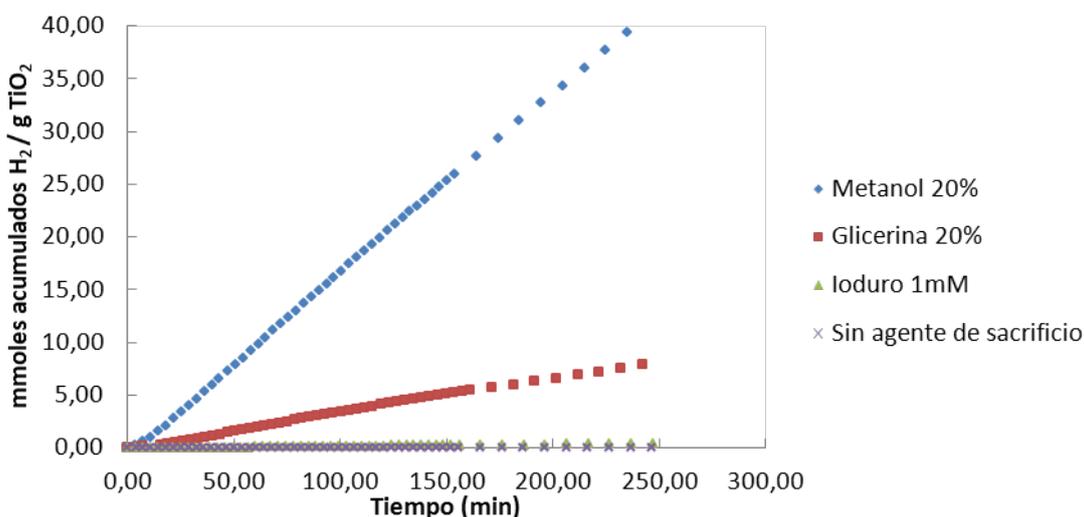
Se ha realizado un ensayo en el que no se ha utilizado agente de sacrificio y, de esta forma, poder observar de qué forma influye cada agente de sacrificio. A continuación se presenta la producción acumulada de hidrógeno cuando la descomposición fotocatalítica de agua se realiza sin agente de sacrificio:



Gráfica 21. Cantidad de hidrógeno acumulado mediante descomposición fotocatalítica de agua sin agente de sacrificio.

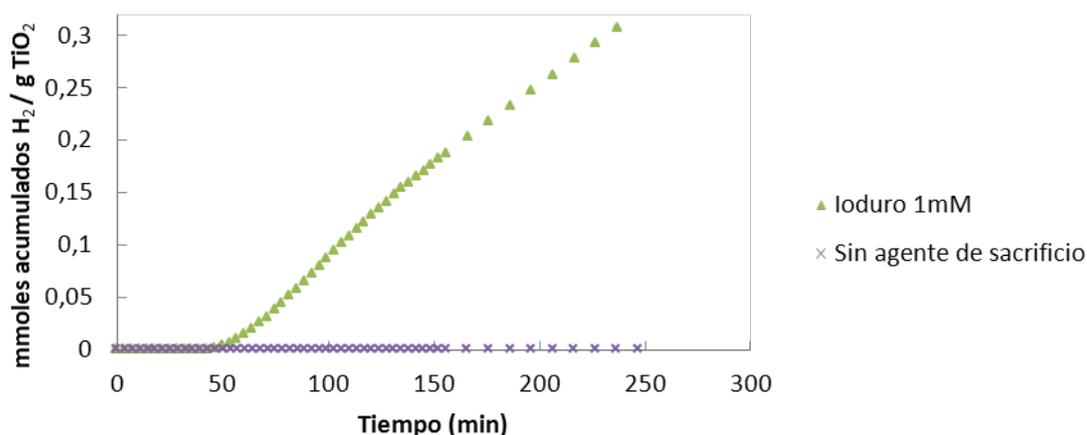
La eficiencia de la reacción de descomposición fotocatalítica de hidrógeno sin agente de sacrificio es muy baja, ya que, al cabo de 4 horas, la producción acumulada de hidrógeno es de  $8,33 \text{ E-}5 \text{ } \mu\text{moles H}_2 \text{ acumulados/ g catalizador}$ .

Si se compara ahora con los agentes de sacrificio utilizados en este proyecto, los resultados obtenidos son los siguientes:



Gráfica 22. Cantidad de hidrógeno acumulado por descomposición fotocatalítica de agua.

De esta forma, queda claro el beneficio tanto del metanol como de la glicerina como agentes de sacrificio. Sin embargo, el ioduro muestra resultados muy bajos, para poder observar más claramente sus beneficios, se muestra la siguiente gráfica:



Gráfica 23. Comparación del hidrógeno acumulado en la descomposición fotocatalítica de agua utilizando ioduro como agente de sacrificio y sin agente de sacrificio.

Aunque comparándolo con los otros agentes de sacrificio su beneficio resulta muy bajo, en la gráfica 23 se puede ver que si aumenta la producción acumulada de hidrógeno y, por tanto, actúa como agente de sacrificio.

De forma general, se puede concluir que el mejor agente de sacrificio de los tres estudiados es el metanol, por lo tanto, se va a estudiar más en profundidad. Para ello se han realizado una serie de análisis para determinar qué cantidad del hidrógeno producido proviene de la descomposición fotocatalítica del agua y qué cantidad proviene de la descomposición del metanol a lo largo del ensayo. Dichos análisis se han centrado en determinar los intermedios de la reacción de descomposición del metanol. Del mecanismo de descomposición propuesto, se deduce que los intermedios de reacción son tanto el ácido fórmico como el formaldehído que, unido al dióxido de carbono, producto resultante de la descomposición de metanol, son los tres compuestos que han sido sometidos a estudio.

### 5.3 DETERMINACIÓN DE LOS INTERMEDIOS DE REACCIÓN DEL METANOL

Dependiendo del compuesto a analizar, se ha sometido la muestra a distintos análisis.

#### 5.3.1 **DETERMINACIÓN DE DIÓXIDO DE CARBONO**

En cuanto al dióxido de carbono, ya ha sido determinado junto con la producción de hidrógeno dado que es detectado directamente como uno de los gases resultantes de la mezcla de reacción por el micro-GC. Por el mecanismo de descomposición del metanol

anteriormente descrito se deduce que, por cada mol de  $\text{CO}_2$  producido, se producen 3 moles de  $\text{H}_2$ . En la siguiente tabla, se muestran los resultados obtenidos para el metanol tanto al 10% como al 50%:

Tabla 7. Producción acumulada de dióxido de carbono y su equivalente en hidrógeno.

Ensayo	mmoles $\text{CO}_2$	mmoles $\text{H}_2$
<b>Metanol 10%</b>	2,43	7,29
<b>Metanol 50%</b>	2,6	7,8

En cuanto a la cuantificación de ácido fórmico y formaldehído, se han determinado también para el mayor y el menor porcentaje de metanol utilizado, es decir, en los ensayos del 10% y el 50% de metanol.

### 5.3.2 DETERMINACIÓN DE ÁCIDO FÓRMICO:

Para la determinación de ácido fórmico se ha llevado a cabo un análisis mediante cromatografía iónica (véase apartado 4.4.ii). Para el análisis de muestras, es necesario realizar un calibrado previo con disoluciones de concentración conocida. Por tanto, se ha realizado una recta de calibrado a partir de la cual se ha procedido a la cuantificación de la concentración de ácido fórmico presente en cada una de dichas muestras. Una vez obtenidos los mmoles de ácido fórmico presentes, se procede al cálculo de los mmoles de hidrógeno a los que daría lugar, para ello, se recurre al mecanismo de descomposición del metanol donde se observa que, por cada mol de ácido fórmico, se forman dos moles de hidrógeno.

A continuación, en la tabla 8 se muestran los resultados obtenidos para cada uno de los ensayos que han sido sometidos a este análisis.

Tabla 8. Resultados obtenidos en el cromatógrafo iónico referidos a ácido fórmico.

Ensayo	ppm	mmoles ácido fórmico	mmoles hidrógeno correspondientes
<b>Metanol 10%</b>	5,999	0,13	0,26
<b>Metanol 50%</b>	13,719	0,298	0,596

Como se puede observar, en comparación con la producción acumulada de hidrógeno, el aporte del ácido fórmico es muy bajo. Se observa como aumenta en relación al porcentaje de metanol utilizado.

### 5.3.3 DETERMINACIÓN DE FORMALDEHIDO:

En cuanto a la determinación de formaldehído, el análisis se realiza mediante cromatografía HPLC (*véase apartado 4.4.iii*) para determinar la cantidad de formaldehído presente en las muestras de metanol tanto al 10 como al 50% de la disolución de reacción al finalizar el ensayo. Previamente al análisis de las muestras propiamente dichas, se debe realizar un calibrado tal y como se ha explicado anteriormente.

Una vez realizado el calibrado, se obtiene la siguiente recta de calibrado a partir de la cual se procede al análisis de las muestras de reacción. Al igual que para el ácido fórmico, a partir de la señal obtenida, se identifican las concentraciones reales y, a partir de la concentración real de cada muestra, se identifica la cantidad de hidrógeno que se produciría sabiendo que, por cada mol de formaldehído se produce un mol de hidrógeno. A continuación, se muestran todos los resultados obtenidos:

Tabla 9. Resultados obtenidos por cromatografía HPLC para el formaldehído.

Ensayo	mg/mL	mmoles formaldehído	mmoles de hidrógeno
Metanol 10%	0,014	0,42	0,42
Metanol 50%	0,0133	0,4	0,4

Los resultados obtenidos para el caso del formaldehído, aunque son mayores que para el ácido fórmico, también presentan valores muy bajos. En este caso, no hay diferencia entre metanol al 10% y al 50%, esto es debido a que es la primera etapa de descomposición del metanol y las conversiones son mayores.

### 5.3.4 CANTIDAD DE HIDRÓGENO TOTAL PRODUCIDA POR DESCOMPOSICIÓN DEL METANOL

Por tanto, para concluir, se van a mostrar los mmoles de hidrógeno que resultan como consecuencia de la descomposición del metanol:

Tabla 10. Cantidad de hidrógeno producida por la descomposición del metanol

Ensayo	mmoles H <sub>2</sub> producidos
Metanol 10%	7,97
Metanol 50%	8,796

Si en el ensayo en el que se empleó un 10% de metanol, se han producido 32,40 mmoles de  $H_2$  y 7,97 proceden de la descomposición del metanol, significa que el 24,6% del hidrógeno producido en este ensayo procede de la descomposición directa del metanol. En el caso del ensayo con 50% de metanol, se han producido 51,83 mmoles de  $H_2$ , de los cuales, 8,796 proceden de la descomposición de metanol, por tanto, el 16,9% del hidrógeno producido procede de la descomposición del metanol. A partir de los resultados, se obtiene que la mayoría del hidrógeno producido proviene de la descomposición fotocatalítica del agua y no del metanol.

Por tanto dado que el porcentaje de hidrógeno producido por la descomposición de metanol es mucho más bajo que el que proviene de la descomposición fotocatalítica del agua, se considera que el metanol está actuando bien en su papel de agente de sacrificio.

Sin embargo, hay que tener en cuenta que a lo largo de todo este proceso de cuantificación del hidrógeno que no proviene de la descomposición fotocatalítica del agua, se producen una serie de errores como son:

- En el mecanismo de descomposición del metanol solo se han tenido en cuenta estos compuestos, sin embargo, se podrían estar produciendo otros compuestos por reacciones secundarias entre los intermedios formados que no se han considerado al realizar el análisis.
- En cuanto al formaldehído, para su determinación se requiere un proceso de muchas etapas a lo largo de las cuales se ha podido ir perdiendo exactitud en el análisis.
- En la superficie del catalizador han podido quedar adsorbidos compuestos que no ha sido posible determinar. Se trató de medir la cantidad de compuestos orgánicos mediante análisis elemental del material filtrado después de la reacción y mediante análisis IR de su superficie. Estos análisis no mostraron una cantidad cuantificable y se descartaron.
- Se ha de tener en cuenta que toda la instalación experimental cuenta con una serie de filtros, para la retención de agua antes de la entrada al cromatógrafo. Estos filtros podrían estar reteniendo algunos de estos compuestos.
- Se ha considerado que todo el dióxido de carbono que se ha producido proviene de la descomposición fotocatalítica del metanol siguiendo el mecanismo propuesto, sin tener en cuenta que parte de este dióxido de carbono podría venir de la oxidación directa del

metanol con el oxígeno del aire presente en el medio de reacción inicialmente o con el oxígeno procedente de la reacción de descomposición del agua.

Otro factor a considerar es que, a la hora de cuantificar los intermedios de reacción, se ha tenido en cuenta la posible evaporación de ácido fórmico y formaldehído durante los ensayos. Para ello, se han realizado una serie de ensayos con cada uno de los intermedios considerados procediendo de igual forma para ambos. Se ha puesto en marcha la reacción, durante cuatro horas, con la lámpara apagada considerando cierto volumen de metanol con agua y una cantidad conocida del intermedio. La cantidad de ácido fórmico y formaldehído al inicio y al final en cada uno de los ensayos ha permanecido constante, lo que está indicando que no se pierden por evaporación durante la reacción.

#### 5.4 PLATINO INCORPORADO

Otro de los factores que se han tenido en cuenta es cuanto, del platino total empleado, se ha incorporado a la superficie del fotocatalizador. Para ello, se ha realizado un análisis de todos los agentes de sacrificio mediante la técnica de fluorescencia de rayos X (FRX) (véase apartado 4.4.v). En la *tabla 11* se presentan los resultados para cada una de las muestras analizadas:

**Tabla 11. Porcentaje en peso de platino incorporado al catalizador para los distintos agentes de sacrificio empleados.**

Ensayo	Porcentaje en peso de platino	
	FRX	Teórico
<b>Metanol 10%</b>	0,49	0,5
<b>Metanol 50%</b>	0,51	0,5
<b>Glicerina 10%</b>	0,4	0,5
<b>Ioduro 1 mM</b>	0,2	0,5

Se observa que, para el metanol la incorporación por fotodeposición de platino es, como ya se ha comprobado, efectiva, detectándose un porcentaje real de 0,49% respecto al teórico de 0,5%. Esta puede ser otra de las razones para que la producción de hidrógeno utilizando metanol como agente de sacrificio sea la más efectiva.

En cuanto a la glicerina, la incorporación del metal no resulta tan efectiva, se observa un porcentaje real de 0,4% frente al teórico de 0,5%. Aunque es poco lo que no se ha incorporado, esta podría ser otra razón para la baja producción de hidrógeno.

En el caso del yoduro/yodato, se ha incorporado un porcentaje muy bajo de platino, solamente un 0,2% en peso. Puede ser debido a que el medio de reacción no es el adecuado para la fotodeposición y posterior fotorreducción. Esta podría ser una razón más que justificaría los bajos rendimientos del yoduro/yodato como agente de sacrificio en la reacción de descomposición del agua.





## 6. CONCLUSIONES

La producción de hidrógeno mediante descomposición fotocatalítica de agua es un método de obtención limpio pero con una eficacia todavía muy baja y que requiere muchas mejoras para que la producción sea más económica. El compuesto químico más utilizado como fotocatalizador es el  $\text{TiO}_2$ , que ha sido el utilizado en este proyecto. Una de las mejoras introducidas a este método para aumentar su eficacia es el dopado con un metal, el platino. Lo que se pretende incorporando el Pt a la superficie del fotocatalizador es separar el electrón del hueco consiguiendo evitar que se produzca la recombinación electrón/hueco y, a su vez, la recombinación del hidrógeno que se va produciendo con el oxígeno, por producirse en distintos puntos del catalizador, físicamente separados.

El estudio principal en este proyecto ha sido observar la influencia de distintos agentes de sacrificio en la descomposición fotocatalítica como son el metanol, la glicerina y el par ioduro/iodato. Las conclusiones a las que se han llegado al finalizar el estudio son las siguientes:

1. Mediante la incorporación de agentes de sacrificio, se mejora la separación electrón/hueco fotocatalítica aumentando, por tanto, la producción de hidrógeno.
2. De los tres agentes de sacrificio estudiados, con el que mejores resultados se han obtenido en cuanto a producción de hidrogeno es el metanol. De todos los ensayos realizados con metanol, es para un porcentaje de 20% de metanol para el que se ha determinado el porcentaje optimo teniendo en cuenta la relación entre la cantidad de metanol a utilizar y la producción de hidrogeno, ya que, a mayor porcentaje de metanol, mayor producción de hidrogeno pero también supone más gasto de metanol.
3. En cuanto a la utilización de glicerina como agente de sacrificio, se observa una gran actividad durante los 50 primeros minutos para todos los porcentajes de glicerina con los que se ha investigado, aumentando la producción de hidrogeno al aumentar el porcentaje de hidrógeno. Sin embargo, después de los 50 primeros minutos de reacción, la producción de hidrógeno es estacionaria y similar para todas las cantidades de glicerina utilizadas. Este comportamiento podría ser debido a que al

inicio de la reacción las moléculas de agua y de glicerina se desplazan a la superficie del catalizador y comienza la descomposición rápida, sin embargo, cuando las moléculas de gran tamaño de glicerina se quedan adsorbidas en la superficie, se impide la fotocatalisis. El porcentaje escogido como optimo cuando se utiliza glicerina como agente de sacrificio es 0,5% debido a que las diferencias entre unos y otros porcentajes son mínimas, de esta forma, se reduce el consumo de glicerina.

4. El par ioduro/iodato es el agente de sacrificio con el que peores resultados se han obtenido en cuanto a producción de hidrógeno. Se trata de un compuesto inorgánico, por tanto, a diferencia del metanol y la glicerina, no se obtiene hidrógeno como consecuencia de su descomposición. Además, se trata de un agente de sacrificio que se regenera, por tanto, no es necesaria la adición continua del agente de sacrificio porque no se está consumiendo a lo largo de la reacción. La producción de oxígeno en las reacciones con este compuesto, es menor de lo que se esperaba, esto se debe a que está compitiendo con la reacción de formación de oxígeno. Lo mismo ocurre con la fotorreducción, compiten la molécula de agua y el agente de sacrificio, esta puede ser otra causa de la baja producción de hidrógeno. Ha sido para una concentración 1mM de ioduro para el que se han obtenido los mejores resultados.
5. Otro de los factores que se ha considerado en este proyecto es la incorporación de platino. Tanto en los ensayos con metanol como con glicerina se ha incorporado prácticamente todo el platino utilizado, el 0,5% en peso, sin embargo, en el caso del ioduro, solo se ha incorporado el 0,2% cuando se ha utilizado también un 0,5% en peso. Esta puede ser otra de las razones del bajo rendimiento de los ensayos realizados con ioduro.

## 7.RECOMENDACIONES

## 7. RECOMENDACIONES

Por último, cabe mencionar algunas de las recomendaciones a tener en cuenta para mejorar la producción de hidrógeno utilizando este método:

1. Uno de los factores que se podrían estudiar es el seguimiento de la evolución del hidrógeno y el oxígeno producidos en la reacción por separado utilizando aditivos que solo favorezcan una de las dos reacciones y, de esta forma, poder ver qué ocurre individualmente con cada uno de ellos más en profundidad.
2. Se puede considerar también variar el caudal de argón utilizado a otro mucho mayor y, de esta forma, ver si esto influye a la hora de cuantificar los gases, ya que, aunque el caudal utilizado sea el adecuado para la medida del hidrógeno producido, con este aumento de caudal se podría disminuir la retención del dióxido de carbono o de oxígeno tanto en el catalizador como en disolución y en la instalación arrastrados hacia la entrada del cromatógrafo para su cuantificación.
3. En cuanto al dopaje del fotocatalizador, lo que se ha hecho en este proyecto es incorporar el platino a la superficie del  $\text{TiO}_2$ , esto, como ya se ha dicho, separa el electrón y el hueco, sin embargo, se podrían considerar otras formas de síntesis del  $\text{TiO}_2$  a partir de las cuales se pudiese incorporar el metal a la red. De esta forma, se produciría un desplazamiento de la banda prohibida disminuyendo la energía necesaria para la activación del catalizador y llegar a la región del espectro correspondiente a la luz visible y, por tanto, aumentar la producción de hidrógeno a partir de luz solar.
4. En este proyecto, no se ha tenido en cuenta la procedencia del dióxido de carbono, por tanto, no se ha estudiado que cantidad de dióxido de carbono se produce por la descomposición fotocatalítica del agente de sacrificio orgánico y cual se produce por la oxidación del agente de sacrificio orgánico con el oxígeno formado. Esta sería otra vía de estudio para trabajos posteriores en los que se busque no solo mejorar la producción de hidrógeno sino entender completamente el mecanismo por el que se lleva a cabo la reacción y así poder cerrar el balance de materia, factor que hasta el momento no se ha podido conseguir.





## 8. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

## 8. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] J. A. Botas, J. A. Calles, J. Dufour, G. San Miguel. *“Producción y almacenamiento de hidrógeno”*. **La economía del hidrógeno – Una visión global sobre la revolución energética del siglo XXI 1 (2005)**.
- [2] J. A. Botas, J. A. Calles, J. Dufour, G. San Miguel. *“Aplicaciones convencionales del hidrógeno y pilas de combustible”*. **La economía del hidrógeno 2 (2005)**.
- [3] Huabing Yi, Tianyou Peng, Dingning Ke, Dai Ke, Ling Zan, Chunhua Yan. *“Photocatalytic H<sub>2</sub> production from methanol aqueous solution over titania nanoparticles with mesostructures”*. **International Journal Hydrogen Energy 33 (2008) 672-678**.
- [4] Luís Fernando Garcés Giraldo, Edwin Alejandro Mejía Franco, Jorge Julián Santamaría Arango. *“La fotocatalisis como alternativa para el tratamiento de aguas residuales”*. **Revista Lasallista de Investigación 1, 001 (2004) 83-92**.
- [5] Masaya Matsuoka, Masaaki Kitano, Masato Takeuchi, Koichiro Tsujimaru, Masakazu Anpo, John M. Thomas. *“Photocatalysis for new energy production- Recent advances in photocatalytic water splitting reactions for hydrogen production”*. **Catalysis Today 122 (2007) 51-61**.
- [6] Anna Galin´ska, Jerzy Walendziewski. *“Photocatalytic Water Splitting over Pt-TiO<sub>2</sub> in the presence of Sacrificial Reagents”*. **Energy & Fuels 19 (2005) 1143-1147**.
- [7] Meng Ni, Michael K.H. Leung, Dennis Y.C. Leung, K. Sumathy. *“A review and recent developments in photocatalytic water-splitting using TiO<sub>2</sub> for hydrogen production”*. **Renewable and Sustainable Energy Reviews 11 (2007) 401-425**.
- [8] Roberto J. Candal, Sara A. Bilmes y Miguel A. Blesa. *“Semiconductores con actividad fotocatalítica Eliminación de contaminantes por fotocatalisis heterogénea”*. **Libro colectivo CYTED 10 capítulo 4 (2001)**.
- [9] Patricia Pizarro. *“Desarrollo de materiales basados en TiO<sub>2</sub> mesoestructurados con aplicaciones fotocatalíticas”*. **Tesis (2005)**.
- [10] Laura Salazar Martín, Pablo Gonzalez Beltrán. *“Fotocatálisis solar para descontaminación de aguas”*. **Proyecto fin de master (2008)**.
- [11] Roberto J. Candal, Juan Rodríguez, Gerardo Colón, Silvia Gelover, Elena Vigil Santos, Antonio Jimenez González y Miguel A. Blesa. *“Materiales para fotocatalisis y electrofotocatálisis- Eliminación de contaminantes por fotocatalisis heterogénea”*. **Libro colectivo CYTED 13 capítulo 7 (2001)**.

- [12] Gian Luca Chiarello, Elena Selli, Lucio Forni. "Photocatalytic hydrogen production over flame spray pyrolysis-synthesized  $\text{TiO}_2$  and  $\text{Au/TiO}_2$ ". **Applied Catalysis B: 84 (2008) 332-339.**
- [13] Rye Abe, Kazuhiro Sayama, Kazunari Domen, Hironori Arakawa. "A new type of water splitting system composed of two different  $\text{TiO}_2$  Photocatalysts (anatase, rutile) and an  $\text{IO}_3^-/\text{I}^-$  shuttle redox mediator". **Chemical Physics Letters 344 (2001) 339-344.**
- [14] Koo Lee, Woo Seok Nam, Gui Young Han. "Photocatalytic water-splitting in alkaline solution using redox mediator. 1 Parameter study". **International Journal of Hydrogen Energy 29 (2004) 1343-1347.**
- [15] D. Chatterjee. "Effect of excited state redox properties of dye sensitizers on hydrogen production through photo-splitting of water over  $\text{TiO}_2$  photocatalyst". **Catalysis Communications 11 (2009) 336-339.**
- [16] J. Raskó, T. Kecskés and J.Kiss. "Formaldehyde formation in the interaction of  $\text{HCOOH}$  with Pt supported on  $\text{TiO}_2$ ". **Journal of Catalysis 224 (2009) 261-268.**
- [17] T. Kecskés, J. Raskó and J. Kiss. "FTIR and mass spectrometric studies on the interaction of formaldehyde with  $\text{TiO}_2$  supported Pt and Au catalysts". **Applied Catalysis A. General 273 (2004) 55-62.**
- [18] Hajime Iida and Akira Igarashi. "Characterization of a  $\text{Pt/TiO}_2$  (rutile) catalyst for water gas shift reaction at low-temperature. **Applied Catalysis A: General 298 (2006) 152-160.**
- [19] María Isabel Mejía, Juan Miguel Marín, Olga Marcela Castro, Edison Jurado, Luis Alberto Ríos, Gloria Restrepo. "Incremento de la sensibilidad espectral del  $\text{TiO}_2$  mediante modificación química con  $\text{Fe}^{3+}$  y  $\text{Al}^{3+}$ ". **Scientia et Technica 036 (2007) 25-30.**
- [20] Andreas Paleologou, Haridimos Marakas, Nikolaos P. Xekoukoulotakis, Armando Moya, Yolanda Vergara, Nicolas Kalogerakis, Petros Gikas, Dionissios Mantzavinos. "Disinfection of water and wastewater by  $\text{TiO}_2$  photocatalysis, sonolysis and UV-C irradiation". **Catalysis Today 129 (2007) 136-142.**
- [21] Kazuhiro Sayama, Kazuaki Musaka, Ryu Abe, Hironori Arakawa. "A new photocatalytic water splitting system under visible light irradiation mimicking a Z-scheme mechanism in photosynthesis". **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 148 (2002) 71-77.**
- [22] Huabing Yi, Tianyou Peng, Dingning Ke, Dai Ke, Ling Zan, Chunhua Yan. "Photocatalytic  $\text{H}_2$  production from methanol aqueous solution over titania nanoparticles with mesostructures". **International Journal of Hydrogen Energy 33 (2008) 672-678.**

- [23] Sang Won Bae, Sang Min Ji, Suk Joon Hong, Ji Wook Jang, Jae Sung Lee. “*Photocatalytic overall water splitting with dual-bed system under visible light irradiation*”. **International Journal Hydrogen Energy** **34** (2009) 3243-3249.
- [24] Wenquan Cui, Liangrong Feng, Chenghua Xu, Shaojie Lü, Fali Qiu. “*Hydrogen production by photocatalytic decomposition of methanol gas on Pt/TiO<sub>2</sub> nano-film*”. **Catalysis Communications** **5** (2004) 533-536.
- [25] Marta Irene Litter. “*Remoción de contaminantes metálicos*”. **Editorial CIEMAT** **12** 189-202.
- [26] Guopeng Wu, Tao Chen, Xu Zong, Hongjian Yan, Guijun Ma, Xiuli Wang, Qian Xu, Donge Wang, Zhibin Lei, Can Li. “*Suppressing CO formation by anion adsorption and Pt deposition on TiO<sub>2</sub> in H<sub>2</sub> production from photocatalytic reforming of ethanol*”. **Journal of Catalysis** **253** (2008) 225-227.
- [27] Guopeng Wu, Tao Chen, Weiguang Su, Guohua Zhou, Xu Zong, Zhibin Lei, Can Li. “*H<sub>2</sub> production with ultra-low CO selectivity via photocatalytic reforming of methanol on Au/TiO<sub>2</sub> catalyst*”. **International Journal Hydrogen Energy** **33** (2008) 1243-1251.
- [28] L.S. Yoong, F.K. Chong, Binay K. Dutta. “*Development of copper –doped TiO<sub>2</sub> photocatalyst for hydrogen production under visible light*”. **Energy** **34** (2009) 1652-1661.
- [29] S. Malato Rodríguez y J. Blanco Gálvez. “*Procesos fotocatalíticos para la destrucción de contaminantes orgánicos en el agua*”. **Editorial CIEMAT**
- [20] Erika G. Tuesta y Aberl Gutarra. “*Aplicaciones electrocrómicas y fotocatalíticas del dióxido de titanio*”. **REVCUNI** **8** (2) 2004.
- [31] Y. Z. Yang, C. H. Chang, H. Idriss. “*Photo-catalytic production of hydrogen from ethanol over M/TiO<sub>2</sub> catalysts (M= Pd, Pt or Rh)*”. **Applied Catalysis B: Environmental** **67** (2006) 217-222.
- [32] José Luis Díaz de Tuesta Triviño. “*Producción de hidrógeno por fotocatalisis*”. **Trabajo fin de carrera: ingeniería química** (2009).