



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**“EFECTO DEL FLÚOR Y PLATINO EN LA FOTO-OXIDACIÓN DE
GLICEROL CATALIZADA CON TiO_2 ”**

**TESIS
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERO QUÍMICO**

**PRESENTA:
EDGAR BAUTISTA PICHARDO**

*Asesor Académico:
Dra. Reyna Natividad Rangel*

*Asesor externo:
Dra. Julie Joseane Murcia Mesa*

Fecha: Septiembre 2016





ÍNDICE DE CONTENIDO

Capítulo 1

Resumen.....	(5)
Introducción.....	(6)
Objetivo General.....	(8)
Objetivos Específicos.....	(8)
Hipótesis.....	(9)

Capítulo 2

2. Antecedentes.....	(11)
2.1. Glicerol.....	(11)
2.1.1. Efecto de las impurezas presentes en el glicerol.....	(14)
2.1.2. Proceso de purificación de glicerol.....	(15)
2.1.2.1. Neutralización.....	(15)
2.1.2.2. Remoción de metanol.....	(16)
2.1.2.3. Purificación y Refinamiento.....	(17)
2.1.2.3.1. Destilación al vacío.....	(17)
2.1.2.3.2. Absorción de intercambio iónico.....	(17)
2.1.2.3.3. Absorción usando carbono activado.....	(17)
2.2. Reacciones de reformación de glicerol.....	(18)
2.2.1. Oxidación catalítica de glicerol.....	(19)
2.2.2. Deshidratación catalítica del glicerol.....	(21)
2.2.3. Acetilación Catalítica de Glicerol.....	(23)
2.2.4. Esterificación Catalítica del Glicerol.....	(24)
2.2.5. Reducción Catalítica del Glicerol.....	(25)
2.2.6. Eterificación Catalítica del Glicerol.....	(26)
2.2.7. Amoxidación Catalítica del Glicerol.....	(29)
2.2.8. Reformación catalítica del glicerol.....	(29)
2.3. Fotocatálisis.....	(32)
2.3.1. Oxidación foto-catalítica de glicerol.....	(35)
2.3.2. TiO_2 como catalizador usado en la foto-catálisis.....	(40)

Capítulo 3

3. Metodología.....	(45)
3.1. Síntesis de Catalizadores.....	(45)
3.1.1. Preparación de los fotocatalizadores.....	(45)
3.1.1.1. Síntesis de TiO_2	(45)
3.1.1.2. Transformación del TiO_2 sintetizado.....	(45)
3.1.1.2.1. Fluorización.....	(45)
3.1.1.2.3. Foto-depósito de Pt.....	(45)
3.1.1.3. Caracterización Físico-química.....	(45)
3.2. Sistema de Reacción.....	(46)



3.3. Reacciones de Oxidación Foto-catalítica de Glicerol.....	(47)
3.3.1. Reacción de foto-oxidación de glicerol catalizada con F- TiO_2	(47)
3.3.2. Reacción de foto-oxidación de glicerol catalizada con Pt-F- TiO_2	(47)
3.3.3. Efecto de la presencia de oxígeno en la foto-oxidación de glicerol.....	(47)
3.4. Métodos Analíticos.....	(48)

Capítulo 4

4. Resultados y Discusión de resultados.....	(50)
4.1. Reacciones de Foto-oxidación de Glicerol.....	(50)
4.1.1. Determinación de la concentración de gliceraldehído y dihidroxiacetona de las reacciones de foto-oxidación de glicerol.....	(51)
4.1.2. Reacción de foto-oxidación de glicerol catalizada con F- TiO_2	(52)
4.1.2.1. Efecto de la masa de catalizador en la reacción de foto-oxidación de glicerol catalizada con F- TiO_2	(52)
4.1.2.2. Efecto de la temperatura en la reacción de foto-oxidación de glicerol catalizada con F- TiO_2	(54)
4.1.3. Reacción de foto-oxidación de glicerol catalizada con Pt-F- TiO_2	(55)
4.1.3.1. Efecto de la masa de catalizador en la reacción de foto-oxidación de glicerol catalizada con Pt-F- TiO_2	(55)
4.1.3.2. Efecto de la temperatura en la reacción de foto-oxidación de glicerol catalizada con Pt-F- TiO_2	(58)
4.1.4. Efecto del Pt y el F en la reacción de foto-oxidación de glicerol catalizada con TiO_2	(58)
4.1.5. Monitoreo del grado de mineralización de glicerol.....	(61)
4.1.6. Efecto de la presencia de oxígeno en la reacción de foto-oxidación de glicerol.....	(64)
4.2. Compendio de resultados de las reacciones de foto-oxidación de glicerol.....	(66)
Anexos.....	(70)
Referencias Bibliográficas.....	(78)



Capítulo 1



RESUMEN

El glicerol crudo es un subproducto importante obtenido en la producción del biodiesel generado a partir de distintas materias primas como pueden ser grasas animales y aceites vegetales. Con el fin de extender los usos que se le puedan dar al glicerol, se han realizado estudios en los cuales se llevan a cabo diferentes reacciones con el propósito de transformar al glicerol en productos químicos de alto valor agregado.

El objetivo de este trabajo fue determinar los efectos del dopaje del óxido de titanio (TiO_2) con Flúor (F) y Platino (Pt) sobre la reacción de foto-oxidación de glicerol, orientada principalmente a la obtención de productos como el gliceraldehído o dihidroxiacetona, evitando que en esta reacción se alcance la mineralización. Para evaluar el efecto de dicho dopaje, se hizo uso de los catalizadores de F- TiO_2 y Pt-F- TiO_2 , los cuales fueron sintetizados por el grupo de Catálisis de la Universidad Pedagógica Tecnológica de Colombia. La reacción de foto-oxidación de glicerol se llevó a cabo en un reactor cilíndrico de vidrio tipo batch, provisto de una fuente de irradiación ubicada en el centro del mismo. Dicha lámpara tiene una potencia de 8 W y emite radiación principalmente de 254 nm. Las variables estudiadas para la reacción de foto-oxidación fueron masa de catalizador, temperatura y flujo de oxígeno, obteniéndose como variables de respuesta la concentración de gliceraldehído y contenido de carbono orgánico total (TOC). La primera se determinó mediante espectrofotometría en el equipo Hach DR 5000 UV-Vis y la segunda en un equipo SHIMADZU TOC-L. Así mismo se llevó a cabo un análisis por cromatografía en capa fina y por espectroscopia infrarroja, con el fin de identificar con mayor certeza los productos de interés.

A partir de los análisis realizados se determinó que de los productos de interés, el gliceraldehído es el único que se forma durante la reacción de foto-oxidación de glicerol. Se concluyó que la adición de Pt y F al catalizador de TiO_2 , favorece la formación de gliceraldehído en la reacción de foto-oxidación de glicerol, así mismo se encontró que de las variables estudiadas, la temperatura tiene mayor efecto positivo en la formación de gliceraldehído y que la inyección de oxígeno no es recomendable ya que conduce a la pronta degradación de los productos de interés. Por último, se concluyó que el catalizador Pt-F- TiO_2 es el más eficiente en la formación de gliceraldehído, en la reacción de foto oxidación de glicerol.

Los alcances mostrados en esta tesis son la suma de esfuerzos de los grupos de investigación participantes, contando entre ellos el grupo de Ingeniería del Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable, así como algunos grupos de apoyo dentro del mismo centro, y el grupo de Catálisis de la Universidad Pedagógica Tecnológica de Colombia.



INTRODUCCIÓN

El glicerol es un subproducto importante obtenido en la producción del biodiesel, este es un compuesto de gran importancia por la gran variedad de usos que se le pueden dar, los cuales se deben a sus propiedades físicas y químicas¹. El glicerol puede ser usado ampliamente en varios sectores e industrias, como pueden ser las industrias alimenticia, farmacéutica y cosmética, entre otras².

En los últimos años, la tendencia del cuidado del medio ambiente ha tomado mucha fuerza, y es por esto que se ha incrementado la búsqueda e implementación de alternativas a la generación de energía a partir de combustibles fósiles, trayendo consigo un enorme crecimiento en la industria del biodiesel, resultando en un aumento importante en la capacidad de producción de esta industria.

Este incremento en la producción de biodiesel conlleva a un aumento en la producción de glicerol, generando una alta disponibilidad de este en el mercado y como consecuencia, el precio del mismo disminuyó marcadamente en todas sus calidades, aun con la gran variedad de usos que se le puede dar¹. Esta disminución en el precio del glicerol genera una gran oportunidad para desarrollar nuevas tecnologías que permitan obtener sustancias derivadas del glicerol que posean mayor valor agregado.

Debido a las propiedades físicas y químicas que presenta el glicerol, y principalmente a que su molécula presenta tres grupos hidroxilo, se puede obtener una amplia variedad de compuestos derivados, dependiendo del tipo de reacción que se lleve a cabo sobre la molécula de glicerol, la cual puede ser sometida a reacciones de esterificación, oxidación, deshidratación, reducción, etc.³

Dentro de las reacciones de transformación del glicerol, la oxidación es una de las más usadas para la obtención de compuestos de valor agregado, los cuales pueden ser gliceraldehído, dihidroxiacetona, ácido glicérico, ácido tartárico, ácido oxálico, ácido meso-oxálico, acetaldehído, ácido glicérico, entre otros³.

La presente tesis muestra el enfoque de la obtención de compuestos de valor agregado, principalmente gliceraldehído y dihidroxiacetona, a partir de la transformación de glicerol, implementando la fotocatalisis en la reacción de oxidación de glicerol. Durante los últimos años han surgido una gran cantidad de técnicas para la síntesis de compuestos químicos, entre ellas se encuentra la fotocatalisis, la cual puede ser homogénea o heterogénea, siendo esta última la más usada debido a la gran variedad de catalizadores heterogéneos existentes. La fotocatalisis heterogénea se basa principalmente en la excitación de un sólido catalítico, comúnmente un semiconductor, a través de la absorción de luz de distintas longitudes de onda. La luz irradiada sobre el semiconductor debe tener una energía igual o superior al ancho de banda del mismo, para provocar la excitación de los electrones presentes en la banda de valencia y llevarlos hacia la banda de conducción, esto genera que se formen pares de electrón-hueco, los cuales entran en contacto con las especies presentes en el medio para llevar a cabo reacciones de oxidación y reducción.

Los huecos electrónicos que se forman en la banda de valencia del catalizado, reaccionan con especies donadoras de electrones, principalmente con moléculas de agua o iones hidroxilos adsorbidos en el catalizador, generando los radicales hidroxilo ($\cdot\text{OH}$), mientras que los electrones presentes en la banda de conducción, reaccionan con especiesceptoras como el



O₂, dando lugar a radicales (O₂⁻ ·). Así mismo puede existir una recombinación de huecos electrónicos y electrones, haciendo que el catalizador pierda su actividad catalítica.

Existe una gran cantidad de semiconductores usados en fotocatalisis, entre ellos se encuentran calcogenuros como dióxido de titanio (TiO₂), óxido de zinc (ZnO), dióxido de cromo (CrO₂) o sulfuros como sulfato de cadmio (CdS), sulfato de zinc (ZnS), etc.⁴, sin embargo, dentro de la variedad de semiconductores usados en fotocatalisis el TiO₂ es el que muestra una mayor utilidad, debido a las propiedades ópticas y electrónicas que presenta, así como por su gran estabilidad química, baja toxicidad y bajo costo⁵.

El proceso foto-catalítico estudiado en el presente trabajo involucra la evaluación del catalizador de TiO₂ dopado con flúor (F) y platino (Pt), en la reacción de foto-oxidación de glicerol, con el fin de conocer cuál de los dopajes usados es más eficiente para la obtención de gliceraldehído y/o dihidroxiacetona como productos de reacción.

Se sabe que el TiO₂ se presenta en dos formas cristalinas principales, las cuales son la anatasa y rutilo, encontrándose en la mayoría de los casos, que de ambas formas cristalinas, la anatasa es foto-catalíticamente más activa que el rutilo⁵. El TiO₂ puede generar huecos electrónicos altamente energéticos en la banda de valencia permitiendo llevar a cabo reacciones de oxidación de manera sencilla.

Con el uso del catalizador de TiO₂ en la reacción de foto-oxidación de glicerol, se pueden llegar a obtener productos como el gliceraldehído, dihidroxiacetona y ácido glicérico, ácido fórmico y ácido glicérico⁶. Asimismo al implementar dopajes en los catalizadores de TiO₂, la selectividad de la reacción de foto-oxidación de glicerol se ve modificada y dirigida a determinado producto de reacción.

Con base en lo anterior se formularon la siguiente hipótesis y objetivos.



HIPÓTESIS

El uso de Pt y F como dopante del catalizador de TiO₂ favorece la oxidación selectiva del glicerol.

OBJETIVOS

General

Evaluar el efecto de la presencia de flúor y platino en el proceso de foto-oxidación de glicerol catalizado con TiO₂.

Específicos

- Llevar a cabo una foto-oxidación selectiva del glicerol, en donde los productos principales sean gliceraldehído y dihidroxiacetona.
- Determinar cuál de los dos catalizadores, F-TiO₂ y Pt-F-TiO₂, es más efectivo en la obtención de gliceraldehído y dihidroxiacetona.
- Determinar la condición de temperatura adecuada para obtener un mejor rendimiento de gliceraldehído y dihidroxiacetona como productos de reacción.
- Determinar la cantidad de catalizador adecuada para obtener el mejor rendimiento de gliceraldehído y dihidroxiacetona como productos de reacción.



Capítulo 2: Antecedentes



2. ANTECEDENTES

2.1. Glicerol

El glicerol crudo es un subproducto importante obtenido en la producción de biodiesel generado a partir de distintas materias primas como pueden ser grasas animales y aceites vegetales⁷.

El glicerol es un compuesto de relevancia debido a la gran variedad de usos que se le pueden dar, dichos usos derivan de las propiedades físicas y químicas que presenta¹. El análisis del glicerol producido en la producción de biodiesel muestra que los elementos principales que lo componen son carbono, hidrógeno y oxígeno⁸. En la Tabla 1 se muestran los resultados del análisis elemental realizado a una muestra de glicerol crudo obtenido en la producción de biodiesel.

Tabla 1. Análisis Elemental del glicerol crudo⁸.

Elemento	% Peso
Carbono (C)	52.8
Hidrógeno (H)	11.1
Nitrógeno (N)	<0.0001
Azufre (S)	-
Oxígeno (O)	36.2

El gran contenido de carbono hace que el glicerol pueda ser considerado una buena fuente de energía¹, asimismo su contenido de oxígeno le permite considerarse como un compuesto valioso⁸.

El incremento en la producción de biodiesel ha traído consigo un aumento gradual en la cantidad de glicerol producido, debido a esto, los precios del glicerol en el mercado han disminuido ya que existe un excedente del mismo⁷. Así mismo el glicerol crudo, que es generado como subproducto en la producción de biodiesel, contiene una gran cantidad de impurezas que conllevan a disminuir la calidad del mismo⁹.

En los últimos años se ha observado un gran cambio en las fuentes de suministro de glicerol¹. Hasta el año 2003, la principal fuente de suministro de glicerol era a partir de los ácidos grasos, pero durante estos últimos años esta fuente de suministro ha perdido fuerza debido a que de igual manera durante los últimos años la producción y consumo de biodiesel se ha incrementado de manera gradual, colocando a esta como la principal fuente de suministro de glicerol en los años recientes. La Figura 1 muestra una comparación entre las fuentes de suministro de glicerol en 1999 y 2009.

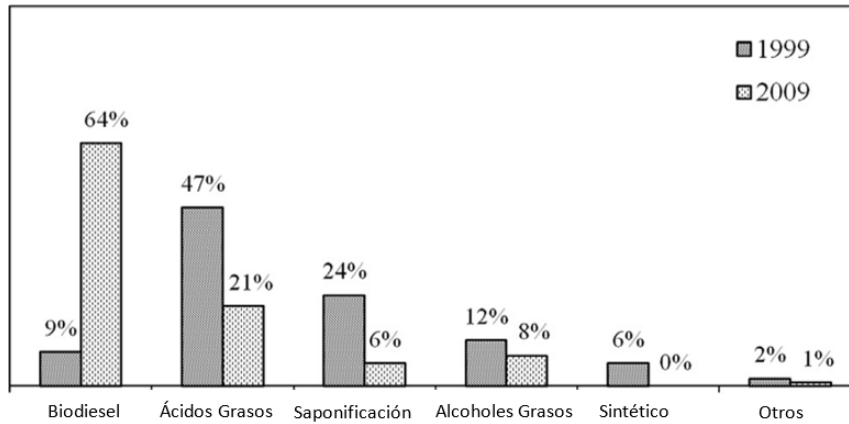


Figura 1. Comparación de fuentes de suministro de glicerol en los años 1999 y 2009¹.

Como se puede observar la producción de biodiesel como fuente de suministro de glicerol, tomo mucha fuerza a lo largo de los años pasando del 9% al 64% de la producción total de glicerol, convirtiéndolo en la principal fuente de suministro de este último. Esto se debe en gran parte al aumento en la producción de biodiesel, como suplemento del petróleo, para satisfacer la gran demanda de energía que ha traído consigo el aumento de la población mundial en los últimos años¹.

Debido a que el glicerol refinado es una importante materia prima en muchos sectores industriales, es importante que el glicerol crudo obtenido de la producción de biodiesel sea refinado, sin embargo para poder llevar a cabo la refinación del glicerol, es necesario que el glicerol crudo se someta a varios procesos como filtración, adiciones químicas y destilación al vacío, procesos que no son baratos y que solo las grandes empresas pueden costear¹.

El suministro de glicerol al mercado, hasta el año 2003, se había mantenido estable, sin embargo a partir de ese mismo año, se produjo un aumento de producción de biodiesel en Estados Unidos¹⁰. Debido a este aumento de producción la disponibilidad de glicerol aumento sin embargo la demanda del mismo permaneció igual y como resultado de la combinación de estos dos factores, alta disponibilidad y baja demanda, el precio del glicerol bajo¹.

En la Figura 2 se muestra como ha aumentado la producción de biodiesel y glicerol en los últimos años.

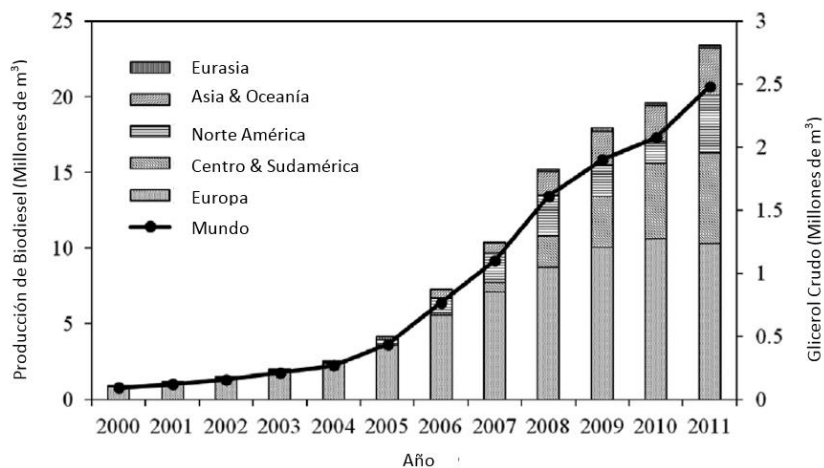


Figura 2. Producción mundial de biodiesel (barras) y glicerol crudo (líneas) del año 2000 al 2010¹.



Se estima que para el año 2016, el mercado mundial de biodiesel ronde aproximadamente los 37 billones de galones, lo que representa una producción de glicerol aproximadamente de 4 billones de galones al año¹.

Debido al gran sobreabastecimiento de glicerol, desde el año 2006, los precios de este se manejaban muy baratos rondando los 2 centavos por libra (c/lb)¹, y a mediados de 2007 los precios iban de 6 a 10 c/lb¹¹. El bajo precio de venta del glicerol crudo ha representado un gran problema en la industria de producción de biodiesel, el precio de glicerol crudo es tan bajo que puede llegar a considerarse un residuo¹.

En la Figura 3 se muestra una comparación entre la producción de biodiesel y el precio del glicerol en Estados Unidos.

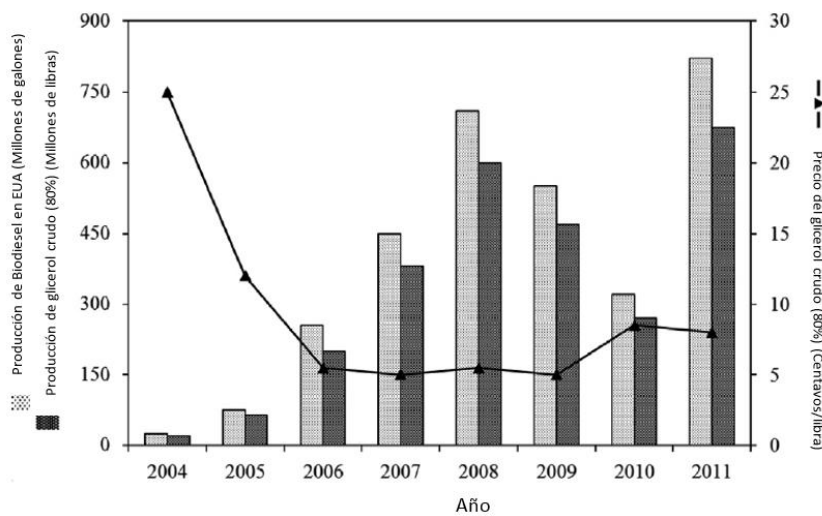


Figura 3. Producción de biodiesel y precio de glicerol crudo en EUA¹².

Asimismo los precios del glicerol refinado han mostrado un comportamiento similar al tener un precio entre 20 y 30 c/lb dependiendo de la calidad del mismo ^{11,13}.

En la Figura 4 se muestra una comparación de los precios de glicerol en distintas partes del mundo.

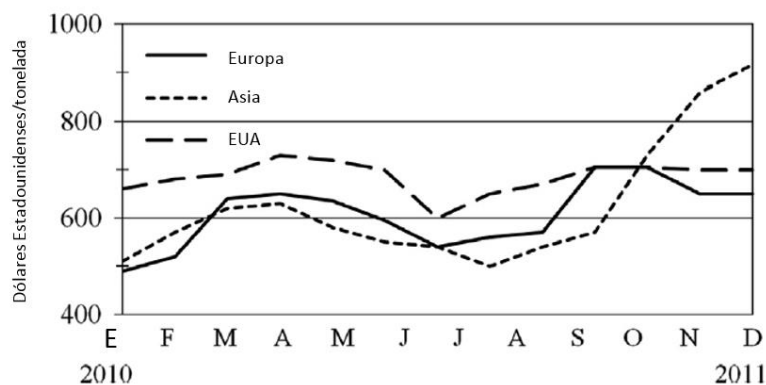


Figura 4. Precios de glicerol en el periodo 2010-2011¹.



Actualmente existen una gran cantidad de aplicaciones y usos para el glicerol, los cuales pueden estar presentes en diversas áreas como la farmacéutica, médica y alimenticia. El glicerol puede ser usado en los alimentos como endulzante, en artículos para el aseo personal, como plastificante, en la producción de cosméticos, en la industria textil, en tintas y revestimientos⁷. La Figura 5 muestra la distribución del consumo de glicerol en diferentes industrias y productos.

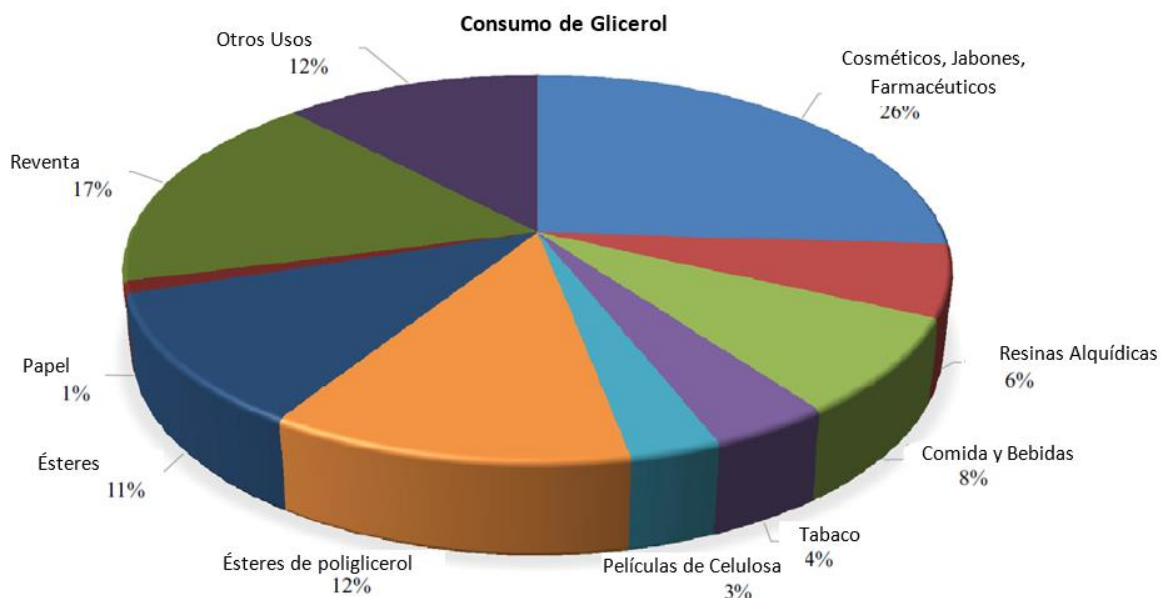


Figura 5. Distribución del consumo de glicerol en diferentes industrias y productos².

La importancia del glicerol se ve esencialmente en su aplicación en tres áreas específicas, las cuales son: farmacéutica, cosmética y alimenticia, sin embargo, para poder utilizar el glicerol en estas áreas es necesario que este cuente con una alta calidad y pureza⁷. Debido a que el glicerol crudo contiene una gran cantidad de impurezas no tiene un gran valor y tampoco una gran cantidad de usos, es por eso que para poder hacer un uso eficiente del glicerol es necesario que se lleven a cabo una serie de procesos de purificación del mismo⁷.

De manera general el glicerol se puede clasificar en tres categorías principales: glicerol crudo, glicerol purificado/refinado y glicerol comercial sintetizado¹. La Tabla 2 engloba algunas de las características más relevantes acerca de estos tres tipos de glicerol.

Tabla 2. Características de los diferentes tipos de glicerol¹.

Parámetro	Glicerol Crudo	Glicerol Purificado	Glicerol Refinado/Comercial
Contenido de Glicerol (%)	60-80	99.1-99.8	99.20-99.98
Contenido de Humedad (%)	1.5-6.5	0.11-0.8	0.14-0.29
Ceniza (%)	1.5-2.5	0.054	<0.002
Jabón (%)	3.0-5.0	0.1-0.16	0.04-0.07
Acidez (pH)	0.7-1.3	0.10-0.16	0.04-0.07
Cloruro (ppm)	ND	1.0	0.6-0.95
Color (APHA)	Obscuro	34-45	1.8-10.3



Como se puede observar, las diferencias entre el glicerol crudo y el glicerol purificado son muy marcadas, el glicerol crudo tiene una pureza de entre 60-80% mientras que glicerol purificado cuenta con una pureza del 99%¹. Asimismo se puede observar que existe una poca diferencia entre el glicerol purificado y el comercial sintetizado, lo cual se debe a que en la actualidad se ha incrementado el uso de glicerol purificado en áreas como la alimenticia, farmacéutica y médica, las cuales demandan una gran calidad del mismo¹.

2.1.1. Efecto de las impurezas presentes en el glicerol

Como ya se ha mencionado, la gran cantidad de impurezas presentes en el glicerol crudo no hacen posible que este sea utilizado en su totalidad de manera eficiente. A lo largo de estos últimos años, se han hecho varios estudios para explorar el efecto que tienen las impurezas presentes en el glicerol al utilizarse en procesos posteriores¹⁴. Es por esto que para poder hacer un uso eficiente del glicerol obtenido durante la producción de biodiesel, como ya se mencionó, es necesario someterlo a una serie de procesos de purificación dependiendo del sector al que vaya dirigido su uso.

El objetivo de estos procesos de purificación es eliminar las impurezas presentes en el glicerol, con el propósito de alcanzar una mayor calidad y pureza del mismo y así hacer factible su uso para procesos posteriores⁷. El glicerol refinado que se encuentra en el mercado está comprendido principalmente por tres tipos de glicerol, los cuales se diferencian por su calidad y pureza, estos son: Grado Técnico, Estados Unidos Farmacopea (USP) y Código de Química de Alimentos (FCC)¹⁵. El glicerol grado técnico se usa principalmente como reactivo para la síntesis de productos químicos y no puede ser utilizado para medicamentos ni alimentos, el glicerol USP si puede ser usado tanto para medicamentos y alimentos, y el glicerol FCC es principalmente utilizado para alimentos⁷. En la Tabla 3 se muestra el listado de los grados de glicerol de acuerdo a su pureza.

Tabla 3. Tipo de Glicerol de acuerdo a su grado de pureza⁷.

Tipos de Glicerol	Contenido de Glicerol (%)	Fuentes/Aplicaciones
Glicerol Crudo	70-90 %	Subproducto en la producción de biodiesel
Grado Técnico	99.5 % (Sin certificar, mayormente > 96.0%)	Adecuado para aplicación industrial
Farmacopea Estadounidense (USP)	99.5 % USP (base sebo) 99.5 % USP (base vegetal)	Uso en cosméticos, farmacéutica y alimentos
Código de Química Alimenticia (FCC)	99.7 % USP/FCC-Kosher	

2.1.2. Proceso de purificación de glicerol

Los procesos de purificación del glicerol no son todos iguales, esto se debe a que la composición del glicerol usado como materia prima es diferente dependiendo del sector en el que vaya a ser utilizado, como ya se mencionó anteriormente, no es posible utilizar un glicerol de baja pureza en procesos de producción de alimentos y medicamentos⁷.

Generalmente el proceso de purificación del glicerol consta de tres pasos¹⁶. El primer paso consiste en una eliminación de impurezas mediante precipitación durante la neutralización, durante este paso algunas sales y ácidos grasos son eliminados. El siguiente paso involucra un proceso de concentración mediante evaporación, en esta etapa se eliminan los alcoholes



presentes en la solución de glicerol. En el último paso se lleva a cabo la purificación y refinamiento final, y dependiendo del grado de pureza que se quiera alcanzar, se puede hacer uso de la combinación de los siguientes métodos: destilación al vacío, intercambio iónico, separación de membrana y absorción. En la Figura 6 se muestra el esquema general del proceso de purificación de glicerol.

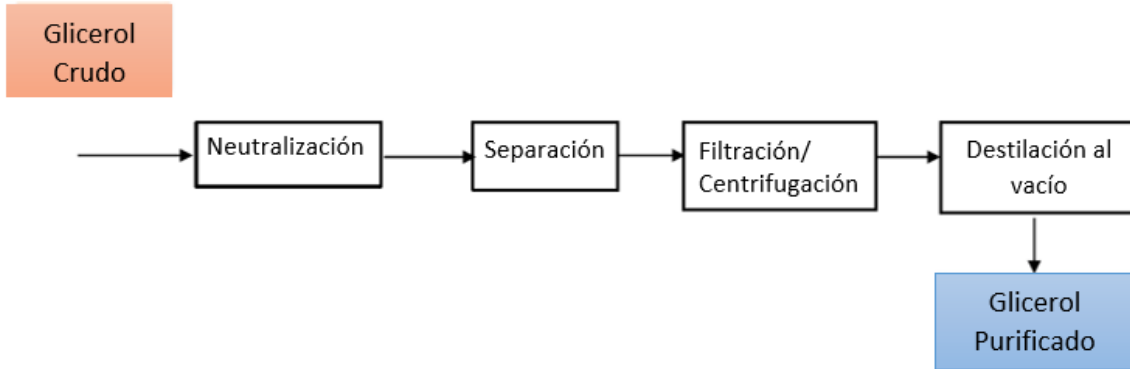


Figura 6. Proceso General de Purificación del Glicerol¹⁷.

2.1.2.1. Neutralización

La neutralización es el pre-tratamiento más utilizado para llevar a cabo la purificación del glicerol, esta etapa consiste en eliminar el catalizador y el jabón obtenidos en la producción de biodiesel, mediante una reacción química con un ácido fuerte. El ácido fuerte reacciona con el jabón y el catalizador obteniendo como productos de reacción ácidos grasos y sales y agua respectivamente. Durante este paso, normalmente se forman tres divisiones de la muestra original de glicerol crudo, en la parte superior se encuentran los ácidos grasos insolubles, la parte media es la más rica en glicerol y en el fondo se encuentran las sales inorgánicas que se produjeron durante la reacción⁷.

Varias investigaciones se han llevado a cabo con el propósito de encontrar las condiciones adecuadas para llegar a obtener una mayor pureza de glicerol en esta etapa, todos estos estudios muestran que la condición clave para obtener glicerol con mayor pureza, es llevando a cabo la etapa de neutralización en condiciones de pH muy bajas, en un rango de pH de 1 a 6¹⁸.

2.1.2.2. Remoción de metanol

En el proceso de producción de biodiesel mediante transesterificación, se hace uso de una gran cantidad de metanol con el propósito de obtener mayor rendimiento de producción de biodiesel¹⁹. En esta etapa de purificación se remueve el metanol que se encuentra en el glicerol crudo, llevando al glicerol a un 85% de pureza⁷.

Para llevar a cabo la remoción del metanol, el glicerol crudo es tratado en un evaporador rotatorio, en condiciones de vacío, en un intervalo de temperatura de 50- 90 °C, durante un lapso de 2 horas²⁰. Comúnmente en la industria se hace uso de un evaporador y una unidad flash para llevar a cabo la remoción de metanol tanto del glicerol crudo como del biodiesel²¹.



Debido a que el glicerol es muy susceptible a la temperatura, se ha encontrado que el uso de evaporadores de película descendente es más adecuado para llevar a cabo la remoción de metano debido a que en este tipo de evaporadores el tiempo de contacto es más corto⁷.

2.1.2.3. Purificación y Refinamiento

2.1.2.3.1. Destilación al vacío

En muchas ocasiones no es viable llevar a cabo una destilación simple debido a que los compuestos a destilar pueden llegar presentar degradación térmica o llegar a polimerizarse, es por esta razón que la columna de destilación se opera en condiciones de vacío para evitar este problema²², asimismo es necesario mantener un control de la condiciones de pH, temperatura y presión de la torre con el mismo propósito de evitar la degradación de glicerol⁷.

Se ha reportado que después del proceso de destilación al vacío, se alcanza un rendimiento aproximadamente del 14% de recuperación de glicerol, con una pureza del 96.6%, en donde el destilado se encuentra a un pH de 3.5 y las impurezas presentes son materia orgánica distinta al glicerol en un 2.4%, agua en un 1% y ceniza en un 0.3%²³. Para evitar la formación de espuma durante la destilación es necesario mantener un pH constante de 5.

Las principales ventajas que presenta este proceso de destilación son que puede ser aplicado a operaciones continuas a pequeña y gran escala, tiene bajo costo en químicos y presenta una gran capacidad de adaptar el proceso a las diferentes calidades que presentan tanto la alimentación como el destilado⁷. La gran desventaja que presenta este proceso de destilación es la gran cantidad de energía que requiere para llevarse a cabo, lo que hace que este proceso sea costoso²⁴.

2.1.2.3.2. Absorción de intercambio iónico

Muchas de las impurezas que presenta al glicerol crudo, como son los ácidos grasos, sales inorgánicas e iones libres, pueden ser removidas a través de la absorción de intercambio iónico²⁵.

2.1.2.3.3. Absorción usando carbono activado

Generalmente la absorción con carbono activado es usada como etapa final de purificación de glicerol antes de ser usado en futuros procesos. Al llevar a cabo la absorción con carbono activado para purificar el glicerol se obtiene una reducción de color, ácidos grasos y algunos otros componentes⁷.

Se ha llevado a cabo un proceso de refinamiento de glicerol por etapas secuenciales usando carbono activado comercial²⁶. Se encontró que al usar grandes cantidades de carbono activado, se puede alcanzar una gran reducción de color del glicerol, aproximadamente un 99.7% de reducción de color, las cantidades de carbono activado que usaron fueron mayores a 200 g de carbono activado por litro de glicerol. Asimismo se descubrió que durante esta etapa algunos ácidos grasos como son el ácido láurico y el ácido mirístico son eliminados del glicerol mientras que otros como el ácido palmítico, ácido oleico y el ácido estérico permanecen presentes²⁶.

Se han realizado investigaciones referentes a la absorción a través de carbono activado, para purificar glicerol crudo previamente tratado⁹. Se hizo uso de un conjunto de carbonos activados preparados a partir de lodos derivados de aguas residuales, los cuales fueron tratados con



diferentes sustancias como hidróxido de potasio (KOH), carbonato de potasio (K_2CO_3) y ácido fosfórico (H_3PO_4) para su activación. Después de la preparación de los carbonos activados, estos se usaron para la purificación de glicerol crudo. Los resultados mostraron que el carbono activado preparado denominado KOH-800AC obtuvo la mayor eficiencia en la remoción de impurezas comparándolo con los otros carbonos activados preparados, asimismo este superó la eficiencia de remoción de impurezas obtenida usando carbono activado comercial.

Como se puede observar el uso de carbono activado para purificar el glicerol es bastante eficiente para reducir el color del mismo, sin embargo, no es lo suficientemente bueno para remover otras impurezas como lo son los ácidos grasos. En la Tabla 4 se mencionan algunas de las técnicas empleadas para la purificación de glicerol.

Tabla 4. Técnicas empleadas en la purificación del glicerol⁷.

Técnica	Ventajas	Desventajas
Destilación al vacío	<ul style="list-style-type: none"> Método establecido Producción de glicerol de alta calidad 	<ul style="list-style-type: none"> Alto requerimiento energético No es factible para pequeñas y medianas empresas Mantenimiento alto Sensible a variaciones en la corriente de alimentación
Intercambio iónico	<ul style="list-style-type: none"> Bajo costo Fácil escalamiento 	<ul style="list-style-type: none"> El agua de lavado requiere tratamiento Costo de regeneración química para resinas alto para contenido de sales (5-7) % No es factible para glicerol con alto contenido de sales
Membrana	<ul style="list-style-type: none"> Bajo requerimiento energético Operación simple Fácil escalamiento y control Compatibilidad medioambiental Flexibilidad en operaciones grandes 	<ul style="list-style-type: none"> Incompleta optimización para escala industrial
Carbono Activado	<ul style="list-style-type: none"> Reducción de color 	<ul style="list-style-type: none"> Ineficiente en la remoción de otras impurezas
Tratamiento Químico	<ul style="list-style-type: none"> Usado como pretratamiento Produce subproductos de alta calidad (ácidos grasos) 	<ul style="list-style-type: none"> La acidificación repetida puede provocar un bajo rendimiento de glicerol Requiere una purificación posterior para obtener glicerol de alta calidad

2.2. Reacciones de reformación de glicerol

El glicerol puede ser sometido a una gran variedad de reacciones que lo transforman en sustancias químicas con valor agregado, las cuales pueden ser utilizadas de distintas formas de acuerdo al fin al que estén destinadas. Dentro de las reacciones con las cuales se transforma al glicerol tenemos, la oxidación, esterificación, acetilación, eterificación, amoxilación, entre otras. En la Figura 7 se muestra un panorama general de la conversión de glicerol a sustancias de valor agregado.

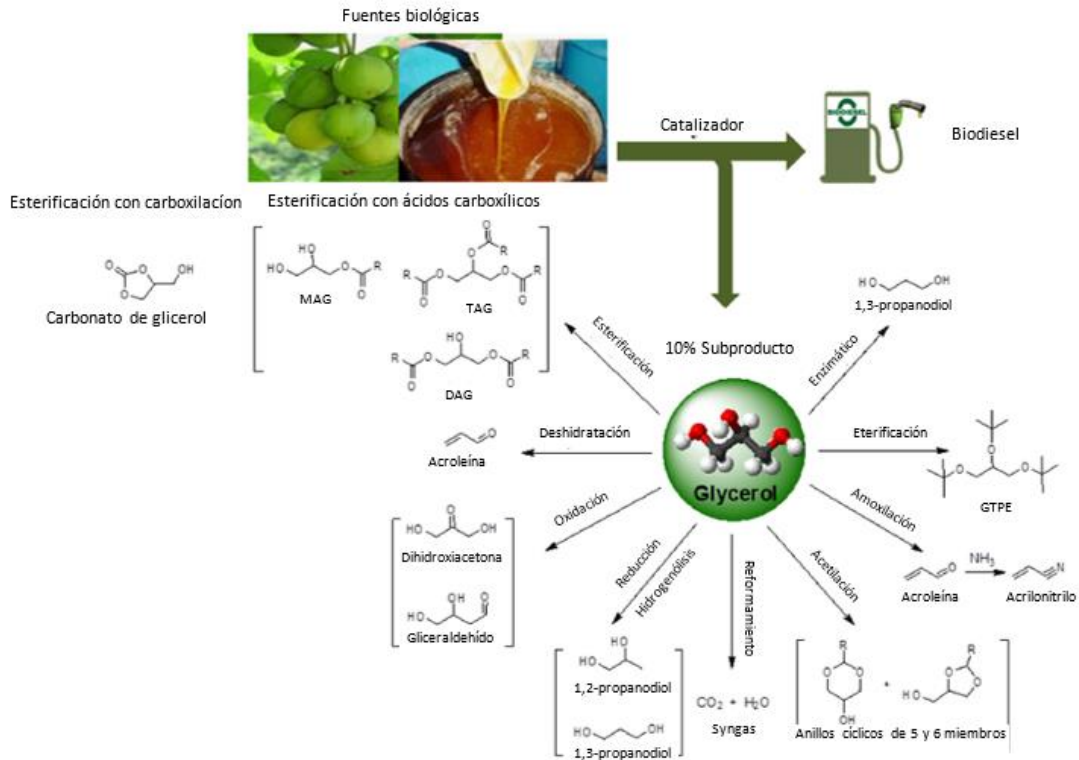


Figura 7. Panorama general de la conversión de glicerol a productos de valor agregado³.

2.2.1. Oxidación catalítica de glicerol

A partir de la oxidación catalítica de glicerol se obtienen productos como la dihidroxiacetona, el ácido hidroxipirúvico, ácido glicérico, ácido tartárico, ácido oxálico, ácido meso-oxálico, acetaldehído, ácido glicérico, entre otros³. Los productos principales en la oxidación de glicerol se muestran en la Figura 8 y algunas de las aplicaciones de los mismos se muestran en la Tabla 5.

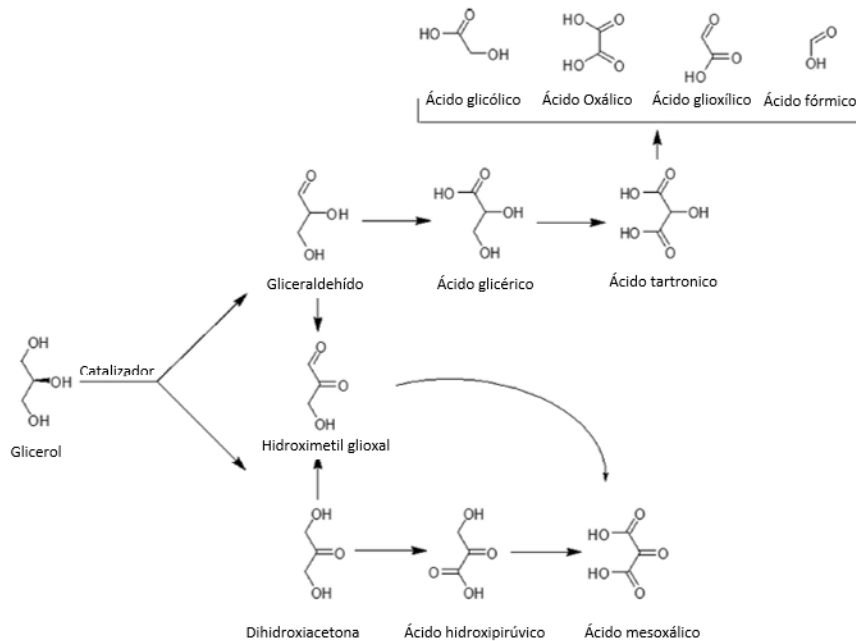


Figura 8. Productos principales en la oxidación de glicerol³.



Tabla 5. Aplicaciones de algunos derivados de la oxidación de glicerol³.

Derivados del glicerol	Aplicaciones
Dihidroxiacetona	Sintón en química orgánica, material de partida para la síntesis de D,L-Serina, agente bronceador en cosméticos
Ácido hidroxipirúvico	Saborizante, material de partida en la síntesis de D,L-Serina
Ácido mesoxálico	Agente complejante, precursor en síntesis orgánica, agentes anti-HIV
Ácido oxálico	Limpieza o blanqueo, remoción de polvo, mordiente en procesos de teñido, polvo de hornear
Ácido tartrónico	eliminador de oxígeno
Ácido glicólico	piel química desarrollada por un dermatólogo, productos para el cuidado de la piel

Para llevar a cabo la oxidación del glicerol se han empleado varios tipos de catalizadores, de entre los cuales destacan los catalizadores de Pd, Pt y Au, sin embargo una de las principales desventajas que presentan dos de estos catalizadores (Pd y Pt) es que se desactivan siendo usados en tiempos de reacción largos²⁷. Para superar el problema relacionado con la desactivación se han incorporado materiales de soporte en los catalizadores metálicos con el fin de crear un sistema híbrido, de esta manera, usando catalizadores de Pt/C y Pd/C, se ha obtenido el ácido glicérico, como producto importante de la oxidación de glicerol, alcanzando una selectividad arriba del 70%³. En la Tabla 6 se muestra una comparación de la obtención de ácido glicérico usando diferentes catalizadores.

Tabla 6. Comparación de la producción de ácido glicérico usando diferentes catalizadores^{28, 29, 30}.

Catalizador Heterogéneo	Selectividad de ácido glicérico (% en peso)
Pd/carbón activado	30
Pt/carbón activado	55
Bi/carbón activado	77

Al llevar a cabo la oxidación de glicerol en presencia de un catalizador de Pt combinado con algún otro metal, por ejemplo Bi, se incrementa la selectividad de oxidación del grupo hidroxilo secundario del glicerol, obteniéndose un rendimiento del 30% en la producción de hidroxiacetona, con una tasa de conversión del 60%³.

Se ha encontrado que al usar un catalizador de Pt soportado en carbono combinado con Bi, se pueden oxidar ambos grupos hidroxilo del glicerol, lo que promueve la producción de ácido tartrónico arriba del 83 % en peso en selectividad y 90% en peso en conversión a un pH entre 9-11³. De la misma manera se ha descubierto que usar metalosilicatos, en la oxidación del glicerol, lleva la selectividad de la reacción a la producción de dihidroxiacetona, gliceraldehído y ácido glicérico, a través del cambio en el tamaño de poro²⁸.

Se ha observado que al usar catalizadores de Pt/C dopados con Bi en la oxidación de glicerol, se obtiene la mejor selectividad de dihidroxiacetona, lo cual se debe al cambio de dirección del camino de reacción hacia el alcohol secundario del glicerol²⁹.

Numerosos estudios han demostrado que la naturaleza del catalizador y los parámetros de reacción están relacionado con el material de soporte de los catalizadores que controlan la selectividad de la reacción³. Esto quiere decir que al variar alguno de estos tres factores, se obtendrá una selectividad y conversión específica como se muestra en los siguientes ejemplos:



- Al utilizar un catalizador de Pt soportado en CeO_2 , se promueve la producción de ácido tartárico con un rendimiento del 40%³¹.
- El uso de un catalizador de Au da como resultado un 90% de selectividad de ácido glicérico con una conversión del 100%³.
- Al usar un catalizador de Au soportado en carbón se alcanza una selectividad del 95% de glicerato de sodio con una conversión del 100%³².
- Usando un catalizador de Pt soportado en carbón se obtiene una selectividad entre 10-80% de 1,3-dihidroxiacetona con una conversión del 80%²⁸.
- Al utilizar catalizadores de Au soportados en carbón o en grafito, en condiciones suaves, se obtiene un 100% de selectividad de ácido glicérico³³.

Los investigadores se han centrado más en los catalizadores de Pd, Pt y oxígeno, encontrando que los catalizadores de Pd y Au favorecen más la formación de ácido glicérico que el catalizador de Pt³⁴. La ruta de reacción que sigue la oxidación de glicerol en presencia de un catalizador de Au se muestra en la Figura 9.

Otro factor importante que afecta la selectividad de la reacción en la oxidación de glicerol, es el pH en el que se lleve a cabo la reacción, en condiciones básicas se favorece la oxidación de los alcoholes primarios del glicerol, mientras que en condiciones ácidas se favorece la oxidación del alcohol secundario del glicerol³.

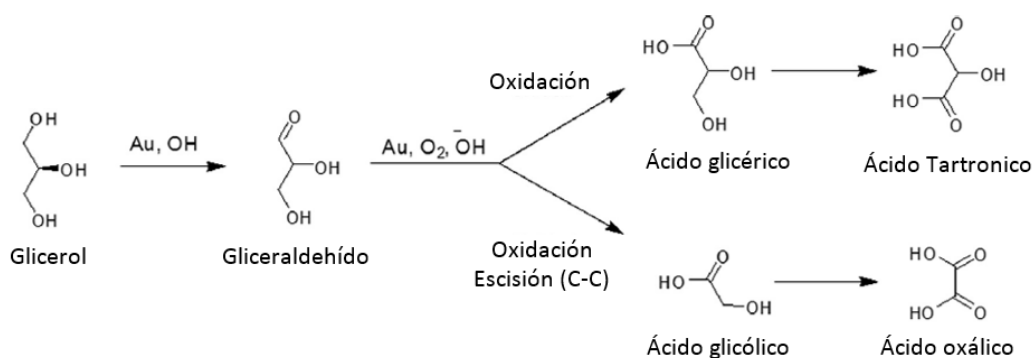


Figura 9. Ruta de reacción de oxidación de glicerol usando catalizador de Au soportado³.

2.2.2. Deshidratación catalítica del glicerol

Debido a que la termodinámica favorece más un enlace C=C que un enlace C=O, la deshidratación del glicerol no es tarea sencilla, los enlaces C=C son cinéticamente más activos comparándolos con los enlaces C=O³.

El proceso de deshidratación catalítica del glicerol generalmente se lleva a cabo a temperaturas entre 250-350°C, debido a que temperatura de ebullición del glicerol es de 290 °C. Un problema común encontrando en este proceso es la rápida desactivación del catalizador usado en el mismo, durante el transcurso del proceso de deshidratación se forman como subproductos coque y acroleína, los cuales son los responsables de la rápida degradación del catalizador³.

Se piensa que idealmente la deshidratación del glicerol ocurre en fase sólida y líquida, la sólida ocurre entre 180-350°C y la líquida entre 240-350°C, para la fase solida se utilizan catalizadores como $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{TiO}_2$ mientras que para la deshidratación en fase líquida se usan catalizadores como la zeolita ácida, mordenita, montmorillonita, entre otros³⁵. Asimismo se ha encontrado que al diluir el glicerol se aumenta el tiempo de vida del catalizador³.



Se incrementó la selectividad de acroleína como producto de reacción en la deshidratación del glicerol, al emplearse condiciones de vacío a alta temperatura, 260°C y 0.85 Pa, bajo estas condiciones y usando un catalizador de H₃PO₄/C, se obtuvo un 66.8% de selectividad de acroleína con un 84% de conversión de glicerol³⁶. Al usar una constante de acidez de Hammett entre 10-16 se logró alcanzar un 70% de selectividad de acroleína mientras que a bajas condiciones de acidez solo se alcanzó el 60% de selectividad y con una desactivación del catalizador³⁷.

Durante el proceso de deshidratación del glicerol, se producen reacciones paralelas, formando compuestos como acetaldehído, hidroxipropanona, propanalaldehído, acetona y compuestos poliaromáticos, los cuales provocan la formación de coque en el catalizador³. Las series de subproductos de la acroleína tales como la hidroxipropanona y el propanalaldehído necesitan de etapas de purificación, lo cual representa altos costos y no hace muy viable su recuperación³.

Es por esto que actualmente catalizadores ácidos sólidos como la zeolita ZSM-5 son usados para mejorar la separación de productos, asimismo es posible usar estos catalizadores en una amplia gama de concentraciones de glicerol, sin necesidad de usar algún otro solvente, manteniendo la regeneración del catalizador por largos periodos de tiempo³⁸. Las zeolitas funcionan como excelentes catalizadores en la deshidratación de glicerol debido a varias de sus características como la naturaleza cristalina compuesta del SiO₄ y tetraédrica del [AlO₄]⁻, compensación de carga altamente ácida, microporosidad multidimensional, características de catión del [AlO₄]⁻, etc.³. las zeolitas se han impregnado con metales con el fin de mejorar los sitios ácidos para la deshidratación de glicerol³⁸.

Haciendo uso de las zeolitas a una temperatura entre 330-360°C se obtuvo una selectividad de acroleína mayor al 70% con una conversión del 100%, asimismo al aumentar la temperatura a 500°C se obtuvo un aumento en la selectividad alcanzando un 83% sin que se notara una formación significativa de coque³⁹.

Durante estos años se ha incrementado el interés en la conversión del glicerol en acroleína y se ha hecho uso de diferentes tipos de catalizadores y H₂O supercrítica como medio para llevar a cabo el proceso de conversión. En la Tabla 7 se muestra una comparación de los resultados de selectividad de acroleína y conversión de glicerol alcanzados haciendo uso de diferentes catalizadores.

Tabla 7. Comparación de resultados del uso de diferentes catalizadores en la deshidratación del glicerol^{40, 41, 42, 43, 44}.

Catalizador heterogéneo	Parámetros de proceso		Conversión de glicerol (%)	Selectividad de acroleína (%mol)
	Temperatura (°C)	Presión (Mpa)		
Sulfato de Zinc	360	25	50	75
Ácido Sulfúrico	400	34.5	90	80
Ácido tungstosilícico	275	101	100	80
Zeolita	350	101	100	100
Ácido fosfórico/carbón activado	260	0.85	85	67
Óxido de tungsteno/Óxido de titanio	300	25	100	85



La deshidratación doble del glicerol se ha obtenido usando H₂O supercrítica y subcrítica a bajas presiones, lo que también ha permitido extender la vida del catalizador al eliminar algunos de los compuestos volátiles que se forman durante la reacción²⁸.

Se alcanzó la descomposición del glicerol, usando H₂O supercrítica, a una temperatura entre 349-475°C y presiones de 250, 350 o 450 bar, sin hacer uso de catalizador y durante un tiempo de reacción entre 32-165 segundos⁴⁵. A 360°C, 450 bar y 50 segundos de tiempo de reacción, los productos obtenidos fueron formaldehído, alcohol alílico, propionaldehído, acetaldehído y acroleína, alcanzando un rendimiento del 27% de este último con una selectividad mayor del 38%⁴⁵.

2.2.3. Acetilación Catalítica de Glicerol

Para llevar a cabo el proceso de acetilación del glicerol comúnmente se hace uso de un catalizador mineral ácido, sin embargo, el uso este tipo de catalizador conlleva a usar grandes cantidades del mismo durante el proceso, asimismo este es altamente tóxico, no es reciclable y puede llegar a corroer los equipos en los que es usado³. Debido a esto se ha optado por hacer uso de otros tipos de catalizadores para realizar el proceso de acetilación del glicerol, principalmente se han usado catalizadores óxido metálicos y catalizadores sólidos ácidos como la zeolita, montmorillonita, amberlita(amberlyst), ácido sulfónico funcionalizado mesoestructurado y ácido niobico⁴⁶.

Recientemente se han realizado estudios sobre la efectividad del uso de catalizadores heterogéneos a base de zirconia en el proceso de acetilación del glicerol. Entre los catalizadores estudiados se encuentran el ZrO₂/SiO₄/ME, ZrO₂/SiO₄/SG, HClSO₃/ZrO₂, el S/ZrO₂ y H₂SO₄/ZrO₂ de los cuales el catalizador HClSO₃/ZrO₂ presentó la mayor actividad catalítica obteniendo un 100% de selectividad, mientras que los catalizadores S/ZrO₂, H₂SO₄/ZrO₂, ZrO₂/SiO₄/ME y ZrO₂/SiO₄/SG presentaron una selectividad del 91, 50, 29 y 27% respectivamente⁴⁷. Los catalizadores sulfatados de ZrO₂ son mucho más activos que los no sulfatados, debido a que presentan una gran cantidad de sitios ácidos, gran fuerza ácida y gran fortaleza de las propiedades del catalizador. Sin embargo el uso de los catalizadores a base de ZrO₂ presenta algunos inconvenientes como difusividad alta, desactivación de los sitios ácidos, relaciones molares altas entre el ácido acético y glicerol y alta presión durante la reacción³.

Tomando en cuenta las desventajas presentes en el uso de catalizadores a base de ZrO₂, se ha optado por el uso de otros catalizadores tales como Amberlyst 15, Amberlyst 36, Dowex 50Wx2, Dowex 50Wx8 y Domex 50Wx4, en el proceso de acetilación del glicerol. Usando estos catalizadores se alcanzó un 100% de selectividad de triacetin a 200 bar de presión y una relación molar de ácido acético: glicerol de 24:1⁴⁸. El rendimiento catalítico de las resinas no se vio alterado aun después de lavarse con agua destilada, lo que indica que las especies sulfónicas no se removieron por lixiviación, haciendo que la vida útil del catalizador aumente, pudiéndolo usar hasta 5 veces⁴⁸. Desafortunadamente el uso de estos catalizadores también presenta algunas desventajas como son: la necesidad de una alta relación molar de ácido acético y glicerol, la difícil separación del catalizador de los subproductos y reactivos que permanecieron sin reaccionar, la poca efectividad del catalizador en medios no polares y la desactivación del catalizador por iones metálicos. Todos estos factores hacen que el uso de estos catalizadores, para el proceso de acetilación del glicerol, no sea viable a nivel industrial⁴⁶.

Los catalizadores heterogéneos presentan poca estabilidad térmica, alta solubilidad en medios polares, baja capacidad de regeneración y una baja área superficial específica. Es por esto que se ha hecho uso de materiales de soporte, como sílice o carbón activado, para aumentar el área



de contacto del catalizador, sin importar que la accesibilidad y eficiencia del catalizador se reduzcan³.

Los ácidos sulfónicos alquilados soportados en sílice mesoporosa, inducen la formación de diacetinas y triacetinas que aumenta linealmente con la fuerza del ácido⁴⁹. Haciendo uso de ácido níobico como catalizador soportado en tungstato heteropoliácido con estructura Keggin, se logró completar la acetilación del glicerol en 30 min, obteniendo un 90% de conversión de glicerol³.

Con el uso de catalizadores oxido metálicos se alcanza un 100% de conversión de glicerol con un 90% de selectividad de triacetín. Entre los catalizadores oxido metálicos más comunes están CeO_2/ZrO_2 , CeO_2/Al_2O_3 , SO_4^{2-}/CeO_2 y $SO_4^{2-}/CeO_2-Al_2O_3$, los cuales presentan ventajas como gran estabilidad, bajo costo, alta capacidad de regeneración y 100% de actividad en un gran rango de condiciones de reacción³. En la Tabla 8 se muestran algunas de las aplicaciones que se le dan a los productos derivados de la acetilación del glicerol.

Tabla 8. Aplicaciones de los derivados del acetileno del proceso de acetilación del glicerol³.

Derivados del acetileno	Aplicaciones
Triacetinas	<ul style="list-style-type: none">• Aditivos antidetonación para gasolina• Incrementa las propiedades de enfriamiento y viscosidad del biodiesel• Producción de películas fotográficas• Industria del perfume
Diacetinas	<ul style="list-style-type: none">• Solvente para varios tintes• Agentes suavizantes• Tinta de impresión• Plastificante
Monoacetinas	<ul style="list-style-type: none">• Manufactura de dinamita• Curtido de cuero• Criogénicos• Materiales crudos para la producción de poliésteres• Aditivos de Comida

2.2.4. Esterificación Catalítica del Glicerol

Para llevar a cabo la esterificación del glicerol se puede hacer uso de una gran variedad de catalizadores, pueden ser catalizadores básicos, ácidos, sales de metales multivalentes, resinas, zeolitas, heteropoliácidos y catalizadores heterogéneos como el ácido sulfónico³. Comúnmente los catalizadores básicos usados en la esterificación de glicerol son hidróxidos de metales alcalinos, como por ejemplo el NaOH y KOH, y alcóxidos metálicos como $NaOCH_3$ y $KOCH_3$ ³. Los principales catalizadores heterogéneos usados son el H_2SO_4 , RSO_2OH , $PO(OH)_3$ o el HCl ⁵⁰.

El uso de diferentes catalizadores marca una diferencia notable en la selectividad de los productos de la reacción de esterificación del glicerol, en la Figura 10 se muestran los principales productos obtenidos en la esterificación del glicerol usando distintos tipos de catalizadores. Haciendo uso de un catalizador alcalino bajo una atmósfera de nitrógeno, se alcanza una gran selectividad de ésteres de monoglicérido³. Llevando a cabo la esterificación del glicerol con catalizadores de metales multivalentes, se puede obtener mono y dilaurinas, encontrándose también que los catalizadores a base de cloruro, como el $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ y el $AlCl_3 \cdot 6H_2O$, son los



más activos para la producción de monolaurinas, mientras que para la formación de dilaurinas es más conveniente el uso de los catalizadores $Fe_2(SO_4)_n \cdot H_2O$ y $Zr(SO_4)_n \cdot H_2O$ ⁵¹. Con el uso de un catalizador de resina, como la resina Amberlyst, se puede obtener el acetato de glicerol como producto principal de la reacción de esterificación de glicerol⁵², esto se ha obtenido usando CO_2 supercrítico a 110°C y 200 bar en presencia de ácido acético. Con el uso de catalizadores básicos se puede triplicar la velocidad de reacción que se obtiene usando la misma cantidad de un catalizador ácido³.

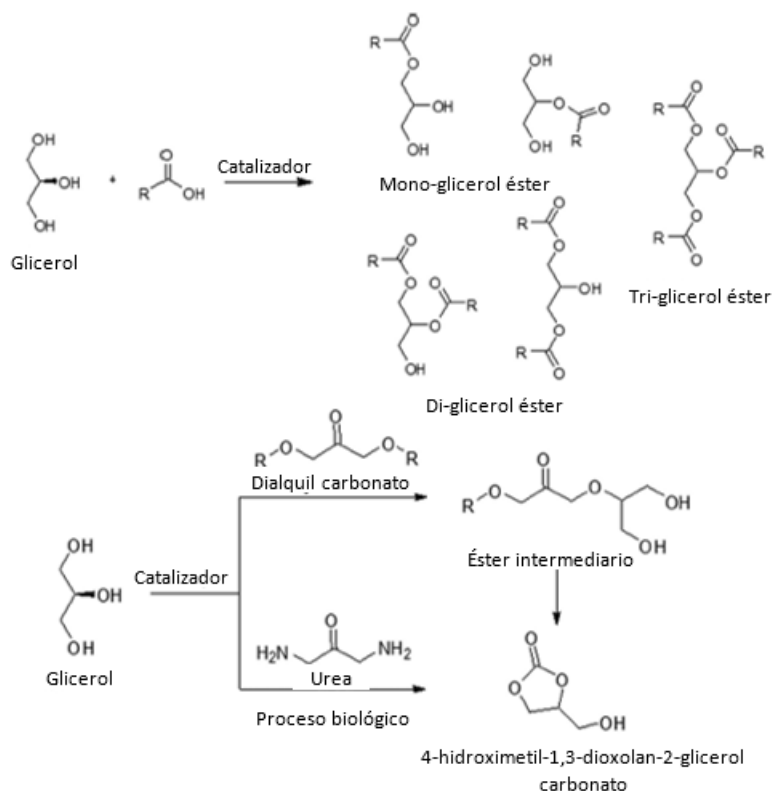


Figura 10. Principales productos de reacción en la esterificación del glicerol³.

Con el uso de acetatos de etilo y vinilo, como donadores de acilo, se lleva la reacción de esterificación de glicerol a la formación de acetinas, en donde el tiempo de retención y la temperatura a la cual se lleva la reacción juegan un papel importante en torno a la selectividad de la misma. La formación de monoacetinas depende fuertemente de la velocidad del flujo, mientras que al usar acetato de vinilo, en tiempo de retención largos, se produce diacetinas como producto principal, la formación de triacetinas se promueve con tiempos de retención cortos y velocidades de flujo pequeñas⁵³.

2.2.5. Reducción Catalítica del Glicerol

En la reacción de reducción de glicerol se puede hacer uso de diversos tipos de catalizadores heterogéneos, dichos catalizadores pueden ser de Zn, Cu, Mg, Co, Mo, Pd, Ni y Pt. En esta reacción se pueden obtener distintos productos principales como pueden ser etilenglicol, 1,2-propilenglicol, 1,3-propilenglicol, ácido láctico, acetol, propanol o acroleína, todos estos productos pueden ser obtenidos en un rango amplio de temperatura y presión, de entre 200-350°C y 2000-5000 psi respectivamente³.



La mayor selectividad de propilenglicol se obtiene al usar Cu como catalizador, por otra parte haciendo uso este mismo catalizador la selectividad de etilenglicol es muy baja³. Al usar catalizadores a base de Pd y Ru se obtiene una selectividad baja de propilenglicol y asimismo se pueden obtener otros productos como etilenglicol o incluso metano⁵⁴.

Se ha observado que el grado de reducción del glicerol depende fuertemente del tipo de catalizador que se usa mientras que la cantidad de glicerol al inicio de la reacción no afecta el grado de reducción del mismo³. La formación de etilenglicol no está relacionada de forma lineal con el pH de la reacción, aunque en pH básico se obtiene una menor producción del mismo³. En la Figura 11 se muestra la ruta de reacción que sigue la reducción de glicerol.

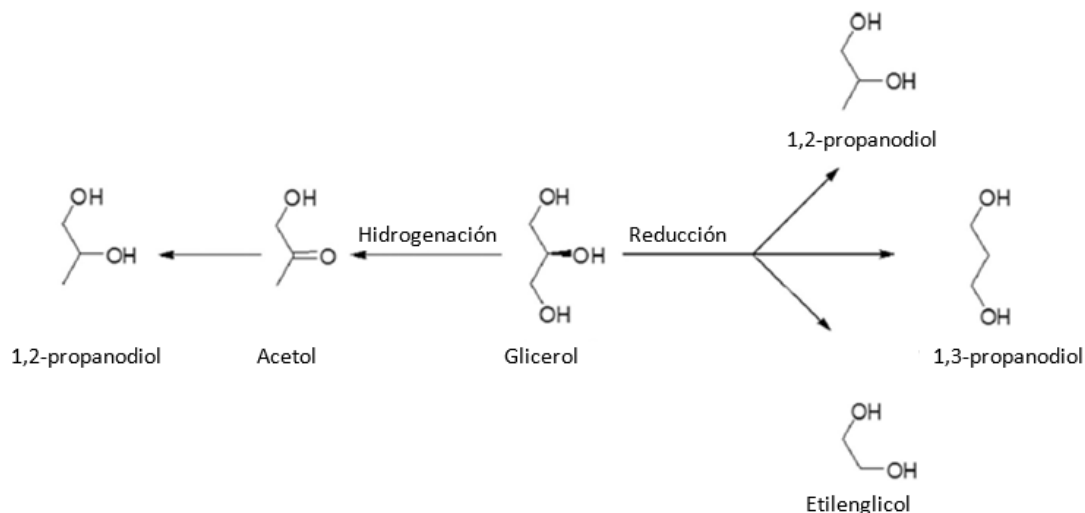


Figura 11. Ruta de reacción del proceso de reducción de glicerol en la producción de etilenglicol, 1,2-propilenglicol, 1,3-propilenglicol³.

La hidrogenólisis del glicerol puede llegar a ocurrir al usar catalizadores bimetálicos como pueden ser catalizadores de PtRu/Ca o AuRu/Ca. Al hacer uso de catalizadores a base de Ru, es posible alcanzar la conversión del glicerol en condiciones suaves, estas condiciones son 180 °C, 5 MPa de presión de H_2 y un tiempo de reacción de 12 horas, con estas condiciones se obtiene una selectividad de etilenglicol del 41%³. En la tabla 9 se muestra una lista de catalizadores con sus respectivos porcentajes de conversión de glicerol.

Tabla 9. Conversión de glicerol alcanzada a diferentes condiciones con distintos catalizadores^{55, 56, 57}.

Sistema Catalítico	Parámetros de Proceso		Conversión de Glicerol (%)
	Temperatura (°C)	Presión (bar)	
Ru/S	250	300	99.4
CuCr ₂ O ₄	200	10	84.4
Cu/Zn	260	10	99.4

2.2.6. Eterificación Catalítica del Glicerol



La reacción de eterificación de glicerol provoca una pequeña polimerización de las cadenas de carbono, ya sean lineares, ramificadas o cíclicas, obteniéndose distintos compuestos denominados poliglicéridos, como pueden ser 1,3-diterbutil glicerol éter, 1,2-diterbutil glicerol éter, 1,2,3-triterbutil glicerol éter, entre otros³. La reacción de eterificación del glicerol se lleva a cabo en presencia de distintas sustancias, como pueden ser metanol, butanal, acetato de metilo y formaldehído, entre otros. En la Tabla 10 se muestran procesos de eterificación de glicerol con los respectivos catalizadores usados en ellos.

Al igual que en las demás reacciones, se puede hacer uso de distintos catalizadores para poder alcanzar una mayor eficiencia de la reacción con el fin de obtener una mayor conversión y selectividad. En la Figura 12 se muestran los principales productos obtenidos en la reacción de eterificación de glicerol.

Tabla 10. Procesos de eterificación de glicerol usando distintos catalizadores ^{56, 57, 58, 59, 60, 61, 62, 63, 64.}

Reacción	Catalizador heterogéneo
Eterificación de glicerol con etanol	<ul style="list-style-type: none">• Ácido sulfónico• Zeolita• Trampas de sílice• Heteropoliácido mesoporoso MoO_3/SiO_2
Eterificación de glicerol con metil acetato	<ul style="list-style-type: none">• Zeolita• Ácido sulfónico
Eterificación de glicerol con formaldehído acuoso	<ul style="list-style-type: none">• Amberlyst 15• Zeolita• Ácido sulfónico

La mejor actividad catalítica en el proceso de eterificación del glicerol es alcanzada al usar ácido sulfónico como catalizador⁵⁶. Al llevar a cabo la reacción de eterificación del glicerol en presencia de isobutileno resulta sencilla la obtención de éteres⁵⁷. La eterificación del glicerol en presencia de isobutileno se ha estudiado usando distintos tipos de catalizadores como son zeolita, resinas de intercambio iónico de ácido fuerte y sílices sulfónicas de estructura mesoporosa, obtenido una conversión total del glicerol con un 90% de selectividad. Asimismo se ha encontrado que al usar catalizadores homogéneos, como sodio, potasio o hidróxido de carbono, la eterificación del glicerol resulta en poliglicéridos que cuentan tanto con características lineares como cíclicas³.

Se puede mejorar el rendimiento total de la reacción de eterificación al usar un sistema de reacción de dos fases, de las cuales una fase involucra el glicerol junto con el catalizador ácido mientras que la otra fase consta de hidrocarburos ricos en olefinas³. Existe un pequeño inconveniente al usar catalizadores ácidos en el proceso de eterificación del glicerol, este inconveniente es que una vez que se agrega el catalizador ácido, la selectividad de la reacción no se puede controlar, y se generan una gran cantidad de productos, desde diglicéridos hasta hexaglicéridos, asimismo se generan varios subproductos como la acroleína o el éster de poliglicerol⁵⁶.

Con el propósito de encontrar una forma de controlar la selectividad de la reacción de eterificación del glicerol, se han incorporado elementos inorgánicos a catalizadores mesoporosos, se espera que al incluir estos elementos inorgánicos en los catalizadores estos sean capaces de modificar tanto la selectividad como la conversión de la reacción, manteniendo la constante de reacción³. Entre estos elementos inorgánicos que se han incluido a los



catalizadores mesoporosos se encuentra el La, Mg y Al, de entre los cuales el La y el Mg mostraron ser los más activos y tener los mejores resultados de selectividad.

Por otra parte se ha llevado a cabo la eterificación del glicerol en presencia de alquenos y alcoholes, principalmente isobuteno y terbutanol, obteniéndose compuestos con ramificaciones de grupos con oxígeno. Se ha observado que al realizar el proceso de eterificación del glicerol en presencia de terbutanol es posible alcanzar una conversión del 96%, usando un catalizador Amberlyst 15 a $90^\circ C$ durante 180 minutos⁵⁶. Asimismo diversos estudios han demostrado que al hacer uso de isobuteno, en vez de terbutanol, durante la reacción se puede alcanzar una mayor conversión en un rango de temperatura más amplio, y usando catalizadores de sílice mesoestructurados o de intercambio iónico macroreticular se alcanza una conversión del 100%³.

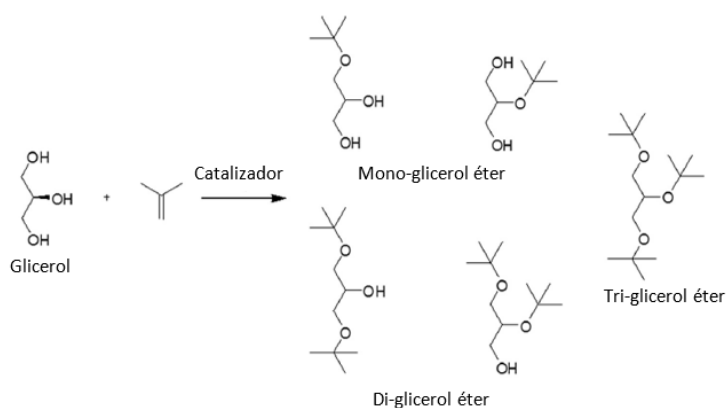


Figura 12. Principales productos de reacción en la eterificación del glicerol³.

2.2.7. Amoxidación Catalítica del Glicerol

La amoxidación del glicerol puede ser de forma directa e indirecta obteniéndose acrilonitrilo o acroleína respectivamente como se muestra en la Figura 13.

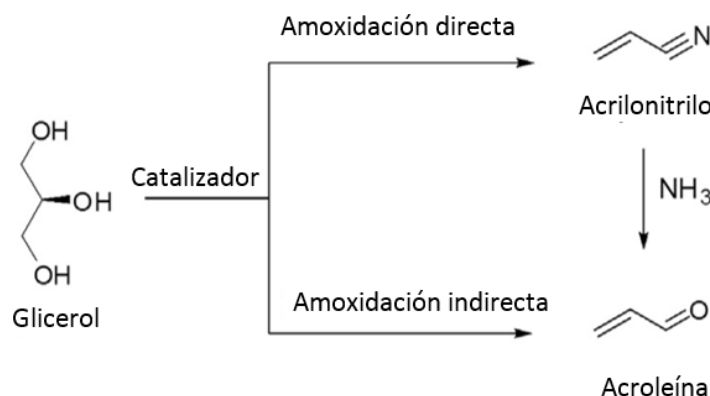


Figura 13. Proceso de conversión directa e indirecta de glicerol por amoxidación³.



En la amoxidación del glicerol se pueden usar distintos catalizadores como Mb, Bi, Sb, V, Sn, W, Zr, Ti, Ni, Al, G y Nb, los cuales tienen que ser seleccionados cuidadosamente para evitar el centro ácido del catalizador sea bloqueado por el amoníaco formado durante el transcurso de la reacción³. La relación molar de amoníaco: glicerol varía entre 1-1.5 mientras que la relación molar de O_2 : glicerol va de 0.5-10, alcanzando una conversión del 100% con un 48% de selectividad, al inyectar glicerol puro con una concentración del 10 wt% a 280 y 550°C se lleva a cabo un proceso de amoxidación directa.

Se ha llevado a cabo algunos estudios en los que se utilizan catalizadores de V, Sb, y Ni soportados en alúmina⁵⁸, se ha encontrado que los catalizadores de Sb y Ni soportados en alúmina son mucho menos reactivos que el catalizador que contiene V. Con el uso del catalizador de V/Al_2O_3 se observa mayor actividad catalítica y se obtienen productos como la acroleína, propanal, 1,2-propanodiol, etc., mientras que al usar el catalizador de Sb/Al_2O_3 la reacción tiende a ser muy susceptible a la formación de nitrilos. Los catalizadores de Sb/Al_2O_3 y Ni/Al_2O_3 son prácticamente inactivos en comparación con el catalizador de V/Al_2O_3 , sin embargo ambos son capaces de producir acroleína y como ya se mencionó el catalizador Sb/Al_2O_3 es capaz de formar enlaces C-N⁵⁹.

La amoxidación indirecta del glicerol consta de dos etapas, en la primera etapa se realiza la deshidratación del glicerol y en la segunda se lleva a cabo la amoxidación de la acroleína. El problema de usar catalizadores ácidos durante la primera etapa consiste en que se pueden bloquear los sitios activos de los mismos debido a la presencia del NH_3 que se forma durante la reacción³. Comúnmente para la primera etapa del proceso de amoxidación indirecta, se hace uso de catalizadores de base ácida para deshidratar el glicerol a acroleína, entre ellos se encuentra el catalizador de WO_3/TiO_2 , el cual ha demostrado ser muy eficiente en la formación de acroleína con un rendimiento del 70% y limitando la formación de subproductos como ácido acético, acetaldehído y dihidroxiacetona. La segunda etapa de la reacción presenta una mayor cantidad de retos debido a la cantidad de impurezas y subproductos formados durante la primera etapa⁵⁹.

Algunas bases de mezclas de óxidos son muy conocidas para la amoxidación de acroleína estas bases oxidadas pueden ser V/Al, VSb/Al, VSbNb/Al, Sb/Fe, Sn/Sb/Fe/O y Sb/V, estos óxidos pueden llevar a cabo la amoxidación de la acroleína incluso en agua, incrementando la tasa de conversión hasta 6 veces y mejorar la selectividad de acrilonitrilo significativamente³. Algunos estudios han mostrado que al usar $FeSbO_4$ es posible mejorar la selectividad de la reacción⁶¹. El contenido de amoníaco y de O_2 puede ser controlado con el fin de evitar la degradación de la fase de $FeSbO_4$, al alimentar amoníaco durante la reacción del glicerol, se encamina la reacción a la formación de nitrilos³. La producción de acrilonitrilo cae un 10% con el incremento de la relación NH_3 : acroleína, causado por la desactivación del catalizador usado durante la deshidrogenación, que resulta en la reducción de la concentración de acroleína⁵⁸.

2.2.8. Reformación catalítica del glicerol

Se ha demostrado que la síntesis de gases a partir de glicerol crudo es una alternativa práctica para producir H_2 , al realizar el análisis TGA durante el proceso de reformación del glicerol se puede observar que el mecanismo de descomposición térmica del glicerol crudo culmina en una fase de degradación que incluye CO_2 , H_2 , CH_4 y CO como productos mayoritarios³. Se ha encontrado que a una temperatura de 600-700°C, a presión atmosférica y con una relación molar de H_2O : glicerol de 9 a 12, se favorece la producción de H_2 a partir del glicerol, en donde se obtiene 6.2 mol de H_2 por cada mol de glicerol³. Se puede minimizar la formación de CH_4 al inhibir termodinámicamente la formación de carbono⁶⁵. Otra forma de producir H_2 a partir del



glicerol es usando H₂O supercrítico utilizando NaOH como catalizador⁶⁶, con esta técnica de gasificación se obtiene una gran selectividad de H₂, arriba del 90% en volumen, y no se presenta carbonización.

En esta reacción en condiciones supercríticas el H₂O actúa como solvente y como catalizador debido a la auto-disociación, la cual sirve para la formación de iones hidroxilo y protones. Por esta razón, se considera que la conversión del glicerol en presencia de H₂O supercrítico ocurre en dos pasos consecutivos, el primer paso consiste en reacciones iónicas, las cuales pueden llevarse a cabo a alta presión y alta temperatura, seguidas de reacciones de degradación de radicales libres que se llevan a cabo a baja presión y alta temperatura, la velocidad de la reacción se incrementa significativamente con el aumento de temperatura, y una vez que se alcanza la temperatura crítica, esta se reduce a niveles subcríticos⁶⁷.

Al hacer uso de catalizadores inorgánicos alcalino, la cantidad del catalizador usado afecta la concentración de H₂ producido, por ejemplo, se ha reportado que la usar 2.7 wt% de NaOH se obtiene un 42% en volumen de H₂. El intento de reformar una cadena larga de ácidos grasos resulta muy difícil, y por lo general resulta en la mayor formación de carbono y otros compuestos en vez de H₂⁶⁷, dentro de los compuestos formados se encuentran metanol, acroleína, alcohol alílico, propionaldehído, etanol, formaldehído, CO₂, CO y H₂. La formación de acetaldehído y formaldehído aumenta con la presión, lo que indica que ambos se forman a partir de reacciones iónicas, por el contrario, la formación de metanol y alcohol alílico aumenta al disminuir la presión, indicando que estos se forman a través de radicales libres³.

El uso de otros catalizadores afecta tanto las condiciones a las que se puede llevar a cabo la reacción, como su selectividad. Usando un catalizador de Pt/Al₂O₃ la reacción tiende a producir, H₂, etilenglicol y sorbitol, los cuales se obtienen en fase acuosa a 227°C y alta presión⁴⁴. De igual manera se puede producir H₂ al usar un catalizador de Raney-Ni con estaño, con este catalizador se puede alcanzar la formación de H₂ en fase acuosa a 227 °C y una presión de 2.58-5.14 MPa⁴⁴. La incorporación del estaño incrementa la producción de H₂ y disminuye la formación de CO₂.

La atomización del glicerol se promueve por la acción del catalizador de Ni con una corriente caliente, entre 60-80°C, con esto la producción de H₂ obtenida se encuentra por encima de 77 wt% y sigue aumentando de manera lineal con la temperatura de la corriente. La gran desventaja que presenta este proceso de producción de H₂ es que el CO₂ producido durante la reacción necesita ser separado de la corriente de H₂ debido a que puede haber envenenamiento de la celda de combustible³. Esta técnica de producción de H₂ requiere una gran cantidad de O₂ el cual puede aumentar la cantidad de CO producido y reducir el rendimiento de H₂. Si se lleva a cabo la reacción a altas temperaturas y con una baja concentración inicial de glicerol, esta tiende a formar grandes cantidades de CO₂ mientras que la mayoría de los demás productos permanecen en la fase líquida⁶⁸.

Con el propósito de hacer más selectiva la producción de gas sintético, se ha optado por usar materiales a base de carbono, en vez de óxidos metálicos, como soporte de los catalizadores usados para esta reacción, con el propósito de incrementar la activación del agua³, con esto se puede evitar que se produzca una reacción de polimerización catalítica iónica, y proveer de estabilidad a la reacción en fase acuosa al eliminar la hidrofobia de la misma.

El Pt/Al₂O₃ es otro catalizador usado para la producción de H₂ a partir de la reformación de glicerol. Con el uso de este catalizador, se ha logrado alcanzar un rendimiento de reformación óptimo a una temperatura de 880°C con un flujo de 0.12 moles por minuto por cada kg de catalizador⁶⁹. La presencia de Pt favorece el rompimiento de los enlaces C-C en vez de los de C-



O, lo que provoca que la superficie de Pt adsorba las moléculas de CO y con esto que la eficiencia del catalizador disminuya³. Se ha encontrado que al dopar el catalizador de Pt/Al₂O₃ con óxidos metálicos, como el La₂O₃ y CeO₂, se obtiene una mejora considerable en el reformamiento del glicerol, alcanzando una alta producción de H₂ y CO₂, lo cual se debe a la gran superficie y distribución del Pt⁷⁰.

Otros catalizadores usados en la reacción de reformación del glicerol son las aleaciones PtRu y PtRe, las cuales permiten la acción del Pt en el proceso de reformación y a su vez evitan la adsorción de CO en la superficie, evitando así la inhibición del catalizador⁷¹. Otros tipos de catalizadores como Ni, Ru y Ce pueden ser usados en el proceso de reformación del glicerol. En la Tabla 11 se muestran algunos catalizadores heterogéneos y las funciones de los soportes en los que se encuentran.

Tabla 11. Función de algunos soportes de los catalizadores de Ni, Ce y Ru³

Catalizador Heterogéneo	Soporte	Función del soporte
Ni	MgO	Incrementa la estabilidad del catalizador bajo condiciones de reacción
	CeO ₂	
	TiO ₂	
	Al ₂ O ₃	
	La	Incrementa la selectividad de hidrogeno
	Ce	
	Mg	Incrementa la concentración de la superficie catalítica
Zr	Aumenta la capacidad de la corriente activada	
Cu	Ir	Incrementa la selectividad
	Co	Activa el catalizador
	Ni	Reduce la formación de coque
Ru	Y ₂ O ₃	Incrementa la eficiencia del catalizador

La reformación acuosa del glicerol es una técnica prometedora para la producción de propanodiol, algunos de los catalizadores usados en este tipo de reacción se muestran en la tabla 12.

Tabla 12. Catalizadores usados en la producción de propanodiol a partir del reformamiento del glicerol^{71, 72, 73, 74}.

Reacción	Condiciones	
	Temperatura (°C)	Presión (Mpa)
Catalizadores de zinc y cobre sobre catalizador de Ru sulfurado	240-270	15
Cu Raney, Cu-Pt, Cu-Ru y Cu/C	220-240	1-4
Cu, Co, Mo, Mn y poliácido inorgánico	259	25
Catalizador homogéneo que contiene W y un metal de transición del grupo VII	200	32

Otro catalizador usado en la formación de propanodiol, específicamente 1,2-propanodiol, a partir de la reformación del glicerol, es el catalizador de NiMo, el cual es utilizado por la facilidad que tiene para generar reacciones que rompen los enlaces C-O en vez de los enlaces C-C, evitando de esta manera la producción de CO, CO₂ y H₂⁷⁵. La reducción del glicerol a 1,2-



propanodiol se ha llevado a cabo utilizando otros catalizadores como el Co/MgO y Cu/Al_2O_3 , de los cuales el catalizador Cu/Al_2O_3 muestra mejores resultados alcanzando una conversión total del glicerol con una selectividad arriba del 75% a una temperatura entre $190-200^\circ C$ ⁷⁶.

La reformación del glicerol para producir 1,3-propanodiol se ha llevado a cabo usando catalizadores mono y bimetálicos de metales en transición, como por ejemplo el Pt, Pd, Cu, Au, Au-Ru, Ni, Ru-Re y Cu-ZnO, entre otros, cuya La actividad catalítica se puede ordenar de la siguiente manera $Ru \approx Cu \approx Ni > Pt > Pd$ ⁷⁶.

2.3. Fotocatálisis

La fotocatálisis heterogénea es una disciplina que engloba una gran variedad de reacciones como pueden ser oxidaciones parciales o totales, deshidrogenación, transferencia de hidrogeno, $O_2^{16} - O_2^{18}$, intercambio isotópico deuterio-alcano, deposición metálica etc.⁴

Una ventaja de la fotocatálisis heterogénea es que se puede llevar a cabo en distintos medios de reacción, los cuales pueden estar en fase gas, fase líquida o en solución acuosa. Al igual que la catálisis heterogénea simple, el proceso completo en el cual se engloba la fotocatálisis heterogénea se puede describir en 5 etapas⁴:

- 1.- Transferencia de los reactivos de la fase líquida a la superficie del catalizador.
- 2.- Adsorción de al menos uno de los reactivos en el catalizador.
- 3.- Reacción en la fase adsorbida.
- 4.- Desorción de los productos de reacción.
- 5.- Remoción de los productos de la región interfacial.

La reacción foto-catalítica solo se presenta en la etapa de adsorción, y en comparación con la catálisis heterogénea simple, la fotocatálisis heterogénea presenta una sola diferencia notable, la cual es el modo en que se activa el catalizador. En la fotocatálisis heterogénea, la activación del catalizador ocurre a través de la interacción de fotones con el mismo y esta no se debe principalmente a la temperatura, como ocurre en la catálisis simple⁴. Un ejemplo del proceso foto-catalítico se muestra en la Figura 14.

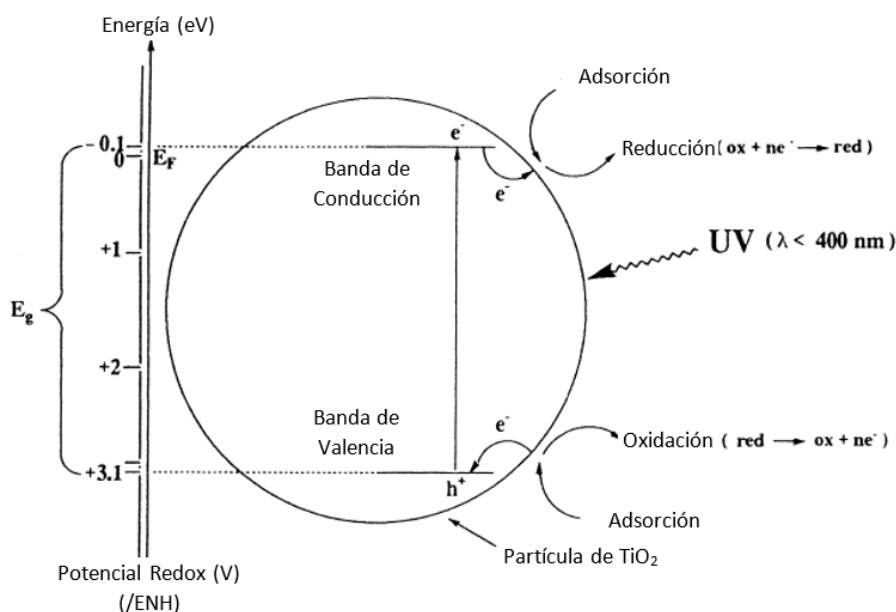




Figura 14. Esquema del proceso foto-catalítico sobre TiO_2 ⁴.

Un semiconductor se caracteriza por contar con una estructura de banda electrónica, compuesta por una banda de valencia y una banda de conducción. Asimismo, entre estas dos bandas existe una barrera energética conocida como banda prohibida o band gap⁵.

Al irradiar un catalizador semiconductor con fotones se origina la absorción de los fotones⁴, como se ejemplifica en la Figura 15. Cuando un fotón, cuya energía es mayor o igual a la energía de la brecha de bandas del catalizador, es absorbido por una partícula de un semiconductor, un electrón de la banda de valencia asciende a la banda de conducción generando simultáneamente un hueco electrónico positivo (h^+) en la banda de valencia^{5,4}. El electrón que ascendió a la banda de conducción y el hueco electrónico positivo de la banda de valencia pueden volver a recombinarse, disipándose la energía en forma de calor, o pueden permanecer en la superficie del semiconductor e interactuar con especies donadoras oceptoras que se encuentren en o cerca de la superficie del catalizador⁵. Con la interacción de los electrones y huecos electrónicos con las especies donadoras yceptoras, se originan reacciones de óxido-reducción aniónicas y catódicas⁵. Una transferencia de electrones procede hacia moléculasceptoras mientras que los huecos electrónicos positivos son transferidos a moléculas donadoras⁴.

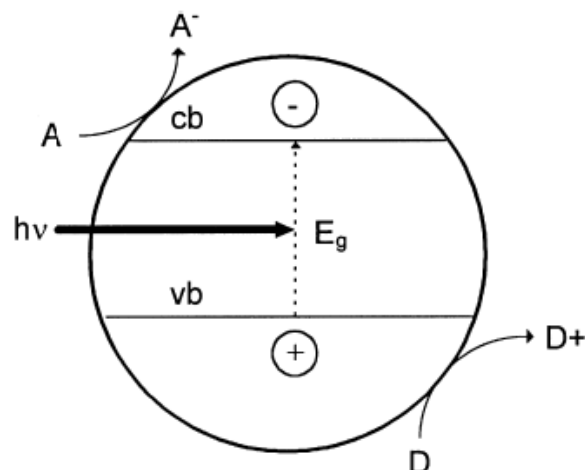


Figura 15. Diagrama del proceso de fotocatalisis heterogénea en un semiconductor⁵.

El nivel de energía que se encuentra en el fondo de la banda de conducción determina el potencial de reducción de los foto-electrones, mientras que el nivel de energía en la cima de la banda de valencia determina el poder de oxidación de los huecos electrónicos generados y cada valor representa la habilidad del sistema catalítico para permitir reducciones y oxidaciones⁵.

Desde el punto de vista termodinámico las especies adsorbidas pueden ser reducidas fotocatalíticamente por los electrones si cuentan con potenciales de reducción más positivos que el potencial de banda plana de la banda de conducción y pueden ser oxidados por los huecos electrónicos si sus potenciales de reducción son más negativos que el potencial de banda plana de la banda de valencia⁵.

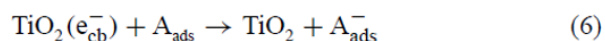
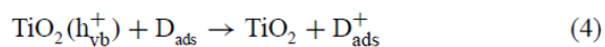
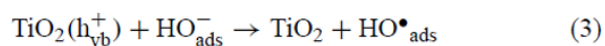
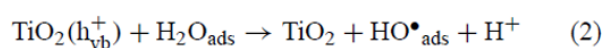
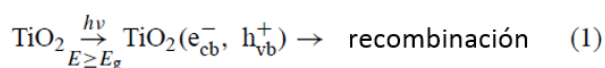
Los catalizadores usados comúnmente en la fotocatalisis son calcogenuros como TiO_2 , ZnO , CrO_2 , etc. o sulfuros como CdS , ZnS , etc.⁴ algunas especies de calcogenuros cuentan con la



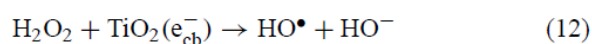
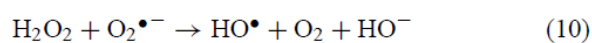
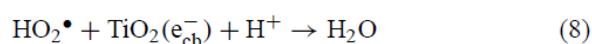
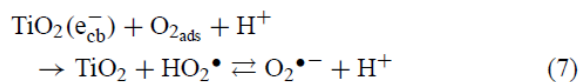
energía de brecha de bandas suficiente para ser excitados por la luz visible o luz ultravioleta, y los potenciales de reducción y oxidación que se encuentran en los límites de la banda de conducción y de valencia permiten que se lleven a cabo las reacciones de oxidación y reducción⁵. Dentro de los semiconductores, el ZnO es inestable en un medio acuoso iluminado con pH bajos, asimismo el WO₃ aunque es muy útil bajo la luz visible, la actividad fotocatalítica del mismo es muy baja en comparación con la de TiO₂. Dentro de la variedad de semiconductores usados en fotocátalisis el TiO₂ es el más útil, debido a sus propiedades ópticas y electrónicas, gran estabilidad química, baja toxicidad y bajo costo⁵.

Cada ion que se forma reacciona para formar productos intermedios y finales. La excitación fotónica del catalizador es el paso inicial de activación de todo el sistema catalítico. Debido a lo anterior, la eficiencia del fotón es considerada como un reactivo extra, y el flujo de fotones como una fase fluida especial, "denominada fase electromagnética"⁴. Hay que tener claro que el fotón tiene como único objetivo interactuar con el catalizador para llevar a cabo la activación del mismo, por lo tanto los reactivos no se ven afectados por los fotones irradiados ya que la energía de estos solo afecta al catalizador.

La fotocátalisis heterogénea se considera un proceso complejo debido a que involucra una secuencia de reacciones complejas⁵, las cuales pueden ser simplificadas de la siguiente manera:



En cuanto al camino que se sigue para llevar a cabo la oxidación, este se desarrolla por el ataque directo de los huecos electrónicos o por la acción de los radicales hidroxilo (HO·) adsorbidos. La especie aceptora es disuelta en O₂ el cual es transformado en el radical aniónico superóxido (O₂^{•-}), el mismo que posteriormente permite la formación del radical hidroxilo. El proceso oxidativo permite la completa degradación de un compuesto orgánico en CO₂ y H₂O⁵.





La eficiencia del fotocatalizador depende en gran medida de todos los procesos de transferencia presentes en la superficie del catalizador, que involucran a los electrones y huecos electrónicos como su desactivación y recombinación⁵. La eficiencia del fotocatalizador se puede ver afectada, en gran medida, por la recombinación de los electrones y huecos electrónicos, como se ejemplifica en la Figura 16, esta recombinación de electrones y huecos electrónicos resulta en la degradación de la energía fotoeléctrica en calor⁴.

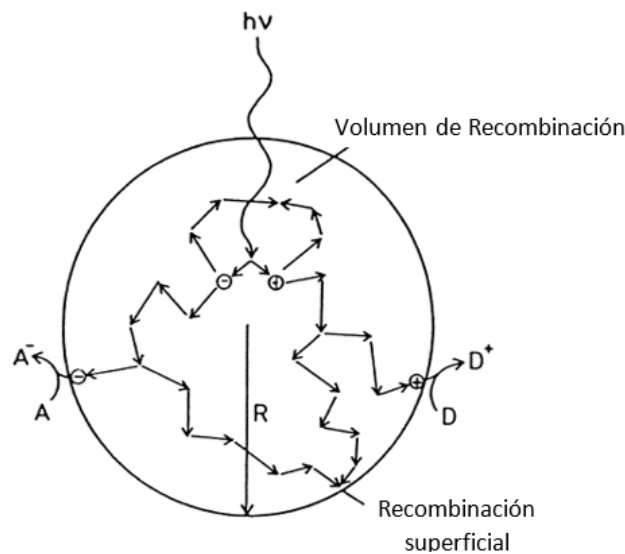


Figura 16. Esquema representativo de la recombinación de huecos electrónicos en presencia de aceptores y donadores⁴.

En una solución, la posición de la banda plana de un semiconductor se ve afectada por el pH, disminuyendo 59 mV por cada unidad de pH, y por lo tanto la capacidad de los electrones y huecos electrónicos para llevar a cabo reducciones y oxidaciones depende en gran medida al pH de la solución⁵.

Existen varios factores que pueden afectar las velocidades de reacción fotocatalíticas, por ejemplo el pH de una solución determina la carga de la superficie del semiconductor y la especiación del sustrato a ser transformado. Asimismo el proceso de adsorción desempeña un papel importante debido a que todas las reacciones fotocatalíticas se generan en la interfase. El régimen cinético se ve determinado por la concentración del sustrato, demostrando un comportamiento tipo Langmuir. Otro factor importante es el flujo fotónico, ya que un exceso de luz puede provocar que los electrones y huecos electrónicos se recombinen mucho más rápido. La temperatura también desempeña un papel importante, ya que al aumentar la temperatura, se aumenta el número de colisiones existentes entre el sustrato y el semiconductor provocando un mayor contacto entre ellos y facilitando así la adsorción de las especies en el catalizador⁵.

2.3.1. Oxidación foto-catalítica de glicerol

La oxidación foto-catalítica de glicerol ha cobrado mucha fuerza en los últimos años, debido a que se ha buscado una forma de transformar el glicerol, derivado de la producción de biodiesel¹,



en sustancias con mayor valor agregado. En la Figura 17 se muestran los principales productos obtenidos a partir de la oxidación del glicerol.

La oxidación es uno de los procesos más utilizados para convertir el glicerol en una gran variedad de productos con valor agregado⁶.

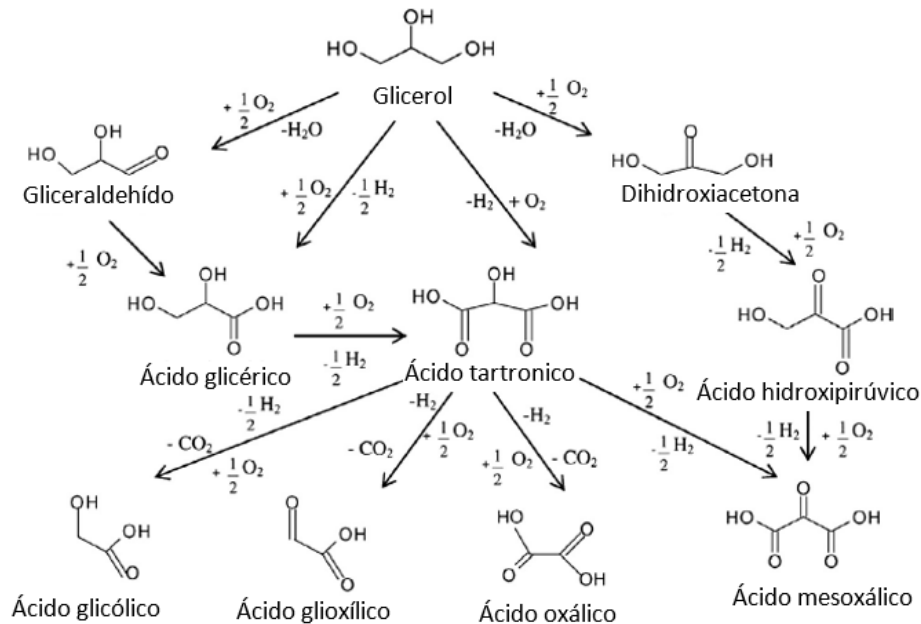


Figura 17. Ruta de reacción de la oxidación de glicerol⁷⁷.

Las reacciones de foto-oxidación de glicerol muestran el uso de una gran variedad de catalizadores, como son ZnO_2 , SiC , CdS , ZnS , TiO_2 , entre otros^{78,6}. Al irradiar estos catalizadores con luz cuya energía es igual o mayor a la energía de brecha de bandas de los mismos, un electrón de la banda de valencia es excitado hacia la banda de conducción dejando un hueco electrónico en su lugar⁷⁹, el cual es capaz de oxidar el glicerol de manera eficaz⁶. Asimismo a través de la reacción foto-catalítica se pueden formar otros agentes oxidantes a partir de la ruptura del agua, tales agentes oxidantes pueden ser $\text{HO}\cdot$, O_2^- , $\text{HOO}\cdot$ y H_2O_2 .

Las reacciones de foto-oxidación de glicerol culminan con la formación de CO_2 y H_2 , sin embargo una serie de productos intermedio pueden ser formados durante la reacción⁶. Las reacciones de foto-oxidación de glicerol, se han estudiado por largo tiempo, observándose que dentro de los productos intermedios de reacción se encuentran sustancias como el gliceraldehído, dihidroxiacetona, metanol, etanol, propilenglicol, acetona, entre otros⁶.

Los productos obtenidos a través de la reacción de foto-oxidación de glicerol dependen de varios factores, como lo es la temperatura a la que se lleva la reacción, el tiempo que dura la reacción, el medio de reacción, el pH del medio de reacción y principalmente el tipo de catalizador usado en la reacción⁶.

Dentro de los catalizadores usados en las reacciones de foto-oxidación de glicerol, el TiO_2 se ha convertido en una de las mejores opciones, debido a que tanto sus propiedades químicas como físicas favorecen la reacción foto-catalítica⁵.



Se ha observado que al usar un catalizador de TiO_2 en la reacción de foto-oxidación de glicerol, se pueden llegar a obtener productos como el gliceraldehído, dihidroxiacetona y ácido glicérico, ácido fórmico y ácido glicérico⁶. Asimismo al implementar dopajes en los catalizadores de TiO_2 , la selectividad de la reacción de foto-oxidación de glicerol se ve modificada.

El dopaje del TiO_2 con Pt favorece la degradación del glicerol, completando su degradación en CO_2 y H_2 1.5 veces más rápido que al usar solo el catalizador de TiO_2 sin dopaje alguno⁸⁰. Dentro de los productos intermedios obtenidos, al utilizar el catalizador de Pt- TiO_2 , se encuentran, en mayor proporción, el etanol, metanol, acetaldehído y acetol, mientras que en menor proporción se encuentran el gliceraldehído, acroleína y acetona⁸⁰. En la Figura 18 se muestra la posible ruta de reacción de la foto-oxidación de glicerol catalizada con TiO_2 .

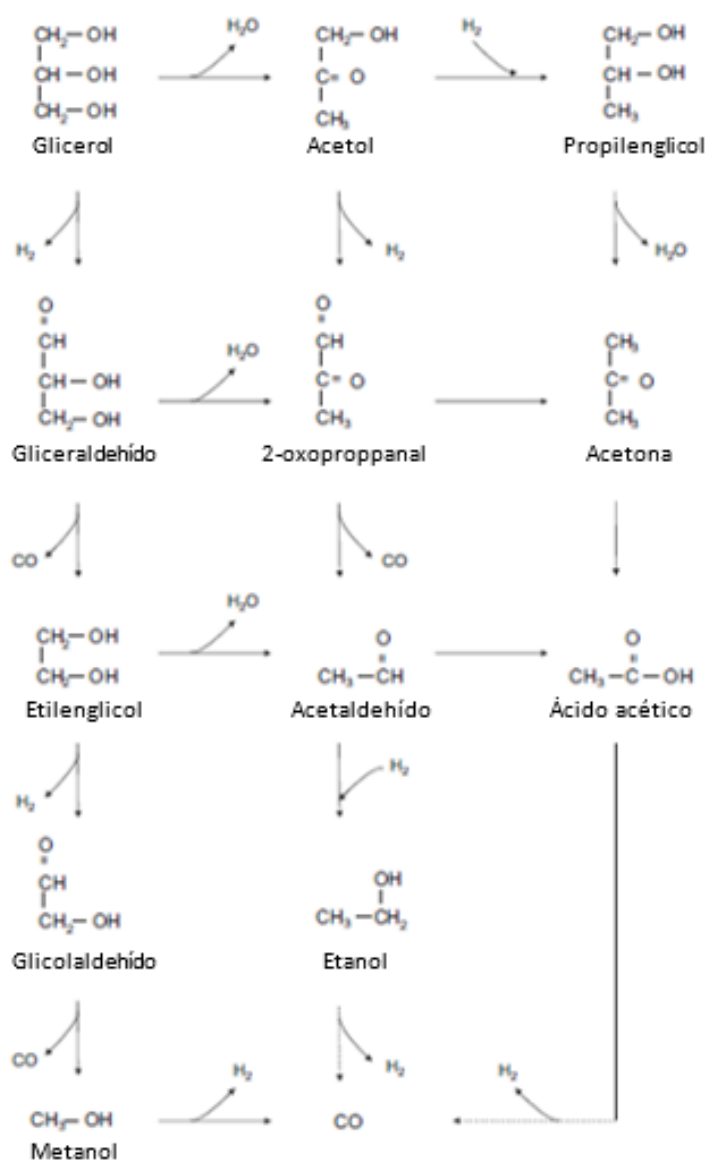


Figura 18. Posible ruta de reacción en la foto-oxidación de glicerol usando TiO_2 y Pt- TiO_2 como catalizador⁸⁰.



Por otra parte, el uso de F en el dopaje de TiO_2 muestra que los productos intermedios que se presentan en mayor concentración son el gliceraldehído y la dihidroxiacetona y observándose a su vez que la concentración inicial de glicerol es un factor importante en la selectividad de la reacción con el uso de este catalizador⁸¹. El F actúa como un buen agente complejante para el catión $Ti(IV)$, inhibiendo la adsorción de sustratos por parte del catalizador, lo cual influye tanto en la cinética de la reacción como en el poder de oxidante de catalizador⁸¹. Se ha observado que la formación de complejos en la superficie del catalizador, a través del anión fluoruro, permite un incremento en la velocidad de transformación de los sustratos orgánicos que reaccionan principalmente al interactuar con el radical hidroxilo ($HO\cdot$)⁸¹. En la Figura 19 se muestran los posibles caminos de reacción que sigue la foto-oxidación de glicerol.

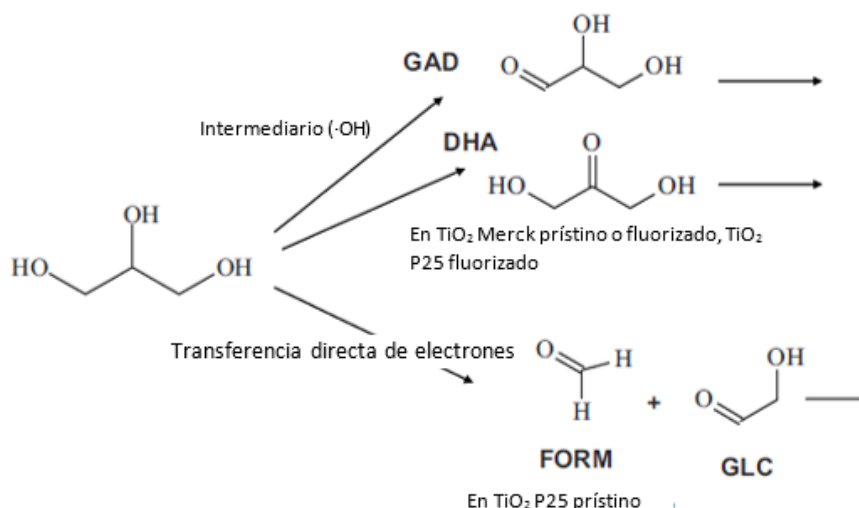


Figura 19. Ruta de reacción de la oxidación de glicerol usando el catalizador de TiO_2 con y sin dopaje de fluor⁸¹.

Asimismo la presencia de iones fluoruro no permite la complejación de especies como superóxido y peróxidos en la superficie del catalizador, por lo que el único agente que promueve la oxidación es el radical hidroxilo⁸¹.

Por otra parte se ha observado que al usar un catalizador de $TiSi_2$ en la reacción de foto-oxidación de glicerol, se puede direccionar la selectividad de la reacción hacia la formación de ácido glicérico, como producto mayoritario, y la formación de H_2 y CO_2 ⁸².

En la Tabla 13 se muestra un compendio de catalizadores usados en las reacciones de foto-oxidación de glicerol, junto con algunas características propias de cada reacción.



Catalizador	Variables Estudiadas	Productos Obtenidos	Técnica Analítica	Tipo de Lámpara	Referencias
TiO ₂	Tiempo de Irradiación, Presencia de H ₂ O ₂	Dihidroxiacetona, Gliceraldehído, Ácido glicérico, Ácido fórmico	HPLC (Agilent 1100)	Lámpara UV de mercurio a alta presión de 120W (RUB 533 BC)	6
F-TiO ₂	Concentración inicial de glicerol, Tiempo de Irradiación	Dihidroxiacetona, Gliceraldehído, formaldehido, Glicolaldehído	Cromatografía	Lámpara Fluorescente TL K 05 (a band 30nm wide, centered 360nm)	81
Pt-TiO ₂	Tiempo de Irradiación, Efecto del Oxígeno	Metanol, Etanol, Acetaldehído, Acetona, Acetol, Acroleína	Cromatografía de gases (Varian CP3800), Infrarrojo (BINOS)	Simulador de luz solar Osram XBO 450W	80
Co-TiO ₂	Tiempo de Irradiación, Concentración de Co en el catalizador, Producción de Hidrogeno y CO ₂ , Concentración Inicial de Glicerol, Efecto del pH	H ₂ , CO ₂	Cromatografía de gases (Shimadzu GC-2014)	Luz Solar, Lámpara UV de vapor de mercurio de 400W	83
TiSi ₂	Tiempo de Irradiación, Producción de Ácido glicérico	Ácido glicérico, H ₂	HPLC (Shimadzu LCsolution-20-AB)	Simulador de luz solar 300W (Newport-Oriel Instruments)	82
ZnO/ZnS	Tiempo de Irradiación, Efecto de la Temperatura, Producción de H ₂	H ₂ , CO ₂	Cromatografía de gases	Lámpara UV de mercurio a alta presión de 120W y Simulador de luz solar (Lámpara de Xe 500 W)	78

Tabla 13. Diferentes catalizadores usados en la foto-oxidación de glicerol.



Como se puede observar en la Tabla 13, la mayoría de los catalizadores usados en las reacciones de foto-oxidación de glicerol son a base de TiO_2 , esto se debe a que sus propiedades físicas y químicas favorecen la fotocatalisis⁵. Asimismo se puede observar que la luz UV es la que más se utiliza para llevar a cabo la foto-oxidación de glicerol, debido a que es la más adecuada para llevar a cabo la activación del catalizador.

La Tabla 13, muestra de igual manera que de acuerdo al catalizador utilizado, se puede direccionar la selectividad de la reacción de foto-oxidación de glicerol hacia un producto o productos específicos.

2.3.2. TiO_2 como catalizador usado en la foto-catálisis

El dióxido de titanio se presenta en dos formas cristalinas principales, las cuales son la anatasa y rutilo, los cuales presentan una energía de brechas igual a 2.23 eV a 384 nm y 3.02 eV a 411 nm respectivamente⁵. Asimismo el TiO_2 puede generar huecos electrónicos altamente energéticos en la banda de valencia permitiendo llevar a cabo reacciones de oxidación de manera sencilla. Se ha encontrado, en la mayoría de los casos, que de las dos formas cristalinas que presenta el TiO_2 , la anatasa es foto-catalíticamente más activa que el rutilo⁵. En la Figura 20 se muestra el esquema de las estructuras en las que se presenta en TiO_2 .

Las estructuras en las que se presenta el TiO_2 pueden ser descritas en términos de cadenas octaédricas de TiO_6 , las cuales se diferencian en el grado de distorsión que presenta cada octaedro y en el patrón en la que las cadenas de octaedros se ensamblan⁸⁴. En cada una de las estructuras encontramos que cada ion Ti^{4+} se encuentra rodeado por un octaedro integrado por seis iones O^{2-} . El octaedro que presenta el rutilo es irregular, por lo cual la estructura muestra una ligera distorsión ortorrómbica, mientras que la anatasa presenta una distorsión significativa provocando una simetría mucho menor a la ortorrómbica.

La anatasa presenta una distancias entre átomos de Ti mayores que las que presenta el rutilo, distancias de 3.79 y 3.04 Å para la anatasa y de 3.57 y 2.96 Å para el rutilo, mientras que las distancias entre los átomos de oxígeno son más pequeñas en la anatasa que en el rutilo, distancias de 1.934 y 1.980 Å para la anatasa y de 1.949 y 1.980 Å para el rutilo⁸⁴.

Debido a las diferentes características que poseen cada una de las estructuras en las que se presenta el TiO_2 , provocan diferencias en la densidad y estructura electrónica de banda que hay en ambas formas del TiO_2 ⁸⁴.

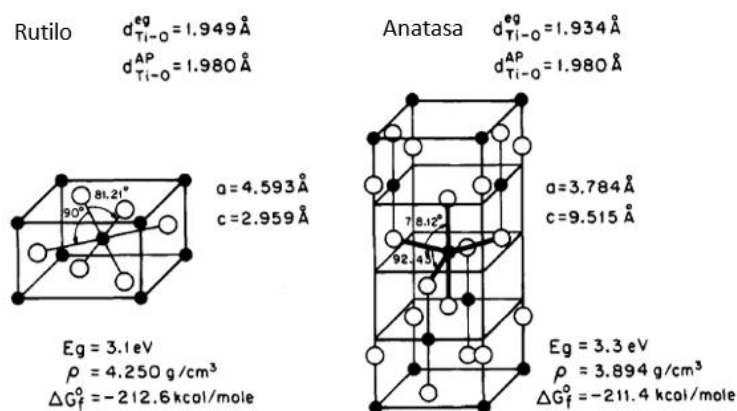
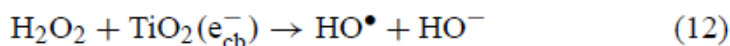
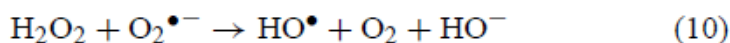
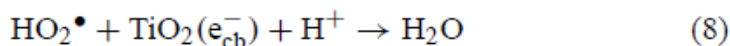
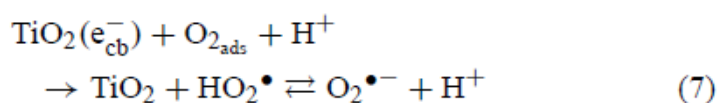
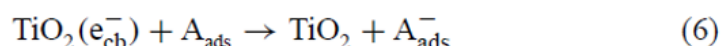
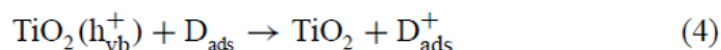
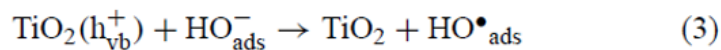
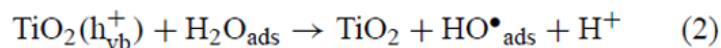
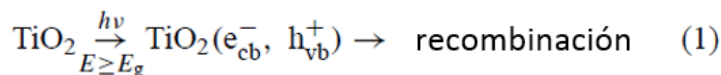


Figura 20. Estructuras en las que se presenta el TiO_2 ⁸⁴.



El proceso de foto-catálisis que se sigue con el uso del TiO₂ se puede describir de manera general a través de las siguientes ecuaciones⁵:



Dentro de los estudios realizados con el catalizador de TiO₂, se ha encontrado que la adsorción de agua conduce a un decrecimiento en la banda de flexión ascendente por lo que facilita el proceso de recombinación de electrones y huecos electrónicos. Lo anterior se debe a que la altura y anchura de la barrera es menor para un electrón atrapado en la superficie dentro del bulk de la región de la banda de conducción⁸⁴.

Por otra parte, la adsorción de O₂ en el catalizador de TiO₂ permite un crecimiento de la banda de flexión ascendente, y en consecuencia se inhibe la recombinación de electrones y huecos electrónicos, permitiendo una actividad foto-catalítica más eficiente⁸⁴.

En la fotocatalisis, al adicionar algún metal a un semiconductor cambia el proceso fotocatalítico, debido a que se modifican las propiedades superficiales del semiconductor, la adición del metal puede mejorar el rendimiento de un producto específico de la reacción foto-catalítica o la velocidad con la que esta se lleva a cabo⁸⁴.

Como se mencionó, al adicionar un metal al semiconductor, el proceso foto-catalítico se ve modificado y a su vez mejora la eficiencia del catalizador. La eficiencia del catalizador se puede mejorar, ya que después de que se excita el electrón de la banda de valencia, este migra hacia el metal, depositado en la superficie del catalizador, en donde queda atrapado y debido a esto la recombinación entre electrones y huecos electrónicos queda suprimida incrementando la



eficiencia del catalizador ya que el hueco electrónico queda libre para desplazarse por la superficie del catalizador y poder llevar a cabo la oxidación de las especies orgánicas adsorbidas por el catalizador⁸⁴. En la Figura 21 se muestra el esquema general del proceso foto-catalítico en un semiconductor dopado con algún metal.

Las propiedades quimisorptivas del TiO_2 se han estudiado de manera extensiva, con un gran interés en los sitios de defecto, los cuales tienen una gran influencia en el comportamiento quimisorptivo de la superficie del catalizador y a su vez se consideran como los sitios activos durante el proceso foto-catalítico⁸⁴.

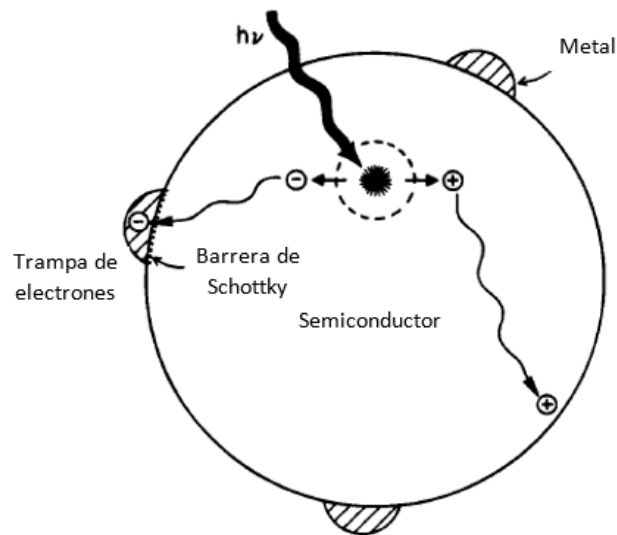


Figura 21. Diagrama de proceso de fotocatalisis en un semiconductor dopado con algún metal⁸⁴.

Asimismo se han estudiado dopajes del catalizador de TiO_2 con metales de transición, encontrando que el Fe^{3+} y el Cu^{2+} inhiben adecuadamente la recombinación de electrones y huecos electrónicos⁸⁴.

Por otra parte se ha estudiado la implementación de otro semiconductor junto con el TiO_2 , en este caso se ha encontrado que al implementar dos semiconductores juntos, se incrementa la eficiencia del proceso foto-catalítico, ya que se aumenta la separación de cargas y se amplía el rango energético de foto-excitación del sistema catalítico⁸⁴.

Dentro de los semiconductores empleados junto con el TiO_2 tenemos al CdS. Para el sistema CdS- TiO_2 tenemos que la energía necesaria inducida para iniciar el proceso foto-catalítico, es muy pequeña para excitar la porción de TiO_2 presente en el catalizador, sin embargo es suficiente para excitar un electrón de la banda de valencia, del CdS, hacia la banda de conducción. El hueco electrónico generado permanece en la banda de valencia de la partícula de CdS, mientras que el electrón emigra hacia la banda de conducción de la partícula de TiO_2 . Esta transferencia del electrón incrementa la separación que existe entre las cargas dejando que tanto el electrón como el hueco electrónico interactúen de manera libre con las especies adsorbidas por el catalizador⁸⁴.

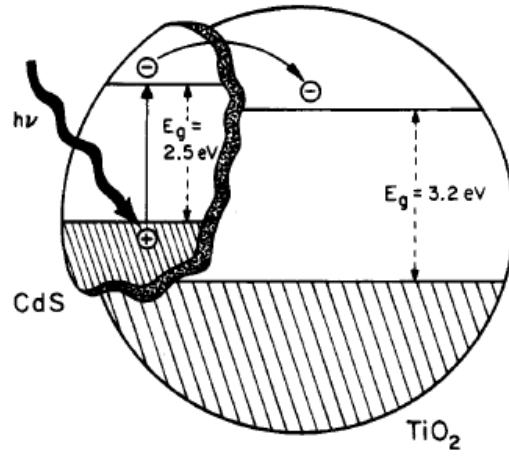


Figura 22. Diagrama del proceso foto-catalítico en un catalizador CdS- TiO_2 ⁸⁴.



Capítulo 3: Experimental



3. Metodología

3.1. Síntesis de Catalizadores

La síntesis de los catalizadores usados en las pruebas de foto-oxidación de glicerol, se llevó a cabo por el grupo de Catálisis de la Universidad Pedagógica Tecnológica de Colombia, siguiendo el procedimiento que se describe a continuación.

3.1.1. Preparación de los fotocatalizadores

3.1.1.1. Síntesis de TiO_2

Se usó como material de referencia el dióxido de titanio comercial P25 y otro TiO_2 preparado en el laboratorio se siguió una variación del método sol-gel. El dióxido de titanio usado como material de inicio, fue preparado controlando la hidrólisis del tetraisopropóxido de titanio (Aldrich, 97%) en una solución de isopropanol 1.6 M, adicionando agua destilada lentamente (relación volumétrica isopropanol/agua 1:1). El polvo obtenido (sg- TiO_2) fue recuperado a través de filtración y secado a 110 °C por una noche.

3.1.2. Transformación del TiO_2 sintetizado

3.1.2.1. Fluorización

Para llevar a cabo la fluorización se preparó una suspensión del óxido en una solución 0.01M de NaF. Esta suspensión se llevó a un pH de 3 para maximizar la adsorción de flúor y se mantuvo en agitación durante 1h. Posteriormente el sólido se recuperó por filtración y secado a 110 °C, durante 12 horas.

3.1.2.2. Foto-depósito de Pt

Se llevó a cabo el foto-depósito de Pt sobre el óxido semiconductor TiO_2 modificado por fluoración. Este procedimiento se realizó por iluminación de suspensiones de los óxidos en agua destilada e isopropanol (usado como donador de electrones), adicionando cantidad adecuada del precursor metálico (H_2PtCl_6) para obtener contenidos de Pt de 2%, respecto del peso total de óxido. La síntesis se realizó bajo flujo continuo de nitrógeno, necesario para asegurar una atmósfera reductora.

3.1.3. Caracterización Físico-química

Se llevó a cabo un amplio estudio estructural, morfológico y superficial de los fotocatalizadores. Para los estudios de caracterización se emplearon las diversas técnicas como Difracción de rayos-X, Espectroscopia infrarroja (FTIR), Espectroscopia UV-Vis de reflectancia difusa, Microscopías Electrónica de Barrido (FESEM) y de transmisión (TEM), Adsorción-desorción de N_2 y Espectroscopia foto-electrónica de rayos-X (XPS). Se puso especial énfasis en aquellas técnicas que permiten una evaluación del tamaño de partícula, dispersión y estado de oxidación de los metales depositados, como las microscopias de transmisión y barrido y los estudios por XPS.

3.2. Sistema de Reacción

Para llevar a cabo las reacciones de foto-oxidación de glicerol, se hizo uso de un reactor cilíndrico de vidrio, de 2 cm de diámetro y 20 cm de altura, cubierto con una chaqueta de enfriamiento, así mismo se usó una lámpara de luz ultravioleta, dicha lámpara tiene una potencia de 8 W y



emite radiación principalmente de 254 nm, una fuente de energía UVP PS-1 de 115 V/60 Hz y 40 A, una parrilla con agitación magnética Thermo Scientific con capacidad de agitación hasta 1200 rpm y una motobomba sumergible Lawn & Garden NK-1, para el flujo de agua a la chaqueta.

El reactor se operó en forma de reactor batch con el catalizador suspendido en el medio de reacción.

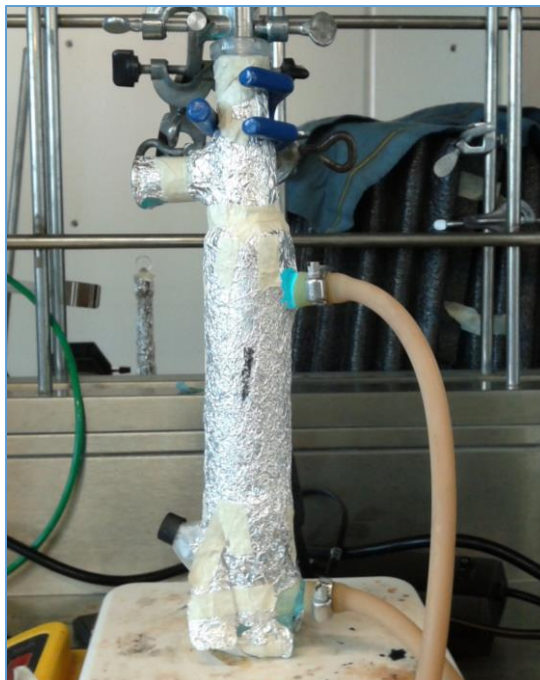


Figura 23. Sistema de Reacción.

3.3. Reacciones de Oxidación Foto-catalítica de Glicerol

Los experimentos de oxidación foto-catalítica de glicerol se hicieron con el objetivo de estudiar el efecto del dopaje del catalizador de TiO_2 con F y Pt. Para esto se hizo uso de los catalizadores de F- TiO_2 y Pt- F- TiO_2 .

Para la reacción se hizo uso de una solución de glicerol 100 mM, la cual se preparó tomando 730 μL de glicerol (Sigma Aldrich) y aforándolo a 100 mL con agua desionizada. El volumen de solución ocupado para la reacción fue de 100 mL.

3.3.1. Reacción de foto-oxidación de glicerol catalizada con F- TiO_2

Con el fin de conocer el efecto que tiene la masa del catalizador usada en la reacción de foto-oxidación de glicerol, se llevaron a cabo los experimentos de oxidación de glicerol usando diferentes masas de F- TiO_2 en la reacción, las cuales fueron, 10 mg, 15 mg, 20 mg y 30 mg. Durante los experimentos la temperatura de reacción se mantuvo a 25°C.

Asimismo con el objetivo de conocer el efecto de la temperatura en la reacción de foto-oxidación de glicerol catalizada con F- TiO_2 , se llevaron a cabo reacciones a distintas temperaturas,



manteniendo la masa de catalizador constante. Las temperaturas a las que se llevó a cabo la reacción fueron: 25, 30 y 35°C, usando 20 mg de F-TiO₂ como catalizador.

3.3.2. Reacción de foto-oxidación de glicerol catalizada con Pt-F-TiO₂

Después de haber concluido los experimentos referentes a las pruebas del catalizador de F-TiO₂ en la foto-oxidación de glicerol, se prosiguió a realizar los experimentos correspondientes a las pruebas del catalizador de Pt-F-TiO₂ en la foto-oxidación de glicerol.

Con el fin de conocer el efecto que tiene la masa del catalizador de Pt-F-TiO₂ usada en la reacción de foto-oxidación de glicerol, se llevaron a cabo las reacciones de oxidación de glicerol, usando distintas cantidades de Pt-F-TiO₂ como catalizador, las cuales fueron 10, 15, 20 y 30 mg. En estas pruebas se mantuvo la temperatura de reacción a 25°C.

Asimismo con el objetivo de conocer el efecto de la temperatura en la reacción de foto-oxidación de glicerol catalizada con Pt-F-TiO₂, una vez que se concluyeron las pruebas correspondientes a la masa de catalizador, se realizaron reacciones de oxidación del glicerol a distintas temperaturas, manteniendo constante la masa de catalizador. Las temperaturas a las que se llevó a cabo la reacción de oxidación del glicerol, fueron: 25, 30, 35 y 40°C, usando 20 mg de Pt-F-TiO₂ como catalizador.

3.3.3. Efecto de la presencia de oxígeno en la foto-oxidación de glicerol

Al haber concluido las pruebas de temperatura y masa de catalizador correspondientes a los catalizadores de F-TiO₂ y Pt-F-TiO₂, se realizaron experimentos con cada uno de los catalizadores en los cuales se inyectó un flujo continuo de oxígeno, con el propósito de conocer el efecto que éste tiene en la reacción de foto-oxidación de glicerol catalizada con los catalizadores antes mencionados. Se llevaron a cabo las reacciones de foto-oxidación de glicerol a 30 °C, usando 20 mg de catalizador e inyectando un flujo continuo de oxígeno igual a 5 mL/min.

Por último, para efectos comparativos, se realizaron pruebas con el catalizador de TiO₂ sin dopaje alguno, las pruebas que se realizaron fueron llevando a cabo la reacción de foto-oxidación de glicerol a 30 °C usando 20 mg de TiO₂ como catalizador con y sin flujo de oxígeno igual a 5 mL/min.

Para asegurar la reproducibilidad de los métodos empleados en la presente investigación, las reacciones de foto-oxidación de glicerol se llevaron a cabo por triplicado.

3.4. Métodos Analíticos

Durante las reacciones foto-catalíticas se tomaron muestras consecutivas correspondientes a 600 µL. Se tomó una muestra inicial antes de comenzar la reacción, el tiempo cero, después se tomó una muestra cada 15 minutos de iniciada la reacción durante la primera media hora y posteriormente se tomó una muestra cada media hora hasta un tiempo total de 5 horas de reacción.

La temperatura se monitoreó durante todo el tiempo de reacción, aproximadamente cada 5 minutos, manteniéndose constante en un rango de +/- 1 °C.

Cada muestra obtenida fue colocada en refrigeración con el propósito de detener la reacción, y posteriormente se centrifugó a 8000 rpm durante 10 minutos para el catalizador de F-TiO₂ y 10000 rpm durante 10 minutos para el catalizador de Pt-F-TiO₂. La separación de los restos del



catalizador de las muestras se llevó a cabo con el propósito de que este no interfiriera en los análisis de las mismas.

El análisis de muestras se llevó a cabo por espectrofotometría UV-Visible y se evaluó el contenido de Carbono Orgánico Total (TOC).

Para el análisis en UV-Visible, se tomaron 40 μL de cada muestra diluidos con 3 mL de agua desionizada, posteriormente se procedió a analizar las muestras usando un espectrofotómetro Hach DR 5000 UV-Vis.

Para el análisis de TOC, se tomó un volumen de 98 μL de cada muestra y se aforó a 10 mL, posteriormente se analizaron en el equipo SHIMADZU TOC-L.

Por otra parte se analizaron las muestras finales de la reacción de foto-oxidación de glicerol en el equipo infrarrojo.

Así mismo con el propósito de identificar la obtención de los productos de interés, gliceraldehído y dihidroxiacetona, se llevó a cabo un análisis por cromatografía de capa fina, colocando en una placa de sílica gel muestras correspondientes a 50 μL de la solución de glicerol preparada inicialmente para la reacción, 50 μL de una solución de 100 mM de cada uno de los estándares de gliceraldehído (Sigma Aldrich) y dihidroxiacetona (Sigma Aldrich), y por último 50 μL de la muestra obtenida después de 5 horas en la reacción de foto-oxidación de glicerol. La placa de sílica fue colocada en un vaso de precipitados de 250 mL, el cual contenía 15 mL la fase móvil, la cual estaba compuesta por una solución de 0.5 mM de H₂SO₄ y acetonitrilo (Sigma Aldrich), en una relación volumétrica del 65 y 35 % respectivamente. Posteriormente dicha placa fue analizada en una cámara de luz UV para identificar y comparar el desplazamiento de cada una de las especies presentes en la misma.



Capítulo 4: Resultados y Discusión de resultados



4. Resultados y Discusión de resultados

4.1. Reacciones de Foto-oxidación de Glicerol

Para determinar el efecto que tiene el dopaje del catalizador de TiO₂ con F y Pt, se llevaron a cabo varias reacciones de foto-oxidación de glicerol a diferentes condiciones como se muestra en la Tabla 14. Así mismo se realizaron pruebas enfocadas a conocer las mejores condiciones de masa de catalizador usada en la reacción así como la temperatura de la misma, en las cuales la selectividad de la reacción estuviera direccionada hacia la formación de gliceraldehído y dihidroxiacetona.

Tabla 14. Experimentos de foto-oxidación de glicerol a diferentes condiciones.

Experimento	TiO ₂	F-TiO ₂	Pt-F-TiO ₂	Temperatura (°C)	Masa de Catalizador (mg)	Oxígeno
1	-	✓	-	25	10	-
2	-	✓	-	25	15	-
3	-	✓	-	25	20	-
4	-	✓	-	25	30	-
5	-	✓	-	30	20	-
6	-	✓	-	35	20	-
7	-	-	✓	25	10	-
8	-	-	✓	25	15	-
9	-	-	✓	25	20	-
10	-	-	✓	25	30	-
11	-	-	✓	30	20	-
12	-	-	✓	35	20	-
13	-	-	✓	40	20	-
14	✓	-	-	30	20	-
15	✓	-	-	30	20	✓
16	-	-	-	30	20	✓
17	-	-	✓	30	20	✓

En la Fig. 24, se muestran los espectros de absorbancia típicos de las muestras obtenidas de la reacción de foto-oxidación de glicerol.

Dentro de los productos que se desean obtener en esta reacción de foto-oxidación de glicerol, se encuentran el gliceraldehído y la dihidroxiacetona, los cuales deben su importancia debido a que son precursores de otros compuestos importantes como ácido tartárico y el ácido fórmico.

El gliceraldehído y la dihidroxiacetona presentan lecturas en la región UV a longitudes de onda de 272 nm y 270 nm respectivamente. Al analizar los datos de absorbancia de las muestras de reacción, se observa que el máximo de absorbancia se presenta a una longitud de onda de 266 nm, lo que indica que los productos de reacción deseados, tanto el gliceraldehído como la dihidroxiacetona, presentan un desplazamiento hipsocrómico.

El efecto hipsocrómico que presentan las especies de interés formadas durante la reacción, gliceraldehído y dihidroxiacetona, se debe principalmente al medio en el que se encuentran, ya que este está compuesto también por los distintos ácidos formados durante la reacción, los cuales contribuyen al desplazamiento del máximo de energía absorbido hacia longitudes de onda menores.

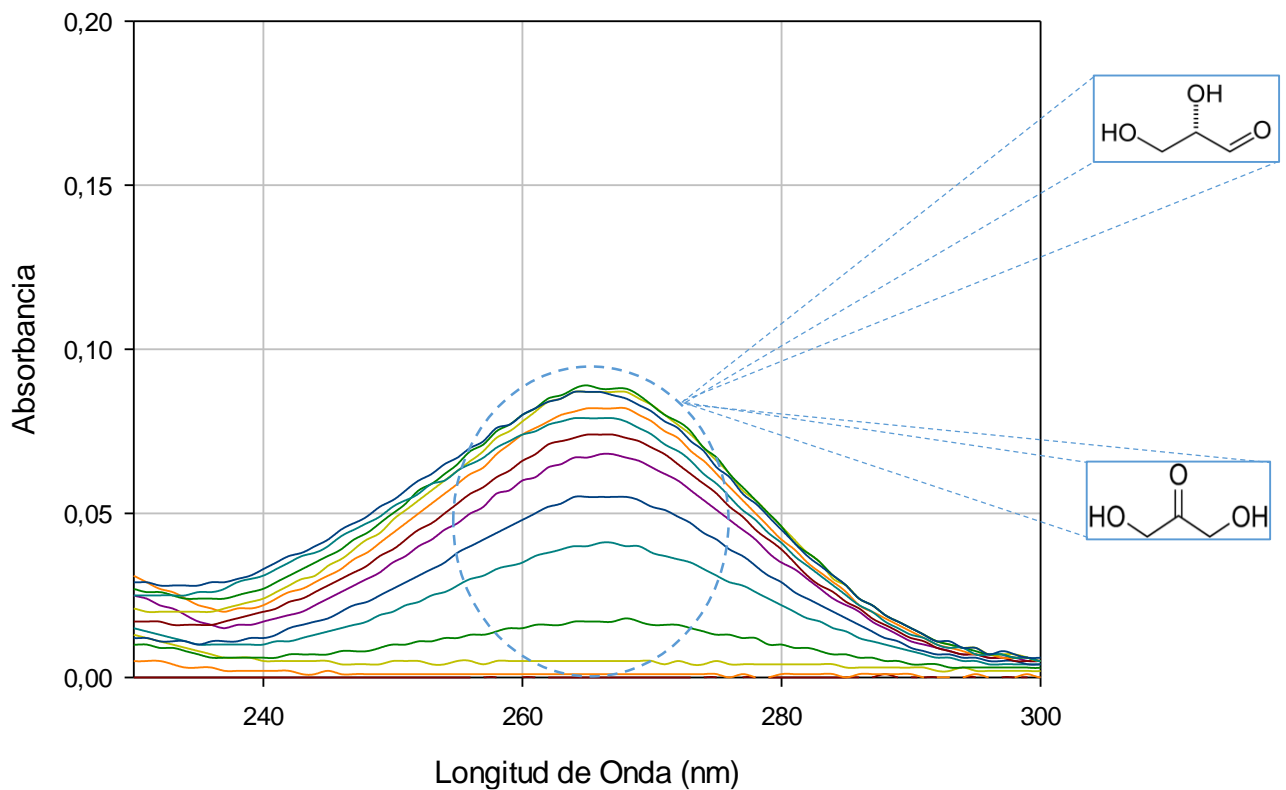


Figura 24. Espectro UV típico de las muestras de la reacción de foto-oxidación de glicerol.

4.1.1. Determinación de la concentración de gliceraldehído y dihidroxiacetona de las reacciones de foto-oxidación de glicerol

A partir de los datos de absorbancia obtenidos, mostrados en el anexo 1, de cada una de las reacciones de foto-oxidación de glicerol, se calculó la concentración de gliceraldehído y dihidroxiacetona que se obtiene con cada uno de los catalizadores usados.

De acuerdo con la ley de Lamber Beer, la concentración es proporcional a la absorbancia, como se indica en la ecuación (13); en donde A es la absorbancia a cierta longitud de onda, ϵ es el coeficiente de absortividad molar, b la longitud de paso y C la concentración.

$$A = \epsilon b C \dots\dots\dots (13)$$

De acuerdo con las curvas de calibración elaboradas para los compuestos de interés, gliceraldehído y dihidroxiacetona, la longitud de onda a la que se identifican dichos compuestos es $\lambda=272$ nm y $\lambda=270$ nm respectivamente.

Con el fin de conocer la concentración de cada uno de estos compuestos y debido a que ambos absorben energía a longitudes de onda cercanas, se aplicó el concepto básico el cual denota lo siguiente: la absorbancia UV total de una muestra (A_T^λ) es igual a la suma de la absorbancia de cada cromoforo (A_n^λ) a una longitud de onda específica (λ).

$$A_T^\lambda = A_1^\lambda + A_2^\lambda + A_3^\lambda + A_4^\lambda + \dots + A_n^\lambda \dots\dots\dots (14)$$



Para poder establecer la correcta concentración de cada compuesto, fue necesario calcular los coeficientes de absorptividad molar de gliceraldehído y dihidroxiacetona (ϵ_{GCA} , ϵ_{DHA}) a 272 y 270 nm.

Las λ 's corresponden a las regiones del UV en donde cada compuesto absorbe la máxima energía. Para determinar los coeficientes de absorptividad molar a cada λ_{max} , fue necesario graficar la curva de calibración del estándar de gliceraldehído y dihidroxiacetona.

Después de calcular los coeficientes de absorptividad molar, se prosiguió a calcular la concentración de cada compuesto, para esto la absorbancia de las muestras de las reacciones de foto-oxidación de glicerol fueron medidas a 270 y 272 nm, estableciendo el siguiente sistema de ecuaciones lineares.

$$A_T^{270} = \epsilon_{DHA}^{270} b C_{DHA} + \epsilon_{GCA}^{270} b C_{GCA} \quad \dots\dots\dots (15)$$

$$A_T^{272} = \epsilon_{DHA}^{272} b C_{DHA} + \epsilon_{GCA}^{272} b C_{GCA} \quad \dots\dots\dots (16)$$

El sistema de ecuaciones lineares fue resuelto con Solver Excel 2013, para cada tiempo de reacción.

A partir de los resultados y de la aplicación del método descrito anteriormente, se determinó que la única especie que contribuye a la absorbancia registrada en los resultados del equipo UV, es el gliceraldehído. Se determinó que la dihidroxiacetona no se ve reflejada en los resultados de absorbancia reportados, ya que al aplicar el método con el que se determinó la concentración de las especies a través del uso de la ley de Lambert Beer, al resolver el sistema de ecuaciones generado por el método, la solución a la variable relacionada con la concentración de dihidroxiacetona (C_{DHA}) resulta ser igual a cero, y debido a que ninguna otra especie que se genera durante la reacción se lee a alguna longitud de onda cercana a la mostrada en los resultados del UV, se concluye que el gliceraldehído es el único compuesto que contribuye a la absorbancia registrada por el equipo UV y por lo tanto todos los datos de absorbancia obtenidos corresponden al gliceraldehído. Asimismo comparando los resultados obtenidos en estos experimentos con los obtenidos por Mineiro, et. al., el dopaje con F del TiO₂ favorece la formación de gliceraldehído sobre la dihidroxiacetona, asimismo reportan cuando se usan concentraciones altas de glicerol, mayores a 20 mM, al inicio de la reacción, se inhibe la formación de dihidroxiacetona durante la reacción⁸¹.

4.1.2. Reacción de foto-oxidación de glicerol catalizada con F-TiO₂

4.1.2.1. Efecto de la masa de catalizador en la reacción de foto-oxidación de glicerol catalizada con F-TiO₂

En la Fig. 25 y 26 se muestran las comparaciones de los resultados de concentración de gliceraldehído obtenidos al emplear distintas concentraciones de F-TiO₂ en la reacción de foto-oxidación de glicerol, manteniendo la temperatura de la misma a 25°C.

Como se puede observar, a medida que se incrementa la concentración del catalizador empleada durante la reacción de foto-oxidación del glicerol, se mejora en cierta medida la conversión de glicerol en gliceraldehído, ya que la concentración de este último, a lo largo de la reacción, se incrementa a medida que se aumenta la concentración de catalizador empleada en la reacción.

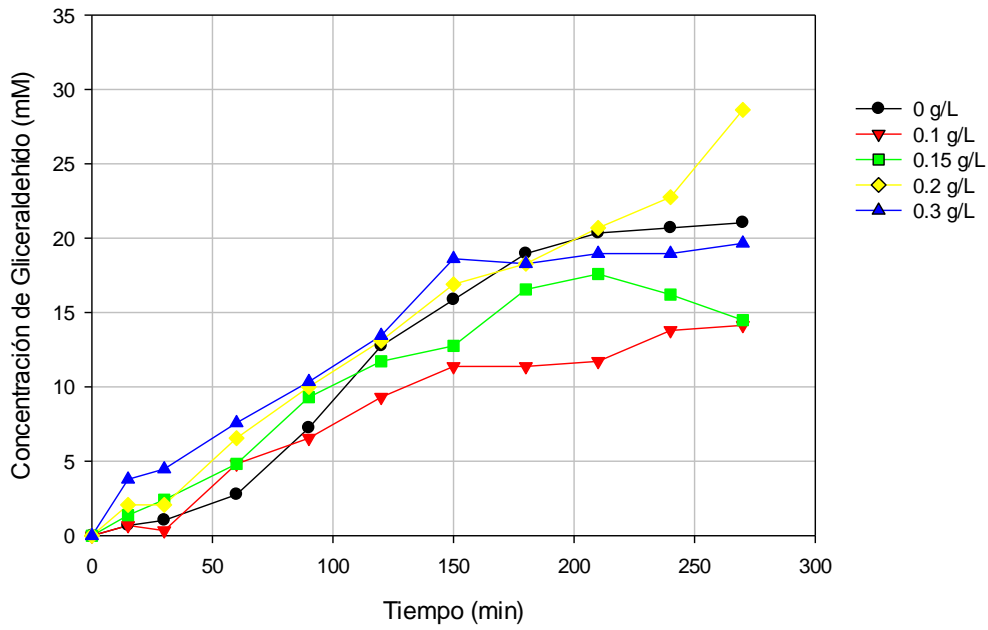


Figura 25. Concentración de gliceraldehído obtenida en las reacciones de foto-oxidación de glicerol a 25 °C, usando distintas concentraciones de F- TiO_2 como catalizador.

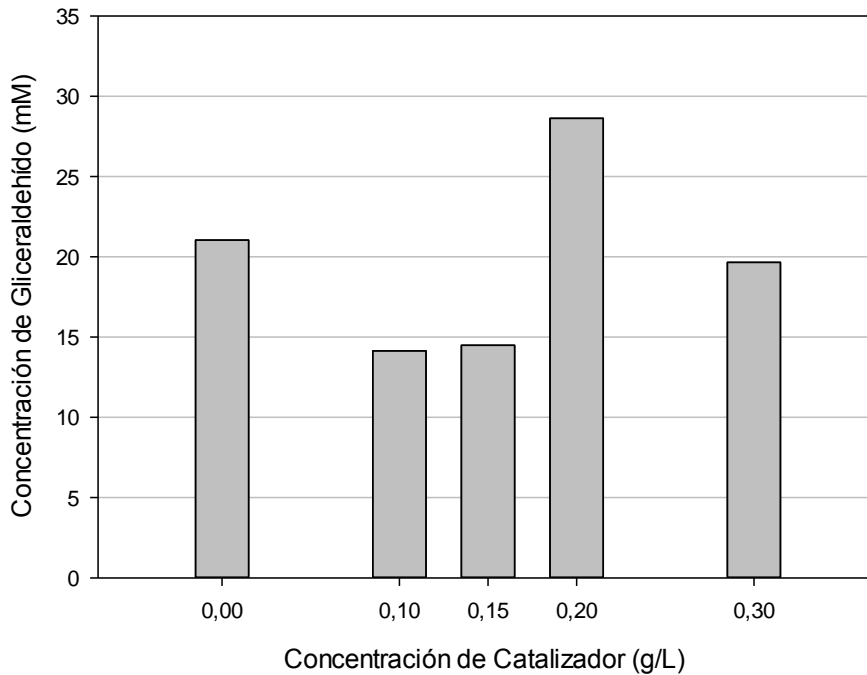


Figura 26. Concentraciones máximas de gliceraldehído obtenidas en las reacciones de foto-oxidación de glicerol a 25 °C, usando distintas concentraciones de F- TiO_2 como catalizador.

Sin embargo asimismo se puede observar, en la Fig. 27, al comparar los resultados obtenidos al usar 0.2 g/L y 0.3 g/L de F- TiO_2 en la reacción de foto-oxidación de glicerol, que después de 180 minutos de reacción transcurridos, la concentración de gliceraldehído disminuye para la



reacción en la cual se usa 0.3 g/L mg de catalizador. Lo anterior se puede deber a dos cosas principalmente, una de ellas es que al aumentar la cantidad de catalizador, el gliceraldehído reaccione mucho más rápido formando los ácidos subsecuentes de la reacción.

Otra razón por la cual la concentración de gliceraldehído disminuye, al aumentar la masa de catalizador empleada en la reacción, puede ser debida al efecto de apantallamiento que se produce por la alta concentración del catalizador presente en el medio de reacción, evitando que la luz ultravioleta proveniente de la lámpara, alcance a irradiar a todas las partículas que se encuentran dentro del volumen de reacción⁸⁵.

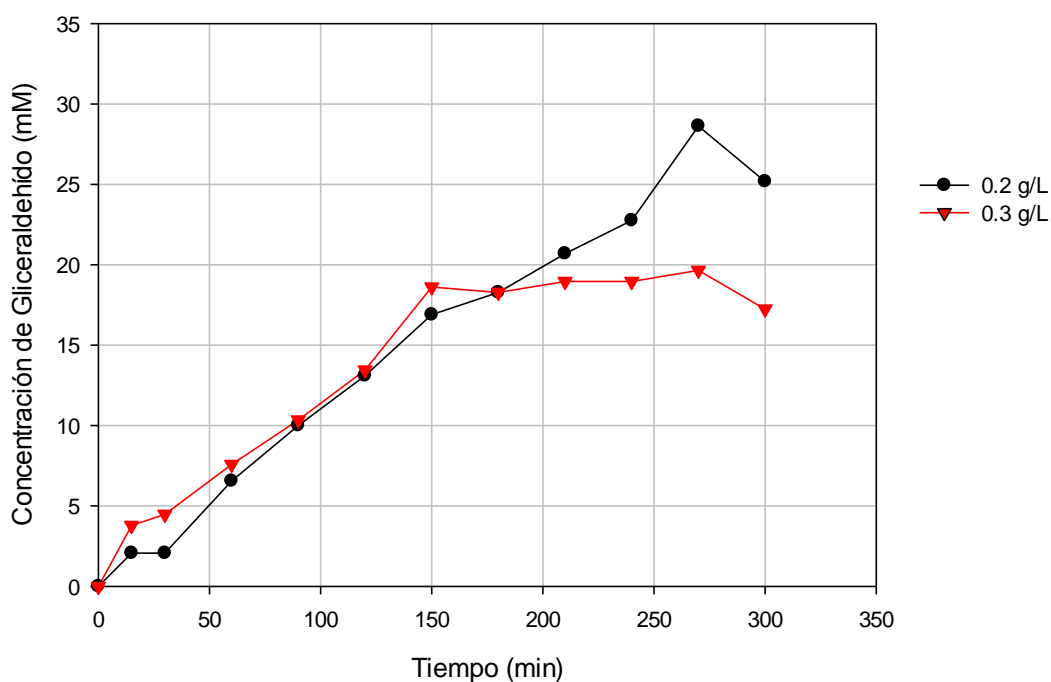


Figura 27. Concentración de gliceraldehído obtenida en las reacciones de foto-oxidación de glicerol a 25 °C, usando 0.2 y 0.3 g/L de F-TiO₂ como catalizador.

4.1.2.2. Efecto de la temperatura en la reacción de foto-oxidación de glicerol catalizada con F-TiO₂

En la Fig. 28 se muestra la comparación de las concentraciones de gliceraldehído obtenidas llevando a cabo las reacciones de foto-oxidación del glicerol a distintas temperaturas, usando 0.2 g/L de F-TiO₂ como catalizador en cada una de ellas.

Se puede observar que al aumentar la temperatura de la reacción de foto-oxidación de glicerol, de 25 °C a 30 °C, se logra obtener un incremento notable en la concentración de gliceraldehído durante casi todo el tiempo de reacción, mientras que al llevar a cabo la reacción a 35 °C la concentración de gliceraldehído solo es mayor durante los primeros 180 minutos de reacción y termina siendo menor al final de la misma, sin poder alcanzar al máximo obtenido al llevar a cabo la reacción a 30 °C. Este primer gran incremento en la concentración de gliceraldehído durante los primeros 180 min de reacción, se debe a que el aumento de la temperatura facilita el movimiento molecular, y como consecuencia las especies presentes en la reacción interactúan con mayor facilidad haciendo posible que la reacción sea más rápida, sin embargo este aumento



en la velocidad de la reacción, conlleva a que el gliceraldehído formado durante los primeros 180 min reaccione aún más rápido para formar los productos subsecuentes de la reacción.

Así mismo, de acuerdo a los resultados, se puede decir que la activación del catalizador de F- TiO_2 se debe únicamente a su interacción con la luz UV y que la temperatura no influye para que esté presente mayor actividad.

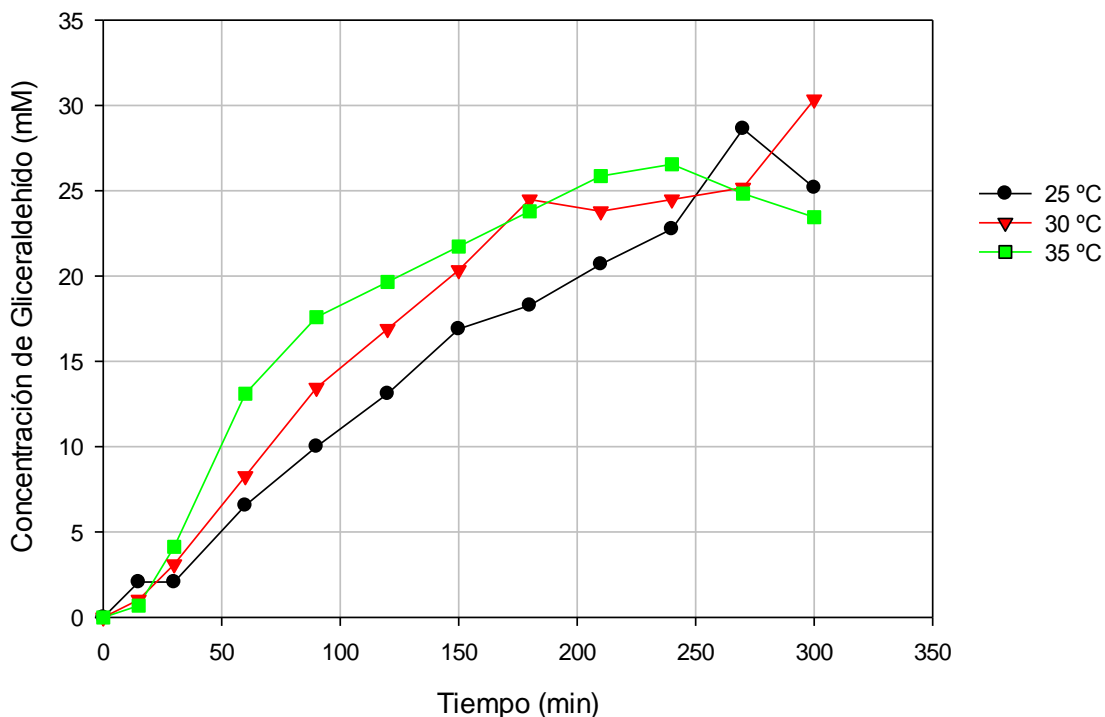


Figura 28. Concentración de gliceraldehído obtenida en las reacciones de foto-oxidación de glicerol a distintas temperaturas, usando 0.2 g/L de F- TiO_2 como catalizador.

4.1.3. Reacción de foto-oxidación de glicerol catalizada con Pt-F- TiO_2

4.1.3.1. Efecto de la masa de catalizador en la reacción de foto-oxidación de glicerol catalizada con Pt-F- TiO_2

Los resultados correspondientes al efecto ocasionado por la masa de catalizador de Pt-F- TiO_2 en la reacción de foto-oxidación de glicerol a 25 °C se muestran en la Fig. 29.

La concentración de gliceraldehído muestra un comportamiento similar al observado al usar el catalizador de F- TiO_2 . Se pudo observar que el aumento en concentración de Pt-F- TiO_2 en la reacción de foto-oxidación de glicerol, aumenta en cierta medida la concentración de gliceraldehído.

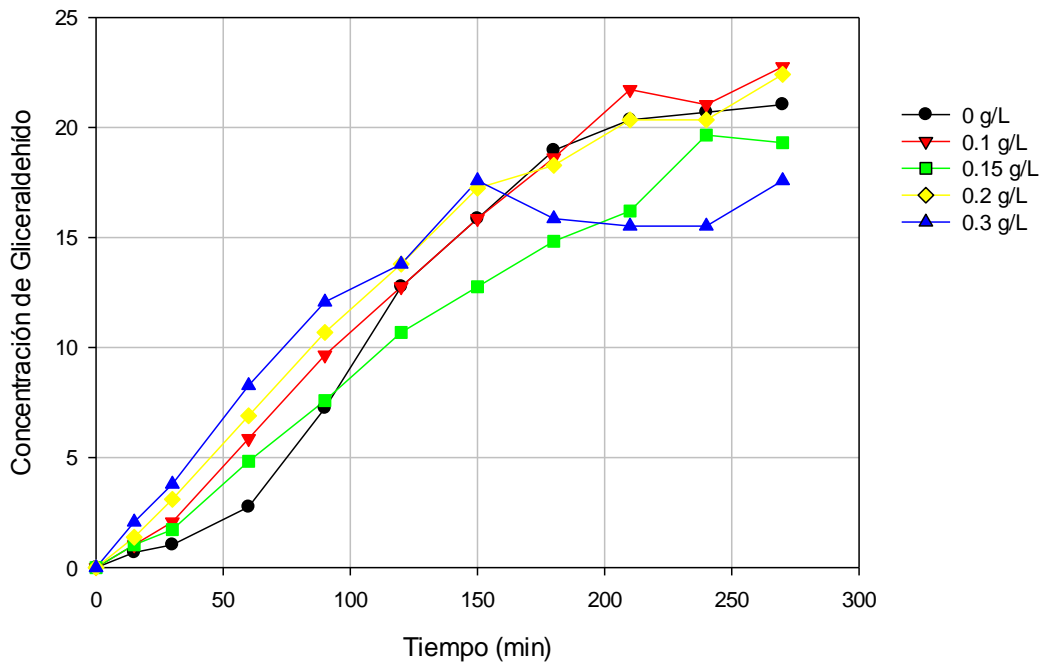


Figura 29. Concentración de gliceraldehído obtenida en las reacciones de foto-oxidación de glicerol a 25 °C, usando distintas concentraciones de Pt-F-TiO₂ como catalizador.

En la Fig. 30 se muestra la comparación de los resultados de concentración obtenidos usando 0.1, 0.2 y 0 g/L durante las reacciones de foto-oxidación de glicerol, siendo estas concentraciones las que mostraron mejores resultados con respecto a la obtención de gliceraldehído.

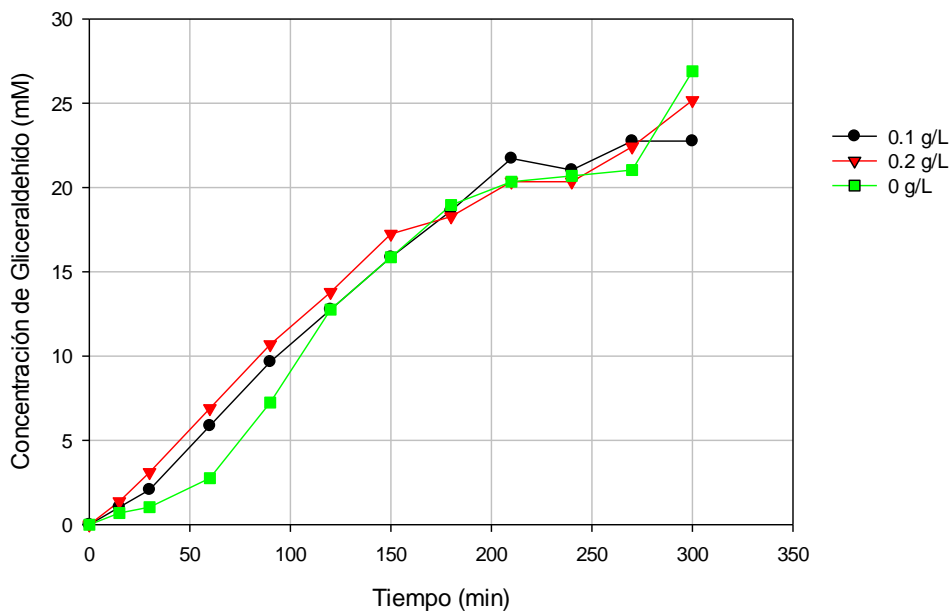


Figura 30. Concentración de gliceraldehído obtenida en las reacciones de foto-oxidación de glicerol a 25 °C, usando 0, 0.1 y 0.2 g/L de Pt-F-TiO₂ como catalizador.



Se puede observar una ligera diferencia en la concentración de gliceraldehído a lo largo de la reacción, al usar concentraciones de 0.1, 0.2 g/L de catalizador y sin catalizador, sin embargo de entre estas tres, el máximo más sobresaliente después de 300 minutos de reacción se obtiene al usar 0.2 g/L de Pt-F- TiO_2 en la reacción.

Con el fin de hacer más evidente la deficiencia en la obtención de gliceraldehído al usar concentraciones de catalizador mayores a 0.2 g/L en la reacción de foto-oxidación de glicerol, en la Fig. 31 y 32, se muestra que al usar una concentración mayor a 0.2 g/L, la concentración de gliceraldehído disminuye, lo cual se puede deber, a que el gliceraldehído reacciona más rápido formando los ácidos subsecuentes en la reacción o a que el exceso de catalizador en el medio de reacción provoca un efecto de apantallamiento, evitando que la luz ultravioleta proveniente de la lámpara, alcance a irradiar a todas las partículas que se encuentran dentro del volumen de reacción⁸⁵.

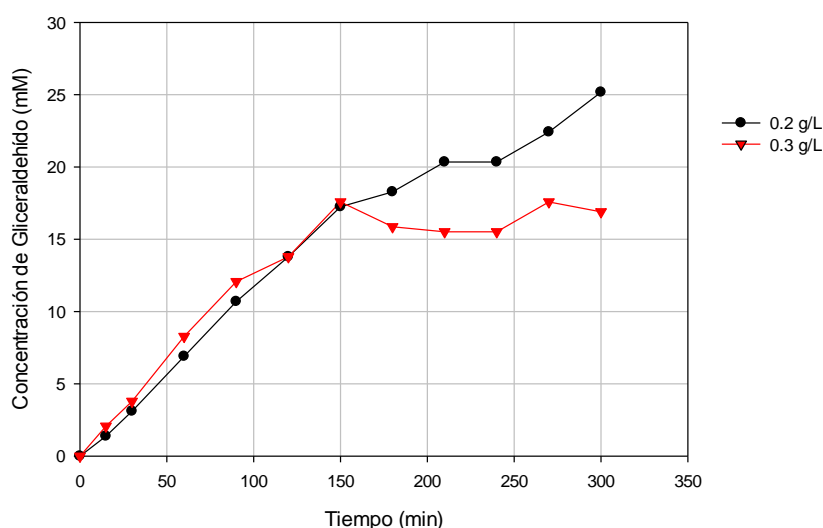


Figura 31. Concentración de gliceraldehído obtenida en las reacciones de foto-oxidación de glicerol a 25 °C, usando 0.2 y 0.3 g/L de Pt-F- TiO_2 como catalizador.

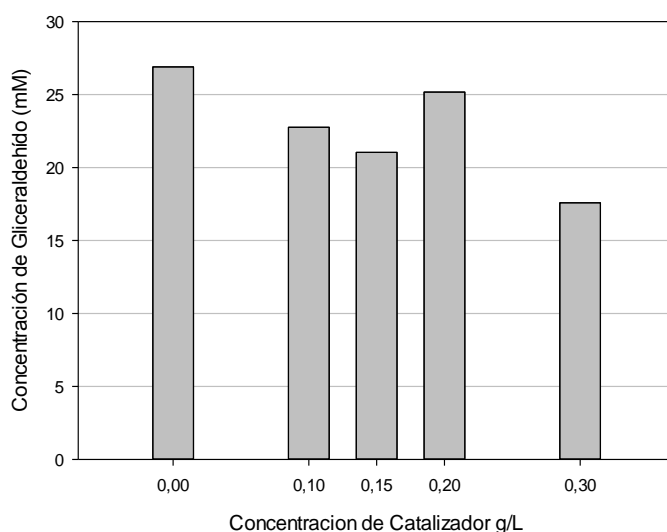




Figura 32. Concentración de gliceraldehído máximas obtenidas en las reacciones de foto-oxidación de glicerol a 25 °C, usando 0.2 y 0.3 g/L de Pt-F- TiO_2 como catalizador.

4.1.3.2. Efecto de la temperatura en la reacción de foto-oxidación de glicerol catalizada con Pt-F- TiO_2

En la Fig. 33 se muestran los resultados correspondientes a los experimentos en los cuales la reacción de foto-oxidación de glicerol se llevó a cabo a distintas temperaturas, usando 0.2 g/L de Pt-F- TiO_2 como catalizador.

Se puede observar que al aumentar la temperatura a la que se lleva a cabo la reacción, aumenta también la concentración de gliceraldehído durante la misma. Lo anterior puede deberse a que el catalizador sufre una activación térmica⁸⁶, debido a la presencia del Pt en el catalizador, y que entre más aumente la temperatura este presentara mucha mayor actividad.

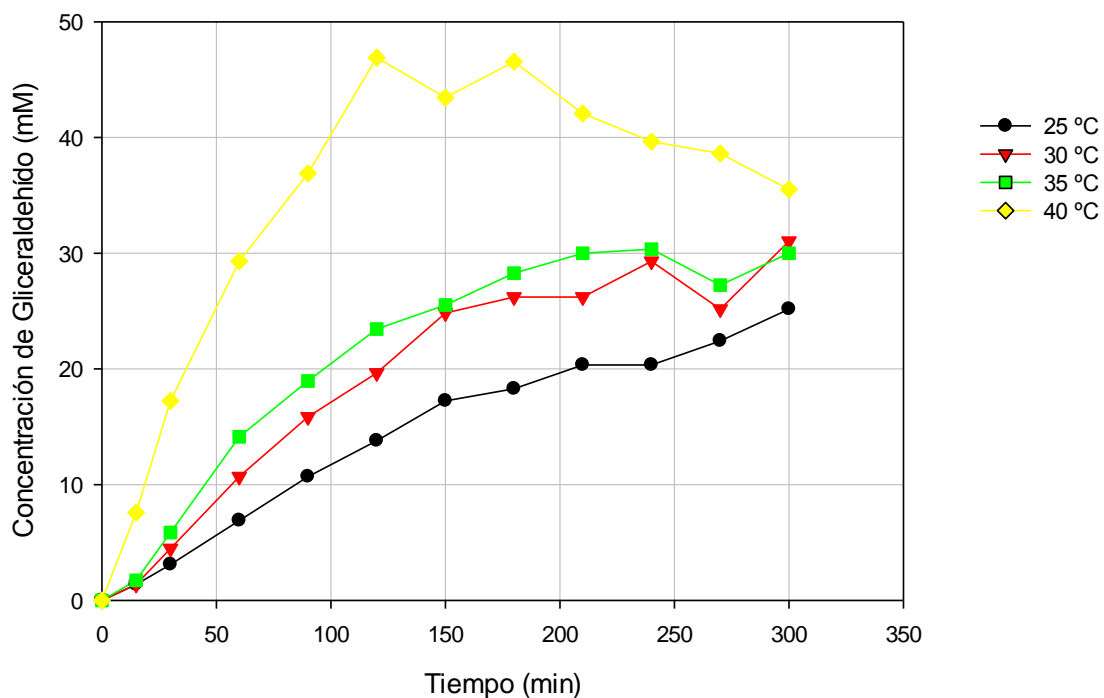


Figura 33. Concentración de gliceraldehído obtenida en las reacciones de foto-oxidación de glicerol a distintas temperaturas, usando 0.2 g/L de Pt-F- TiO_2 como catalizador.

4.1.4. Efecto del Pt y el F en la reacción de foto-oxidación de glicerol catalizada con TiO_2 .

En las Fig. 34, 35 y 36 se comparan los resultados de concentración de gliceraldehído, que arroja el uso de los catalizadores de Pt-F- TiO_2 y F- TiO_2 bajo las mismas condiciones de reacción, tanto de temperatura como concentración de catalizador utilizada, esta última es igual a 0.2 g/L.

Como se puede observar, en la Fig. 34, ambos catalizadores muestran concentraciones de gliceraldehído parecidas durante casi todo el tiempo de reacción, teniendo un pequeño cambio después de los 210 minutos de reacción, en el cual se aprecia que el catalizador de F- TiO_2 muestra mejores resultados, y que al llegar a los 300 minutos de reacción ambos catalizadores



muestran resultados muy similares. Esto sugiere que bajo estas condiciones de reacción, 25 °C y 0.2 g/L de catalizador, el mejor catalizador es el de F- TiO_2 .

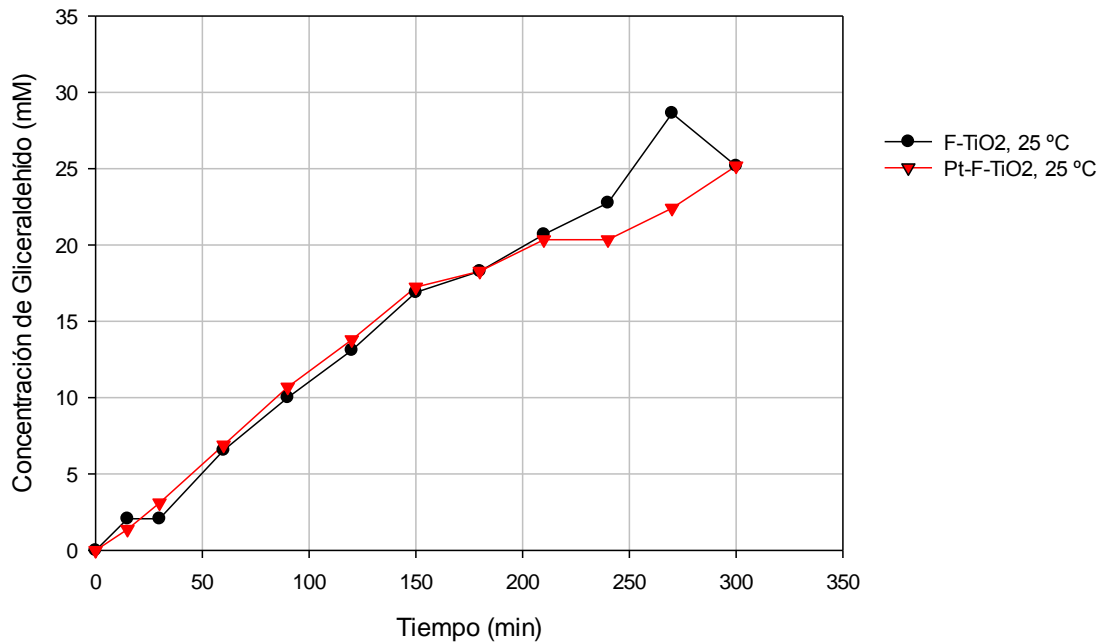


Figura 34. Comparación del efecto de los catalizadores F- TiO_2 y Pt-F- TiO_2 en la oxidación de glicerol a 25°C.

Por otra parte, en la Fig. 35 se puede observar que con el catalizador de Pt-F- TiO_2 se alcanza una concentración de gliceraldehído ligeramente mayor a la alcanzada con el catalizador de F- TiO_2 durante casi todo el tiempo de reacción, sin embargo éste se ve igualado a partir de los 270 minutos de reacción transcurridos. Bajo estas condiciones se recomienda detener la reacción a los 240 minutos de reacción.

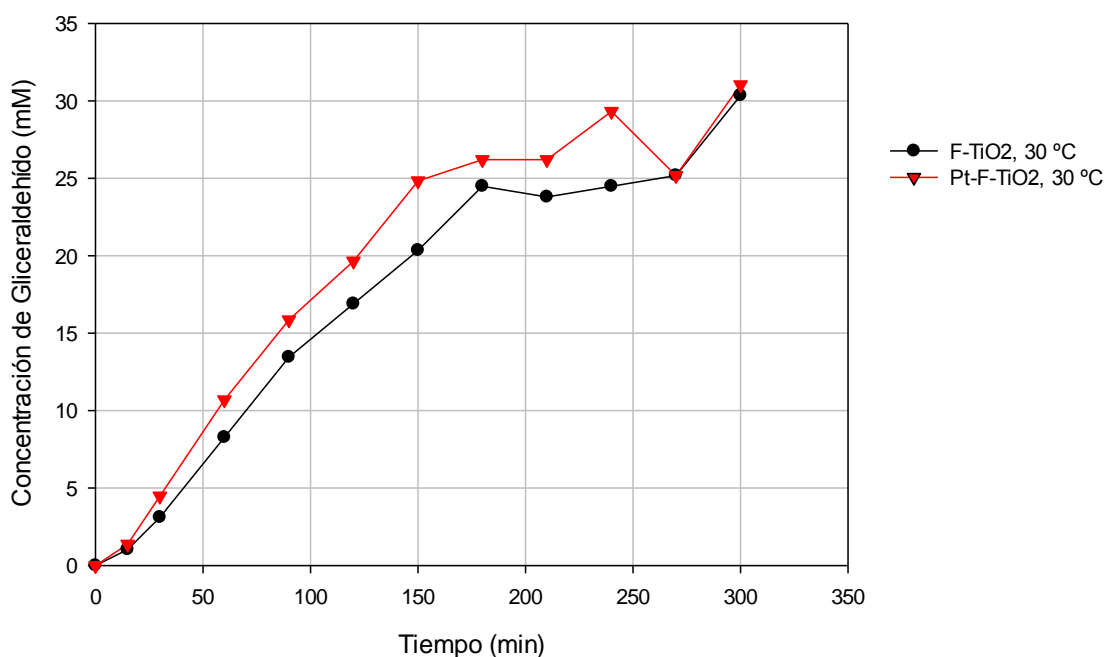


Figura 35. Comparación del efecto de los catalizadores F-TiO₂ y Pt-F-TiO₂ en la oxidación de glicerol a 30°C.

En la Fig. 36, se puede observar claramente que al usar el catalizador de Pt-F-TiO₂ se alcanza la mayor concentración de gliceraldehído comparada con la obtenida por el catalizador de F-TiO₂, esto se debe a que el catalizador de Pt-F-TiO₂ presenta mayor actividad, debida a que, además de la activación por la luz UV, presenta una activación térmica por la presencia del Pt, mientras que el catalizador de F-TiO₂ únicamente se ve activado por la luz UV, haciéndolo menos activo que el catalizador de Pt-F-TiO₂ a temperaturas altas, asimismo hay que resaltar que Pt actúa como colector de electrones, disminuyendo la recombinación del par electrón-hueco y aumentando así la eficiencia de la reacción.

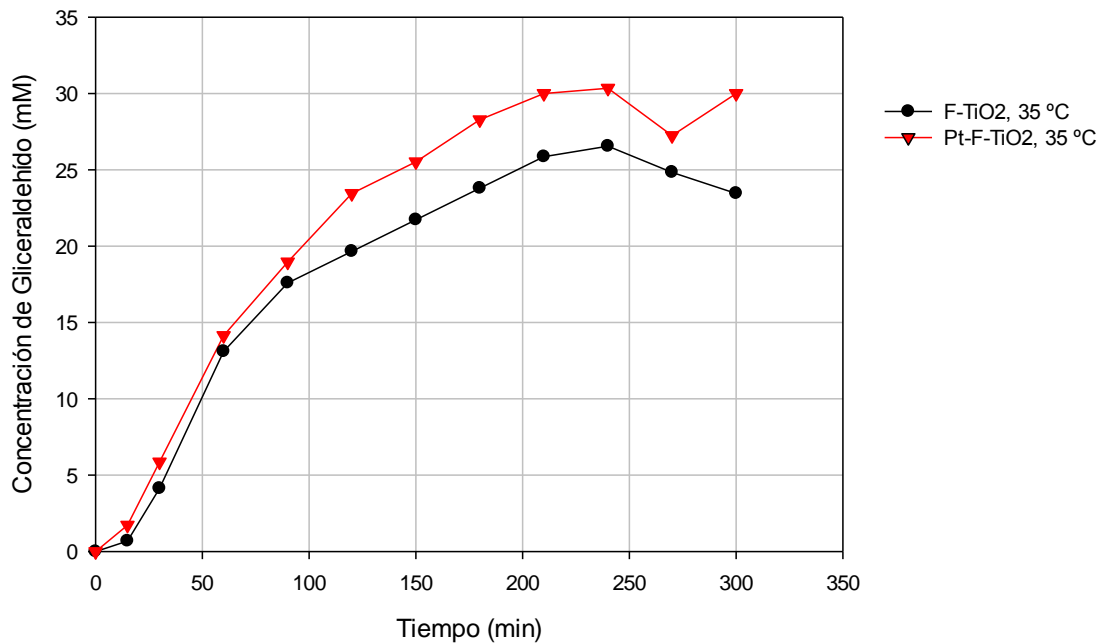


Figura 36. Comparación del efecto de los catalizadores F-TiO₂ y Pt-F-TiO₂ en la oxidación de glicerol a 35°C.

Asimismo con el fin de tener un panorama más amplio del efecto que tiene el dopaje de Pt y F en el catalizador de TiO_2 , se hace una comparación de los resultados obtenidos de las reacciones de foto-oxidación de glicerol a 30°C usando 0.2 g/L de catalizador para cada reacción, dicha comparación se muestra en la Fig. 37. Como se puede observar no existe una diferencia muy marcada en la concentración de gliceraldehído obtenida durante los primeros 60 minutos de reacción con los catalizadores de TiO_2 y F-TiO₂, aunque se puede observar que después de este tiempo, con el catalizador de F-TiO₂, se obtiene mayor concentración de comparándola con la obtenida con el catalizador de TiO_2 . Asimismo se puede observar que el catalizador de Pt-F-TiO₂ arroja los mejores resultados de concentración de gliceraldehído durante casi todo el tiempo de reacción, lo que indica que el dopaje del catalizador de TiO_2 tanto con Pt como con F aumenta en gran medida la eficiencia del mismo en la reacción de foto-oxidación de glicerol para obtener gliceraldehído como producto final de reacción.

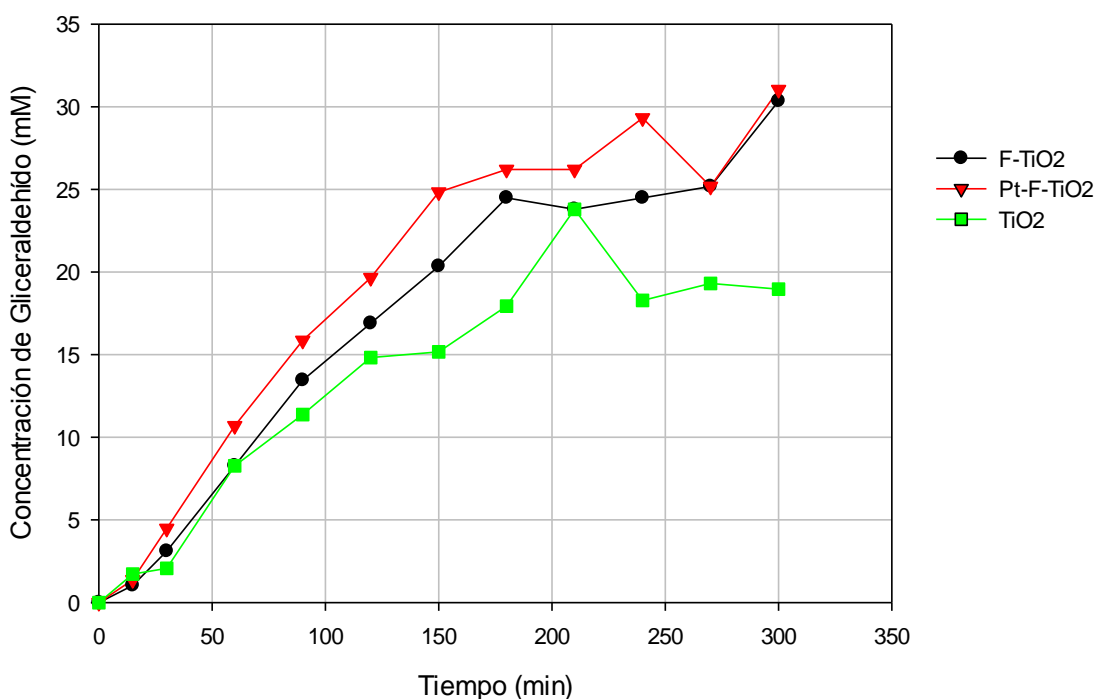


Figura 37. Comparación del efecto de los catalizadores TiO_2 , $F-TiO_2$ y $Pt-F-TiO_2$ en la oxidación de glicerol a $30\text{ }^\circ\text{C}$.

4.1.5. Monitoreo del grado de mineralización de glicerol

Con el propósito de monitorear la reacción, en el sentido de conocer si la misma llevaba al glicerol a la mineralización total, para formar CO_2 y H_2^6 , se analizaron las muestras en el equipo SHIMADZU TOC-L, el cual muestra una medida de la concentración de carbono orgánico que contiene una muestra.

En la Fig. 38 se muestran los resultados arrojados por el análisis TOC para cada una de las reacciones de foto-oxidación de glicerol a $25\text{ }^\circ\text{C}$ utilizando distintas concentraciones de $F-TiO_2$ como catalizador. Como se puede observar, la concentración de carbono orgánico, no disminuye en gran medida a lo largo de todo el tiempo de reacción transcurrido, lo cual indica que la reacción no llega a mineralizar completamente el glicerol.

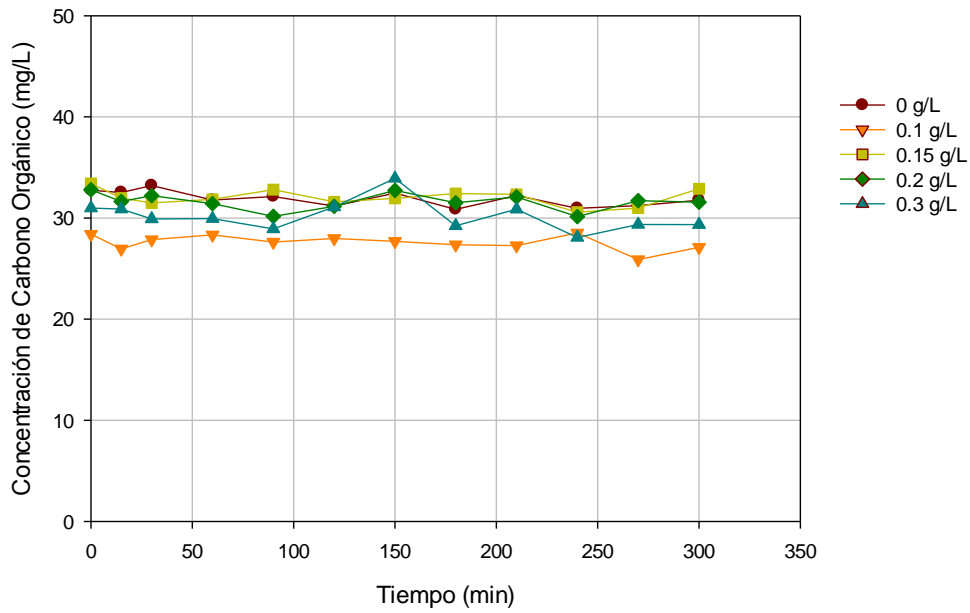


Figura 38. Concentración de carbono orgánico en las reacciones de foto-oxidación de glicerol a 25 °C, utilizando distintas concentraciones del catalizador de F-TiO₂.

De la misma forma en la Fig. 39 se muestran los resultados arrojados por el análisis TOC para cada una de las reacciones de foto-oxidación de glicerol llevadas a cabo a distintas temperaturas, manteniendo constante la concentración de catalizador empleada en la reacción, la cual es igual a 0.2 g/L de F-TiO₂. Se puede observar que incluso al aumentar la temperatura de la reacción, no se llega a alcanzar la degradación de glicerol para formar CO₂ y H₂⁶.

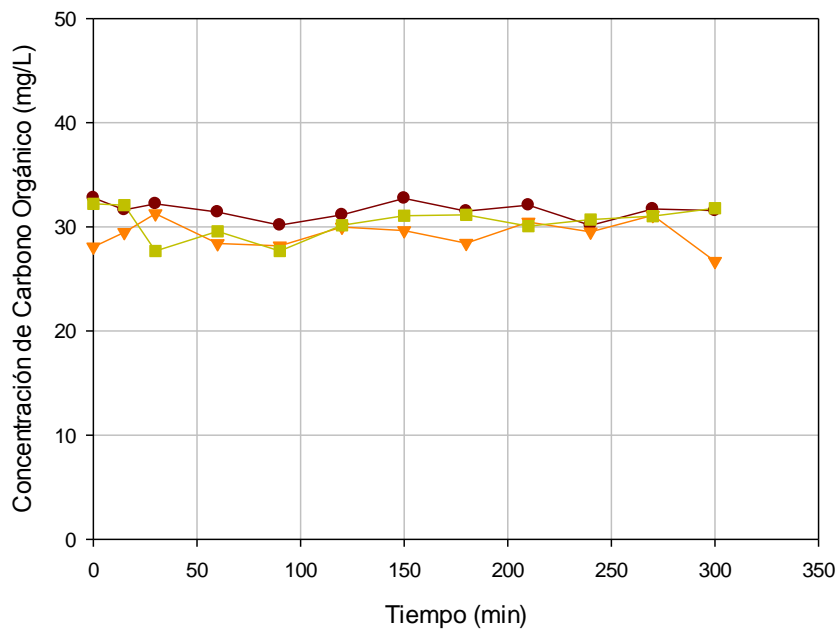


Figura 39. Concentración de carbono orgánico en las reacciones de foto-oxidación de glicerol a distintas temperaturas, utilizando la misma concentración del catalizador de F-TiO₂.



En la Fig. 40 se muestran los resultados de los análisis de TOC, relacionados con las reacciones de foto-oxidación de glicerol a 25 °C, utilizando distintas concentraciones de Pt-F- TiO_2 en la reacción. Se puede observar que de igual manera que al usar el catalizador de F- TiO_2 , la reacción de foto-oxidación de glicerol, no llega a degradar el glicerol hasta la formación de CO_2 y H_2 ⁶.

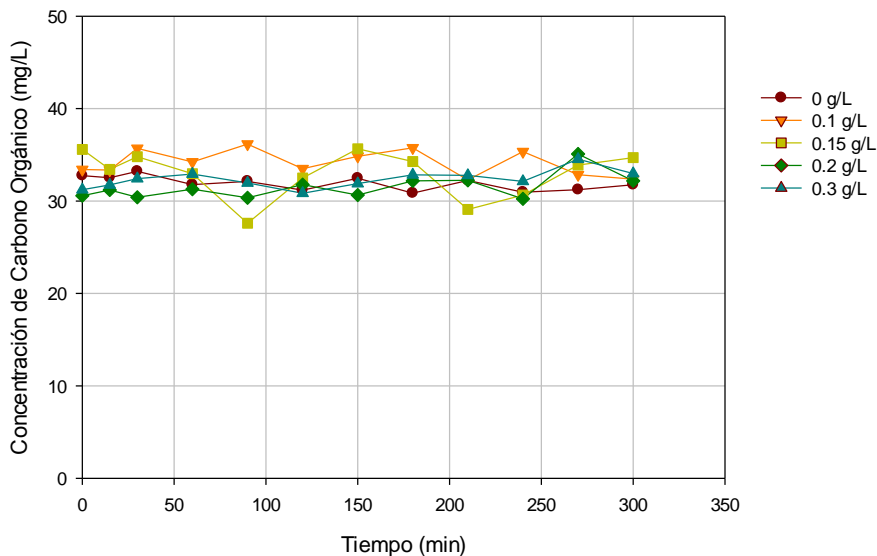


Figura 40. Concentración de carbono orgánico en las reacciones de foto-oxidación de glicerol a 25 °C, utilizando distintas concentraciones del catalizador de Pt-F- TiO_2 .

De la misma manera, en la Fig. 41, se puede observar que aun aumentando la temperatura a la que se lleva a cabo la reacción, la concentración de carbono orgánico permanece casi constante, lo cual nos indica que la reacción de foto-oxidación no alcanza a degradar el glicerol hasta la formación de CO_2 y H_2 .

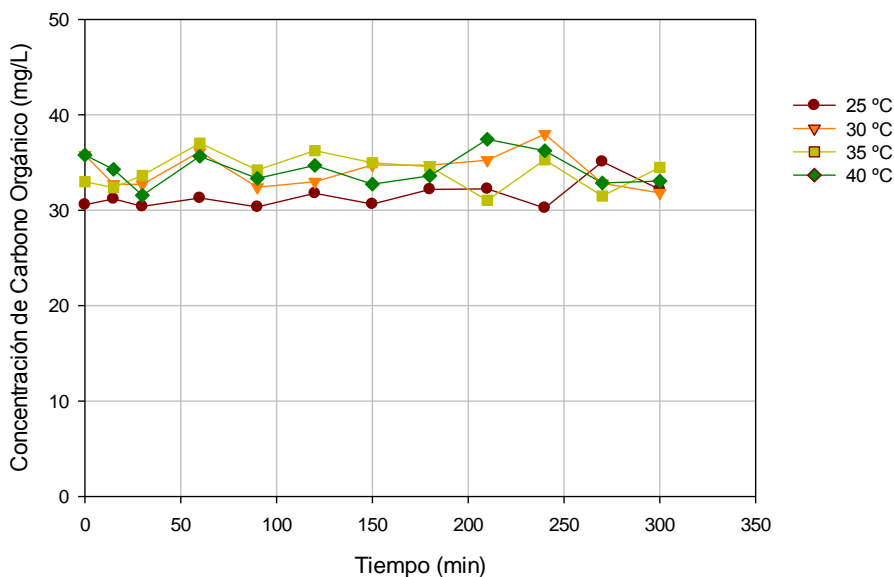


Figura 41. Concentración de carbono orgánico en las reacciones de foto-oxidación de glicerol a distintas temperaturas, utilizando la misma concentración del catalizador de Pt-F- TiO_2 .



4.1.6. Efecto de la presencia de oxígeno en la reacción de foto-oxidación de glicerol

Con el propósito de profundizar un poco más en las condiciones adecuadas para obtener una mayor selectividad de gliceraldehído y dihidroxiacetona en la reacción de foto-oxidación de glicerol, se hicieron algunas reacciones inyectando un flujo constante de oxígeno igual a 5 mL/min.

En la Fig. 42, se muestran los resultados representativos de la lectura de barrido del espectrofotómetro Hach DR 5500 UV-Vis, para las muestras de la reacción de foto-oxidación de glicerol a 30 °C usando 20 mg de F- TiO_2 , Pt-F- TiO_2 y TiO_2 como catalizadores y con inyección continua de oxígeno igual a 5 mL/min. Como se puede observar, no hay una señal de absorción sobresaliente en la lectura del barrido UV, lo cual indica que la concentración de gliceraldehído y dihidroxiacetona es muy baja o nula, lo que indica que la inyección de oxígeno durante la reacción provoca que tanto el gliceraldehído como la dihidroxiacetona que se llega a formar reaccionen muy rápido para formar los ácidos subsecuentes en la reacción.

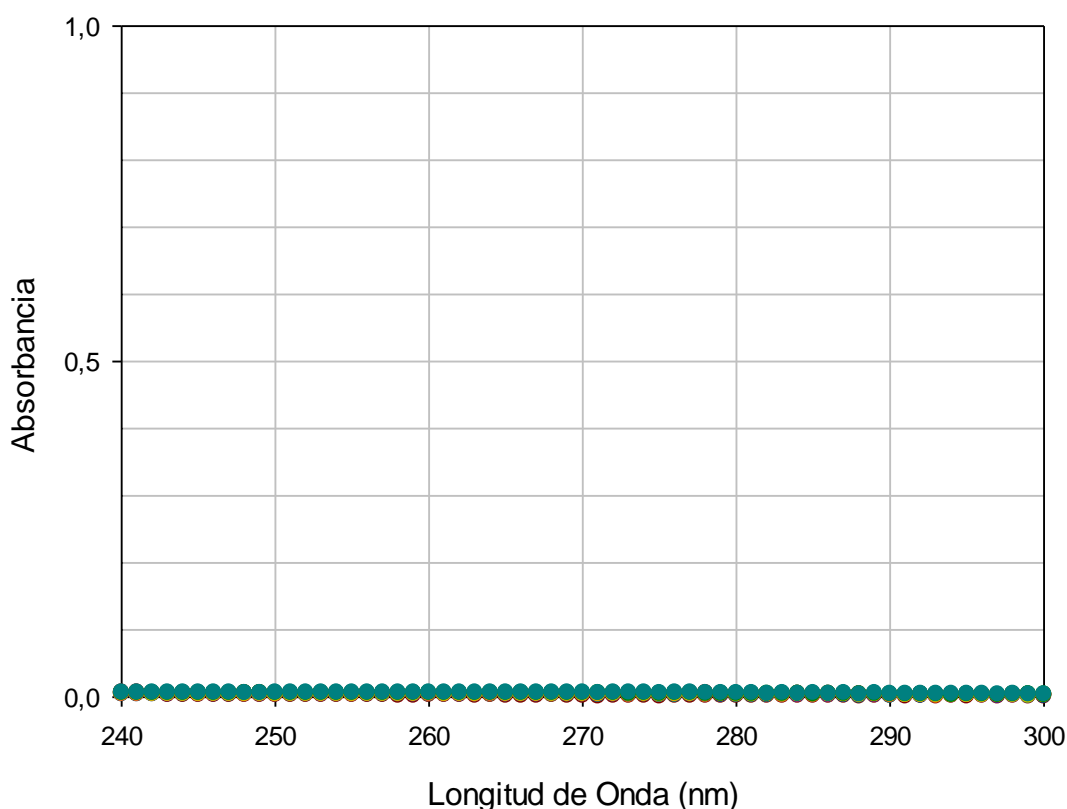


Figura 42. Barrido UV representativo de la reacción de foto-oxidación de glicerol a 30 °C usando 0.2 g/L de F- TiO_2 , Pt-F- TiO_2 y TiO_2 como catalizador con inyección continua de oxígeno igual a 5 mL/min.



4.2. Compendio de resultados de las reacciones de foto-oxidación de glicerol

En la Tabla 15, se muestran las concentraciones máximas obtenidas en cada una de las reacciones de foto-oxidación de glicerol usando el catalizador de F- TiO_2 .

Tabla 15. Condiciones y concentraciones máximas obtenidas en las reacciones de foto-oxidación de glicerol usando el catalizador de F- TiO_2 .

Experimento	F- TiO_2	Temperatura (°C)	Concentración (mM)	Tiempo de reacción (min)	Concentración de Catalizador (g/L)
1	✓	25	14.13	270	0.1
2	✓	25	17.58	210	0.15
3	✓	25	28.62	270	0.2
4	✓	25	19.65	270	0.3
5	✓	30	30.34	300	0.2
6	✓	35	26.55	240	0.2

La Tabla 15 muestra que la cantidad de catalizador adecuada para obtener mayor concentración de gliceraldehído es igual a 20 mg de F- TiO_2 y que el aumento en la temperatura no afecta en gran medida la efectividad del catalizador, asimismo se puede observar que las mejores condiciones para obtener gliceraldehído a partir de la foto-oxidación de glicerol son llevando a cabo la reacción a 30 °C, durante 300 minutos y usando 20 mg de catalizador.

De la misma forma en la Tabla 16, se muestran las concentraciones máximas obtenidas en cada una de las reacciones de foto-oxidación de glicerol usando el catalizador de Pt-F- TiO_2 .

Tabla 16. Condiciones y concentraciones máximas obtenidas en las reacciones de foto-oxidación de glicerol usando el catalizador de Pt-F- TiO_2 .

Experimento	Pt-F- TiO_2	Temperatura (°C)	Concentración (mM)	Tiempo de reacción (min)	Concentración de Catalizador (g/L)
7	✓	25	22.75	270	0.1
8	✓	25	21.03	300	0.15
9	✓	25	25.17	300	0.2
10	✓	25	17.58	270	0.3
11	✓	30	31.03	300	0.2
12	✓	35	30.34	240	0.2
13	✓	40	46.89	120	0.2

Se puede observar en la Tabla 16, que la masa de catalizador óptima, para obtener la mayor cantidad de gliceraldehído, es igual a 20 mg de Pt-F- TiO_2 , asimismo se puede observar que la efectividad del catalizador de Pt-F- TiO_2 aumenta de manera proporcional a la temperatura, y que de las reacciones llevadas a cabo, las mejores condiciones para obtener gliceraldehído a partir de la foto-oxidación de glicerol son utilizando 20 mg de Pt-F- TiO_2 a 40 °C, obteniendo la máxima concentración de gliceraldehído a los 120 minutos de reacción.



La Tabla 17 muestra un conjunto de todas las reacciones de foto-oxidación de glicerol con cada uno de los catalizadores empleados, incluyendo el catalizador de TiO_2 .

Tabla 17. Condiciones y concentraciones máximas obtenidas en la reacciones de foto-oxidación de glicerol usando el catalizador de Pt-F- TiO_2 , F- TiO_2 y TiO_2 .

Experimento	TiO_2	F- TiO_2	Pt-F- TiO_2	Temperatura (°C)	Concentración (mM)	Tiempo de reacción (min)	Concentración de Catalizador (g/L)
1	-	✓	-	25	14.13	270	0.1
2	-	✓	-	25	17.58	210	0.15
3	-	✓	-	25	28.62	270	0.2
4	-	✓	-	25	19.65	270	0.3
5	-	✓	-	30	30.34	300	0.2
6	-	✓	-	35	26.55	240	0.2
7	-	-	✓	25	22.75	270	0.1
8	-	-	✓	25	21.03	300	0.15
9	-	-	✓	25	25.17	300	0.2
10	-	-	✓	25	17.58	270	0.3
11	-	-	✓	30	31.03	300	0.2
12	-	-	✓	35	30.34	240	0.2
13	-	-	✓	40	46.89	120	0.2
14	✓	-	-	30	23.79	210	0.2

En la Tabla 18, se muestran las concentraciones máximas de gliceraldehído obtenidas con las mejores condiciones de reacción con cada catalizador usado en la foto-oxidación de glicerol.

Tabla 18. Concentraciones máximas de gliceraldehído obtenidas en la reacciones de foto-oxidación de glicerol usando el catalizador de Pt-F- TiO_2 , F- TiO_2 y TiO_2 .

Experimento	TiO_2	F- TiO_2	Pt-F- TiO_2	Temperatura (°C)	Concentración (mM)	Tiempo de reacción (min)	Concentración de Catalizador (g/L)
5	-	✓	-	30	30.34	300	0.2
13	-	-	✓	40	46.89	120	0.2
14	✓	-	-	30	23.79	210	0.2

Como se puede observar en la Tabla 18 y en las Figuras 43 y 44, haciendo uso de F o de Pt, se incrementa la efectividad del catalizador de TiO_2 en la obtención de gliceraldehído, asimismo se puede observar que al adicionar al catalizador de TiO_2 tanto Pt como F se obtienen los mejores resultados referentes a la obtención de gliceraldehído a partir de la foto-oxidación de glicerol, esto se puede deber en gran parte a que al adicionar Pt al catalizador este sufre de activación térmica debido a la presencia del metal⁸⁶.

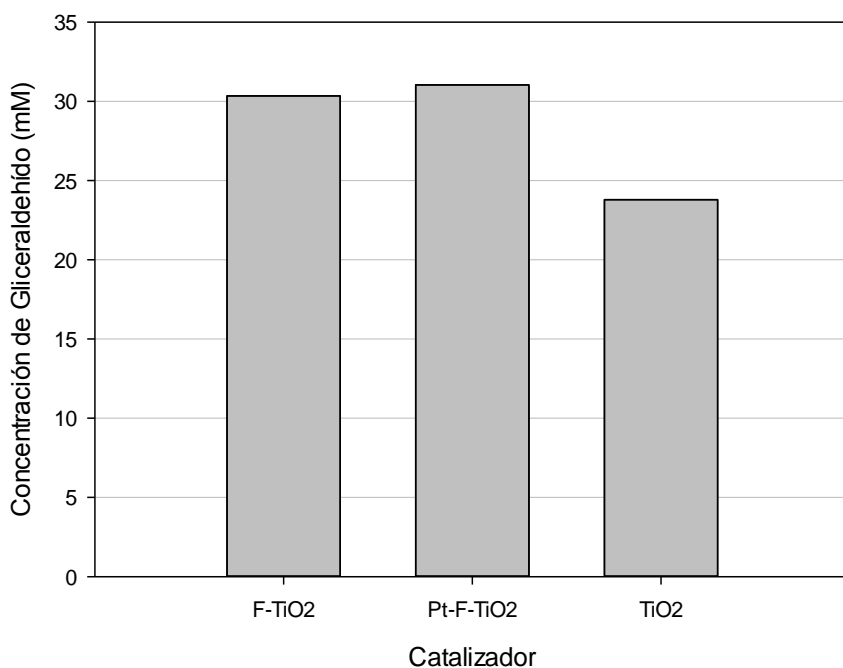


Figura 43. Concentraciones de gliceraldehído máximas obtenidas en las reacciones de foto-oxidación de glicerol a 30 °C, usando 0.2 g/L de Pt-F-TiO₂, F-TiO₂ y TiO₂ como catalizador.

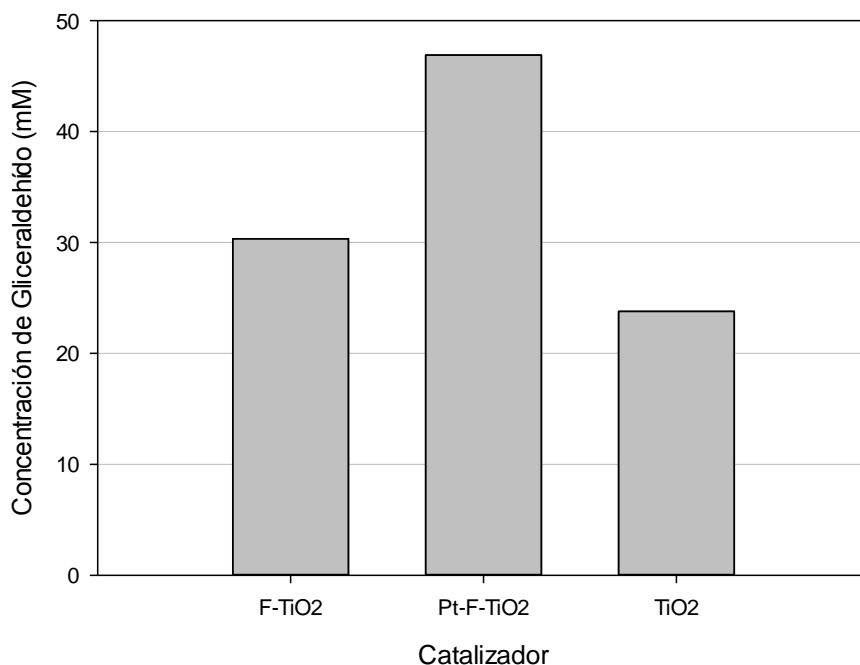


Figura 44. Concentraciones de gliceraldehído máximas obtenidas en las reacciones de foto-oxidación de glicerol usando 0.2 g/L de Pt-F-TiO₂, F-TiO₂ y TiO₂ como catalizador a temperaturas de 30 °C, 40 °C y 30 °C respectivamente.



Asimismo, se puede observar en el trabajo realizado por Minero et. al.⁸¹, en el cual llevo a cabo la reacción de foto oxidación de glicerol usando catalizadores comerciales de TiO_2 , como son Merck y P25, fluorizados y no fluorizados. En los resultados reportados en este trabajo, se muestra que el uso de catalizadores fluorizados de TiO_2 favorece la formación de gliceraldehído sobre la formación de dihidroxiacetona como productos de reacción, y que esta última se ve disminuida a medida de que se aumenta la concentración inicial de glicerol en la reacción⁸¹. En la Tabla 19, se muestra una comparación de los resultados obtenidos por Minero et. al. con los de este trabajo.

Tabla 19. Comparación de las concentraciones de gliceraldehído obtenidas por catalizadores de TiO_2 fluorizados.

Catalizador	Concentración inicial de Glicerol (mM)	Concentración de gliceraldehído después de 90 min de reacción (mM)	Concentración de gliceraldehído/ Concentración de glicerol
P25/F	1.1	0.16	0.1454
F- TiO_2	100	13.44	0.1344
Pt-F- TiO_2	100	15.86	0.1586

Como se puede observar en la Tabla 19, los resultados obtenidos por Minero et. al. son muy similares a los reportados en este trabajo para el uso de un catalizador de TiO_2 fluorizado. Asimismo se puede observar que al adicionar Pt al catalizador los resultados son más favorables con respecto a la concentración de gliceraldehído obtenida.

Rapidez de Reacción

En base a la gráfica de la Figura 45, se obtuvieron las siguientes ecuaciones representativas de la concentración de gliceraldehído obtenida con los catalizadores de Pt-F- TiO_2 , F- TiO_2 y TiO_2 .

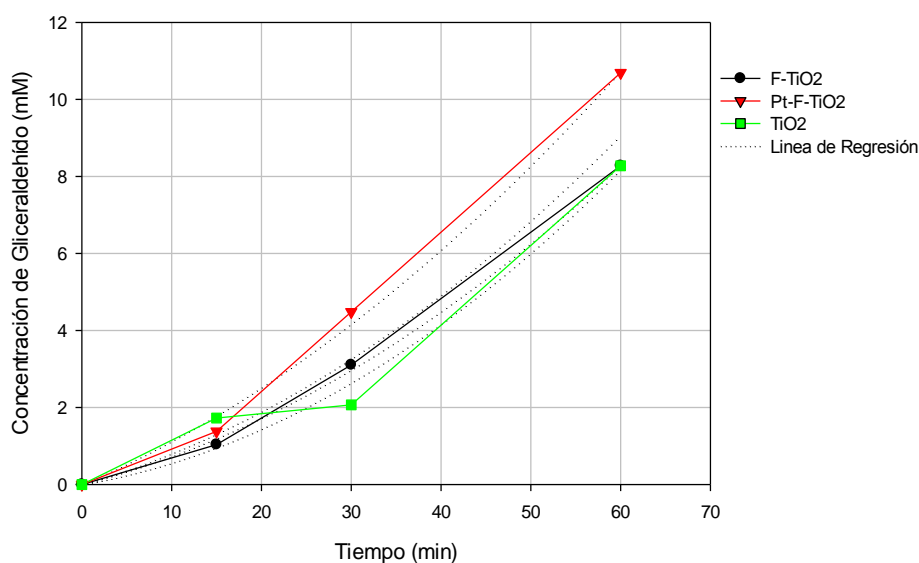




Figura 45. Concentraciones de gliceraldehído en los primeros 60 min en la reacción de foto-oxidación de glicerol a $30\text{ }^\circ\text{C}$, usando 0.2 g/L de los catalizadores de $Pt-F-TiO_2$, $F-TiO_2$, TiO_2 .

$$y_{(Pt-F-TiO_2)} = -6(10^{-5})x^3 + 0.0067x^2 + 0.0057x \quad (17)$$

$$y_{(F-TiO_2)} = -3(10^{-5})x^3 + 0.0034x^2 + 0.023x \quad (18)$$

$$y_{(TiO_2)} = 0.0018x^2 + 0.0234x + 0.2633 \quad (19)$$

Como se mencionó cada una de estas ecuaciones representa la concentración de gliceraldehído en la reacción de foto-oxidación de glicerol, por lo que se pueden ver de la siguiente forma:

$$C_{GDA(Pt-F-TiO_2)} = -6(10^{-5})x^3 + 0.0067x^2 + 0.0057x \quad (20)$$

$$C_{GDA(F-TiO_2)} = -3(10^{-5})x^3 + 0.0034x^2 + 0.023x \quad (21)$$

$$C_{GDA(TiO_2)} = 0.0018x^2 + 0.0234x + 0.2633 \quad (22)$$

Donde:

$C_{GDA(Pt-F-TiO_2)}$ = Concentración de gliceraldehído obtenida con el catalizador de $Pt-F-TiO_2$.

$C_{GDA(F-TiO_2)}$ = Concentración de gliceraldehído obtenida con el catalizador de $F-TiO_2$.

$C_{GDA(TiO_2)}$ = Concentración de gliceraldehído obtenida con el catalizador de TiO_2 .

Tomando en cuenta lo anterior se puede deducir la velocidad de reacción inicial (V_0) para cada uno de los catalizadores usados, como se sabe la velocidad de la reacción se puede definir como el cambio de la concentración con respecto al tiempo, visto desde el punto de vista matemático se denota como

$$\frac{d(CB)}{dt} = r_B \quad (23)$$

Donde:

CB= concentración de la especie "B"

r_B = velocidad de reacción

Desde este punto de vista podemos relacionar las ecuaciones (20), (21), (22) con la velocidad de reacción, esto a través de derivar cada una de las ecuaciones con respecto al tiempo, en las cuales "x" es igual al tiempo (t). Por lo que tenemos que:

$$C_{GDA(Pt-F-TiO_2)} = -6(10^{-5})t^3 + 0.0067t^2 + 0.0057t \quad (24)$$

$$C_{GDA(F-TiO_2)} = -3(10^{-5})t^3 + 0.0034t^2 + 0.023t \quad (25)$$

$$C_{GDA(TiO_2)} = 0.0018t^2 + 0.0234t + 0.2633 \quad (26)$$



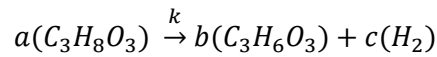
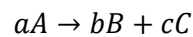
Por lo que la derivada con respecto al tiempo para cada una de estas ecuaciones quedaría de la siguiente forma:

$$\frac{d(C_{GDA(Pt-F-TiO_2)})}{dt} = -18(10^{-5})t^2 + 0.0134t + 0.0057 \quad (27)$$

$$\frac{d(C_{GDA(F-TiO_2)})}{dt} = -9(10^{-5})t^2 + 0.0068t + 0.023 \quad (28)$$

$$\frac{d(C_{GDA(TiO_2)})}{dt} = 0.0036t + 0.0234 \quad (29)$$

De acuerdo a los resultados obtenidos, en los que solo se observa como producto gliceraldehído, podemos decir que la reacción sigue la siguiente forma:



En donde:

$$a=b=c=1$$

Sin embargo, de acuerdo con los resultados en los que se muestra que no existe un alto grado de mineralización del glicerol durante la reacción tenemos que la cantidad de H_2 presente es insignificante comparada con el glicerol y el gliceraldehído, y que puede que este solo se forme para dar paso a los productos subsecuentes de la reacción.

De aquí sabemos también que:

$$\frac{-r_A}{a} = \frac{r_B}{b} = \frac{r_C}{c} \quad (30)$$

En donde

$-r_A$ = velocidad de degradación del glicerol

r_B = velocidad de formación del gliceraldehído

r_C = velocidad de formación del hidrógeno

Por tanto para una velocidad de formación del gliceraldehído ($-r_{B0}$) tenemos que el tiempo para esta velocidad sería igual a cero, por lo tanto tenemos que:

$$\frac{d(C_{GDA(Pt-F-TiO_2)})}{dt} \text{ en } t = 0 \rightarrow 0.0057 \text{ mM/min}$$

$$\frac{d(C_{GDA(F-TiO_2)})}{dt} \text{ en } t = 0 \rightarrow 0.023 \text{ mM/min}$$

$$\frac{d(C_{GDA(TiO_2)})}{dt} \text{ en } t = 0 \rightarrow 0.0234 \text{ mM/min}$$



En la Tabla 20, se muestran las velocidades iniciales obtenidas en las reacciones de foto-oxidación de glicerol con cada uno de los catalizadores mencionados.

Tabla 20. Velocidades iniciales de reacción.

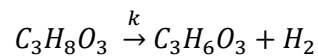
Catalizador	r_{BO} (1×10^{-3} mol/L min)	r_{BO} (mol/L min)
Pt-F- TiO_2	0.0057	$5.7 \times (10^{-6})$
F- TiO_2	0.023	$2.3 \times (10^{-5})$
TiO_2	0.0234	$2.34 \times (10^{-5})$

De acuerdo con las velocidades obtenidas podemos construir la ecuación de velocidad de reacción para la foto-oxidación de glicerol con cada uno de los catalizadores empleados.

De acuerdo con los resultados obtenidos, en los que observamos que de la reacción foto-oxidación de glicerol, solo se observa uno de los productos principales, podemos decir que la reacción de foto-oxidación de glicerol sigue la siguiente forma:



Por lo tanto tenemos que solo puede existir una constante de reacción k , presente en la ecuación de velocidad de reacción.



De acuerdo con esto tenemos que de manera general, la ecuación de velocidad de reacción que define la foto-oxidación de glicerol quedaría de la siguiente forma:

$$-r_A = kC_A^\alpha \tag{31}$$

Donde:

$-r_A$ = velocidad de reacción

k = constante de reacción

C_A = concentración del reactivo "A"

α = Orden de reacción

En base a la ecuación anterior, se harán una serie de suposiciones con el propósito de encontrar tanto el orden de reacción (α) como la constante de reacción (k) que definan esta reacción de foto-oxidación de glicerol.

Tenemos que:

$$-r_A = -\frac{d(C_A)}{dt} = kC_A^\alpha \tag{32}$$



$$-\frac{d(C_A)}{dt} = kC_A^\alpha \quad (33)$$

Se llevaran a cabo la suposiciones del orden de reacción con el fin de encontrar cual se ajusta más a la reacción llevada a cabo y también para poder encontrar la constante de reacción de la misma.

Para una reacción de orden cero tenemos:

$$-\frac{d(C_A)}{dt} = kC_A^0 \quad (34)$$

$$d(C_A) = -kdt \quad (35)$$

Integrando con C_A igual a cero en t igual a 0, tenemos que:

$$C_A - C_{A0} = -kt \quad (36)$$

$$C_A = C_{A0} - kt \quad (37)$$

Para una reacción de primer orden tenemos:

$$-\frac{d(C_A)}{dt} = kC_A^1 \quad (38)$$

$$-\frac{d(C_A)}{C_A} = kdt \quad (39)$$

Integrando en el límite C_A igual a C_{A0} en t igual a cero, tenemos que:

$$\ln \frac{C_{A0}}{C_A} = kt \quad (40)$$

Para una reacción de segundo orden tenemos:

$$-\frac{d(C_A)}{dt} = kC_A^2 \quad (41)$$

$$-\frac{d(C_A)}{C_A^2} = kdt \quad (42)$$

Integrando con C_A igual a C_{A0} , tenemos que:

$$\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{A0}} = kt \quad (43)$$

$$\frac{1}{C_A} = \frac{1}{C_{A0}} + kt \quad (44)$$

Para conocer C_A sabemos de la tabla estequiometrica que:

$$C_A = C_{A0}(1 - X_A) \quad (45)$$

$$C_B = C_{A0}(X_A) \quad (46)$$

En donde:

C_A = concentración de glicerol



C_B = concentración de gliceraldehído

C_{A0} = concentración inicial de glicerol

X_A = conversión

Despejando X_A de la ecuación (46) y sustituyendo en la ecuación (45) tenemos que:

$$C_A = C_{A0} \left(1 - \frac{C_B}{C_{A0}}\right) \quad (47)$$

Con las ecuaciones obtenidas para cada uno de los órdenes de reacción se obtuvieron las siguientes gráficas mostradas en las Figuras 46, 47, 48, 49, 50, 51, 52, 53 y 54 para cada uno de los catalizadores empleados. Asimismo se obtuvo la regresión lineal para cada una de las gráficas realizadas y las ecuaciones que definen la recta, observándose que para cada una de ellas, la pendiente representa el valor de k para cada reacción.

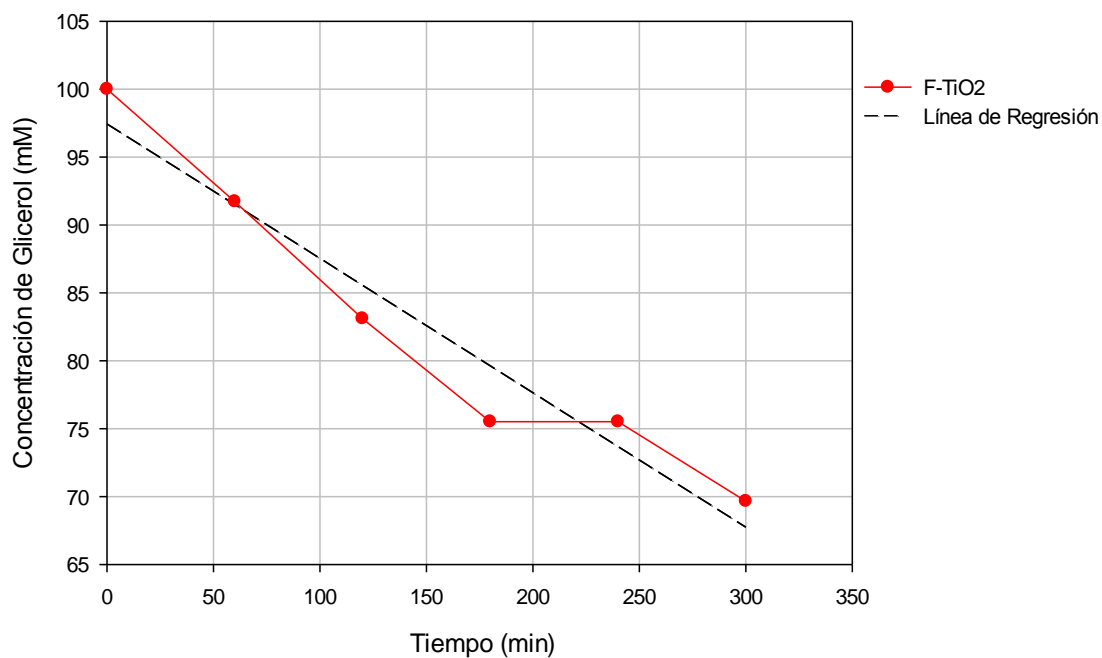


Figura 46. Regresión lineal de la reacción de foto-oxidación de glicerol catalizada con F- TiO_2 , suponiendo un orden de reacción igual a cero.

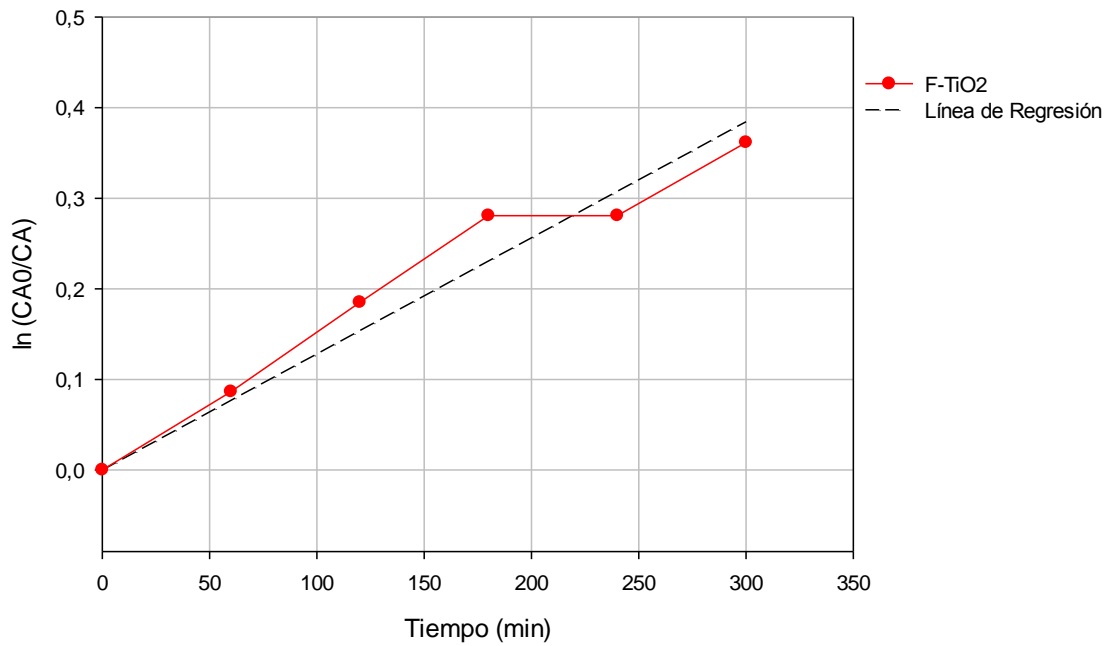


Figura 47. Regresión lineal de la reacción de foto-oxidación de glicerol catalizada con F-TiO₂, suponiendo un orden de reacción igual a uno.

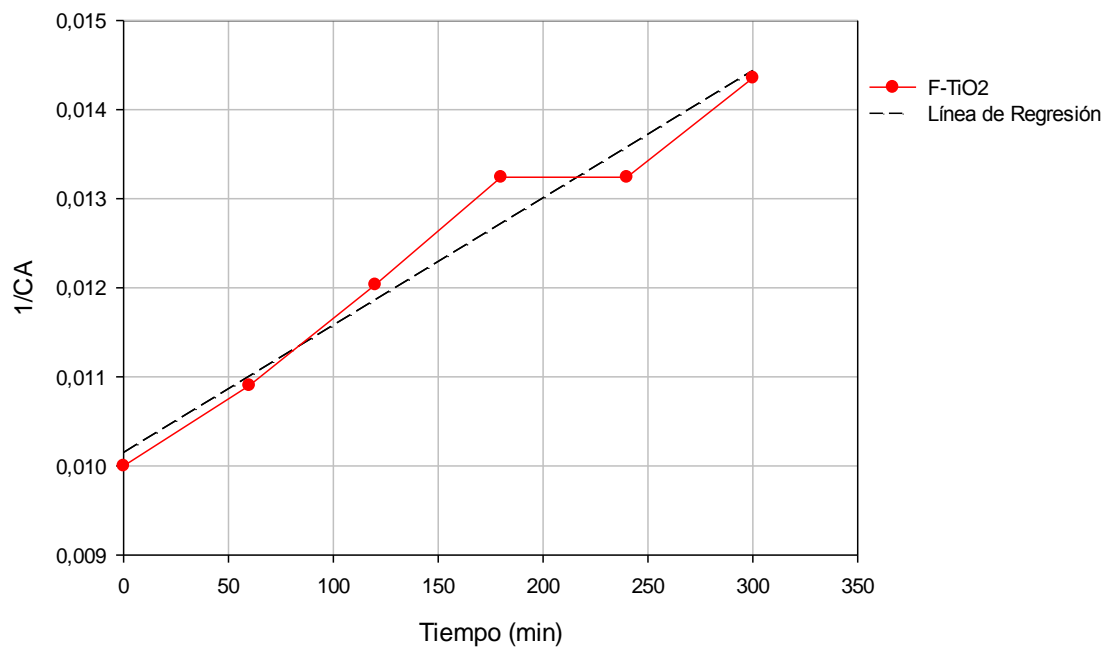


Figura 48. Regresión lineal de la reacción de foto-oxidación de glicerol catalizada con F-TiO₂, suponiendo un orden de reacción igual a dos.

Tabla 21. Ecuaciones de las rectas obtenidas para cada catalizador al suponer un orden de reacción igual a cero, con su respectivo valor de la constante de reacción "k".



Orden Cero			
Catalizador	Ecuación de la recta	r^2	k ($\text{mol L}^{-1} \text{min}^{-1}$)
F- TiO_2	$y = 97.438 - 0.099x$	0.9442	0.099
Pt-F- TiO_2	$y = 97.655 - 0.1236x$	0.9609	0.1236
TiO_2	$y = 96.092 - 0.0609x$	0.828	0.0609

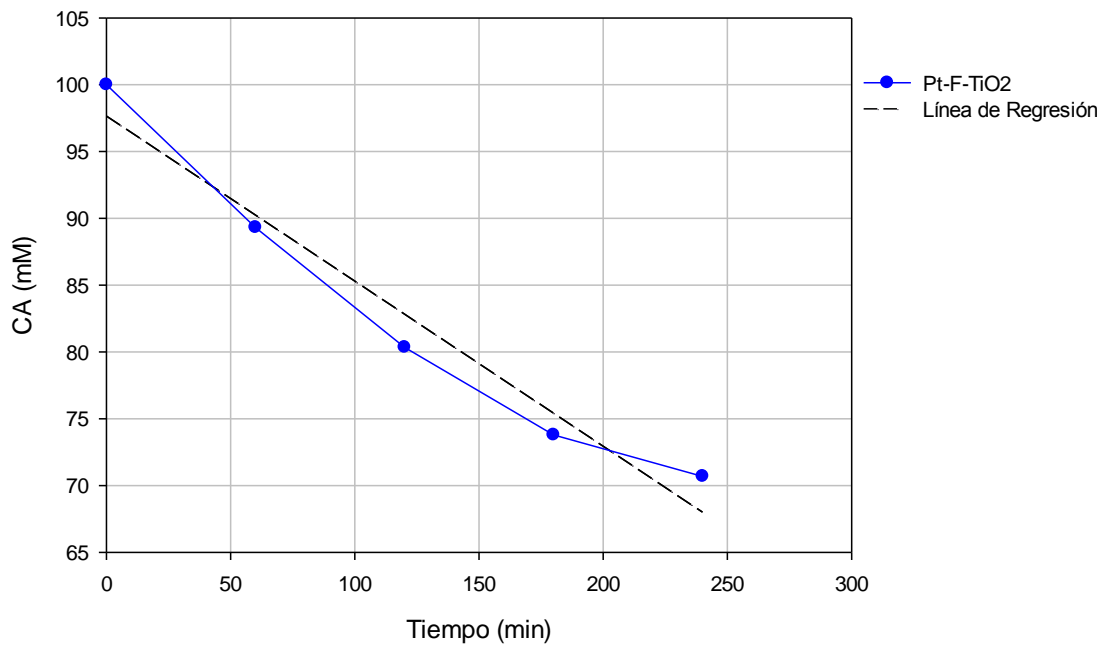


Figura 49. Regresión lineal de la reacción de foto-oxidación de glicerol catalizada con Pt-F- TiO_2 , suponiendo un orden de reacción igual a cero.

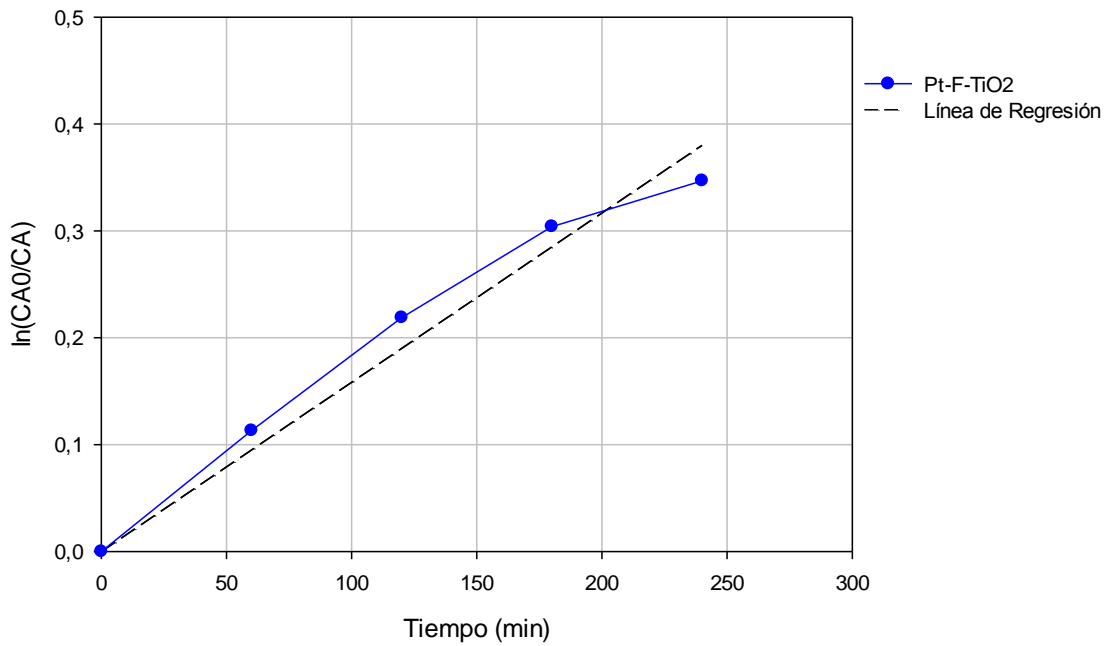


Figura 50. Regresión lineal de la reacción de foto-oxidación de glicerol catalizada con Pt-F- TiO_2 , suponiendo un orden de reacción igual a uno.

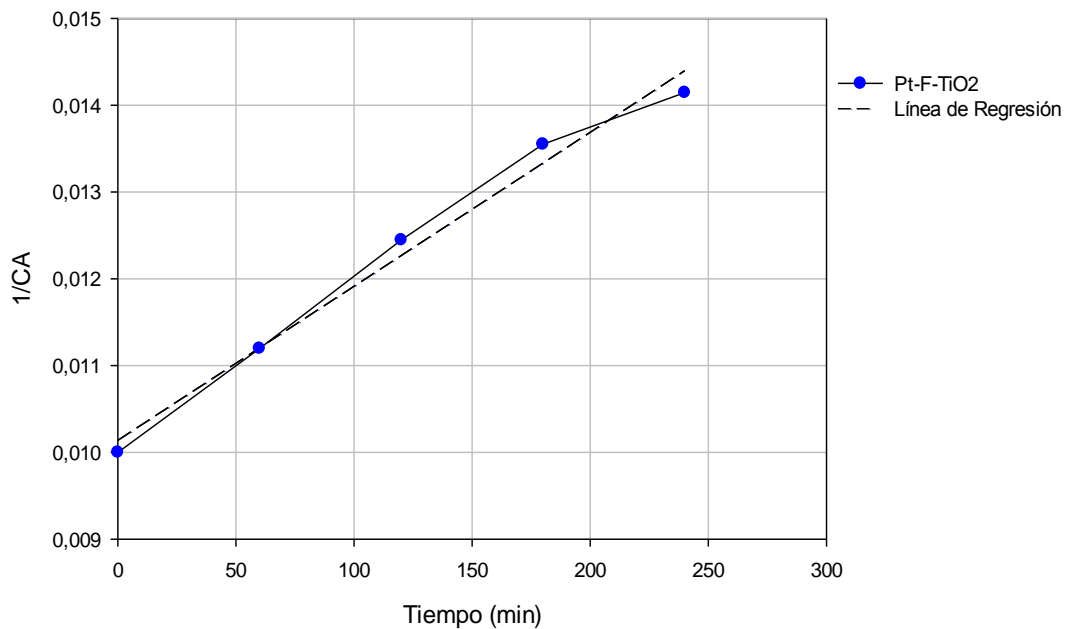


Figura 51. Regresión lineal de la reacción de foto-oxidación de glicerol catalizada con Pt-F- TiO_2 , suponiendo un orden de reacción igual a dos.

Tabla 22. Ecuaciones de las rectas obtenidas para cada catalizador al suponer un orden de reacción igual a uno, con su respectivo valor de la constante de reacción "k".



Primer Orden			
Catalizador	Ecuación de la recta	r^2	$k \text{ (min}^{-1}\text{)}$
F- TiO_2	$y = 0.0013x$	0.9478	0.0013
Pt-F- TiO_2	$y = 0.0016x$	0.9674	0.0016
TiO_2	$y = 0.0012x$	0.9645	0.0012

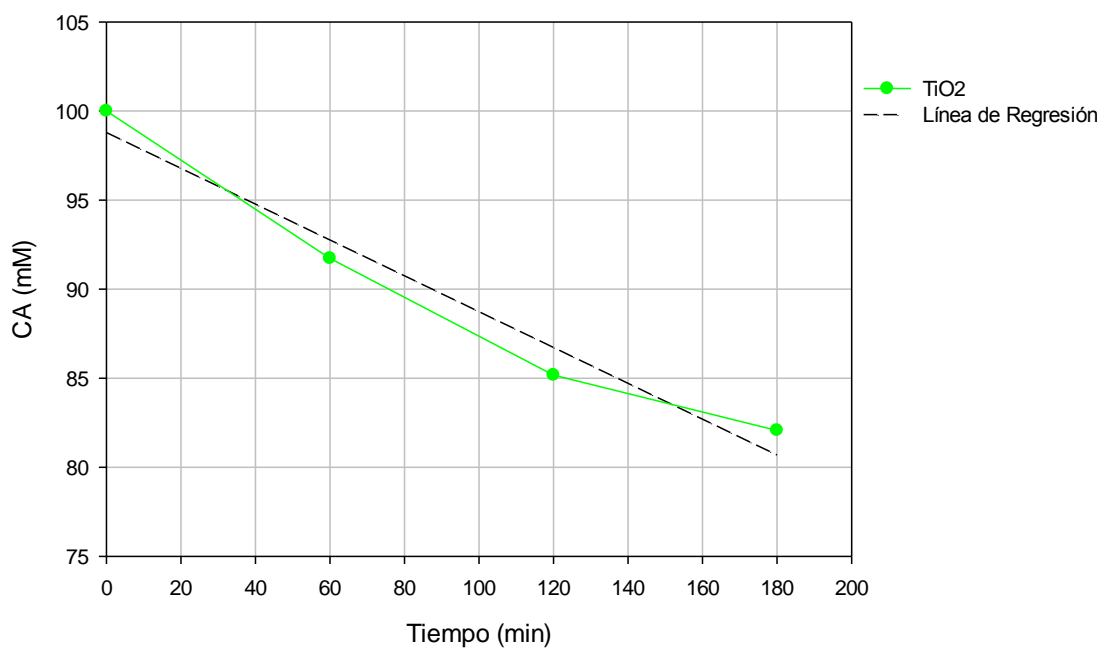


Figura 52. Regresión lineal de la reacción de foto-oxidación de glicerol catalizada con TiO_2 , suponiendo un orden de reacción igual a cero.

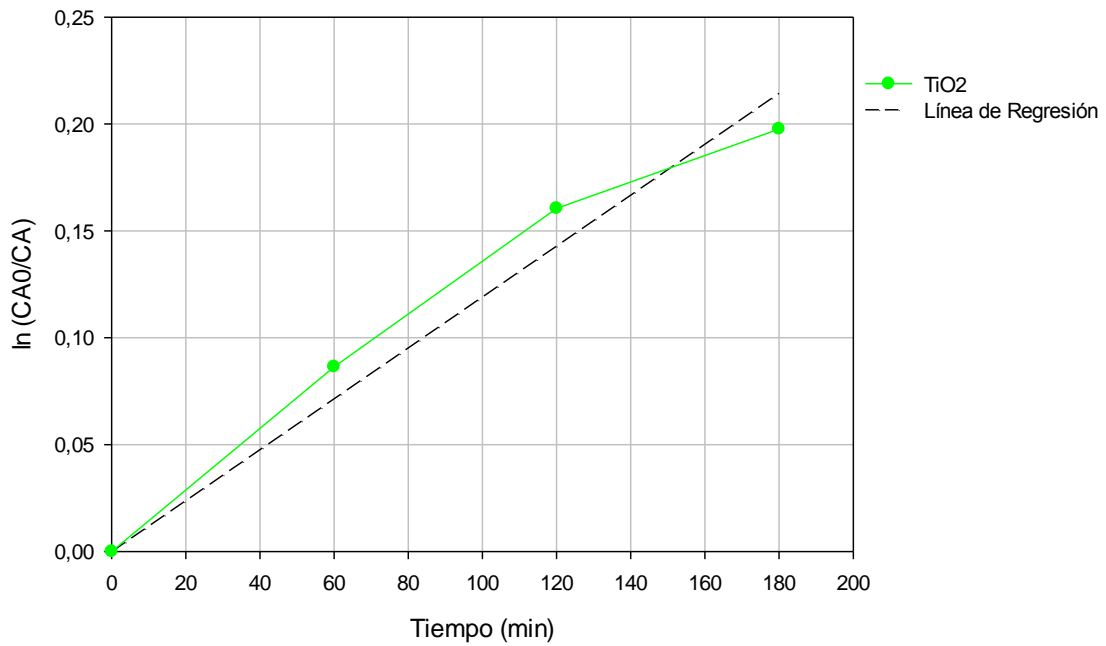


Figura 53. Regresión lineal de la reacción de foto-oxidación de glicerol catalizada con TiO_2 , suponiendo un orden de reacción igual a uno.

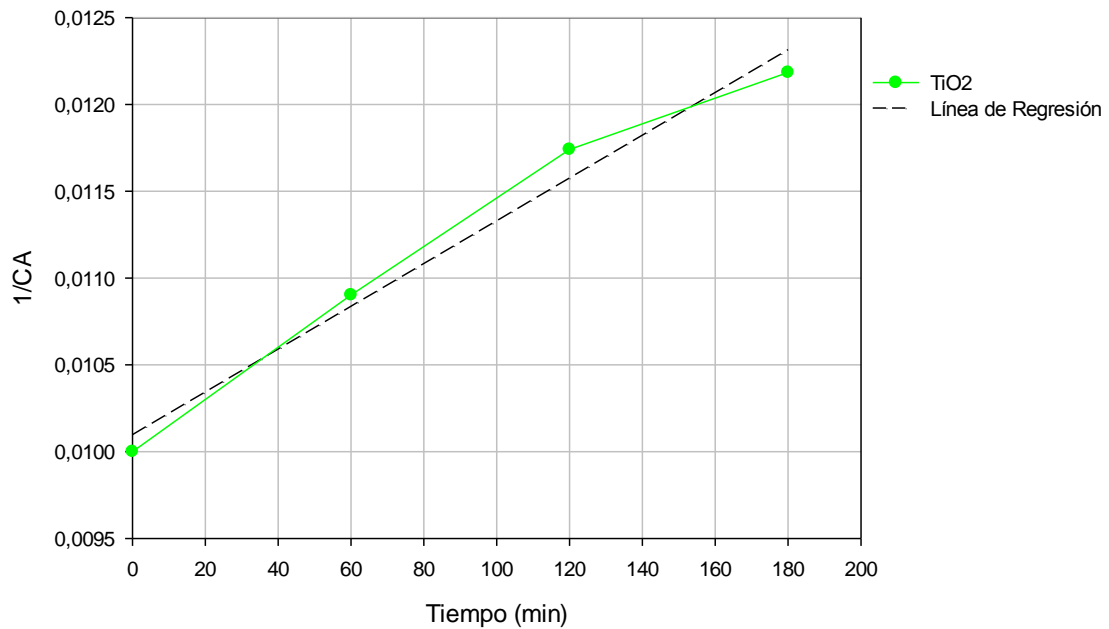


Figura 54. Regresión lineal de la reacción de foto-oxidación de glicerol catalizada con TiO_2 , suponiendo un orden de reacción igual a dos.

Tabla 23. Ecuaciones de las rectas obtenidas para cada catalizador al suponer un orden de reacción igual a dos, con su respectivo valor de la constante de reacción "k".



Segundo Orden			
Catalizador	Ecuación de la recta	r ²	k (L mol ⁻¹ min ⁻¹)
F-TiO ₂	y = 0.0102 + (1x10 ⁻⁵)x	0.966	1x10 ⁻⁵
Pt-F-TiO ₂	y = 0.0101 + (2x10 ⁻⁵)x	0.9859	2x10 ⁻⁵
TiO ₂	y = 0.0101 + (1x10 ⁻⁵)x	0.9792	1x10 ⁻⁵

Debido a que ninguno de los valores del orden de reacción supuestos se ajustan completamente a cada una de las reacciones hechas con cada catalizador, se llevara a cabo un análisis a través de una regresión no lineal para obtener los valores de la constante de reacción (k) y el orden de reacción (α) para cada uno de los catalizadores usados.

Para realizar una regresión no lineal partimos de la siguiente ecuación:

$$\frac{d(C_A)}{dt} = -kC_A^\alpha \quad (48)$$

Integrando la ecuación obtenemos lo siguiente:

$$C_{A0}^{(1-\alpha)} - C_A^{(1-\alpha)} = (1 - \alpha)kt \quad (49)$$

$$C_A = \left[C_{A0}^{(1-\alpha)} - (1 - \alpha)kt_i \right]^{1/(1-\alpha)} \quad (50)$$

En donde:

C_A= concentración de glicerol

C_{A0}= concentración inicial de glicerol

α= orden de reacción

k= constante de reacción

t_i=tiempo "i"

La ecuación (50) se puede reordenar para obtener tiempo en vez de concentraciones de glicerol, reordenándola queda de la siguiente manera:

$$t_c = \frac{C_{A0}^{(1-\alpha)} - C_{Ai}^{(1-\alpha)}}{(1-\alpha)k} \quad (51)$$

Con la ecuación (51) se busca obtener los valores de α y k, que minimicen el resultado de la siguiente ecuación:

$$s^2 = \sum_{i=1}^N (t_{mi} - t_{ci})^2 = \sum_{i=1}^N \left[t_{mi} - \frac{C_{A0}^{(1-\alpha)} - C_{Ai}^{(1-\alpha)}}{(1-\alpha)k} \right]^2 \quad (52)$$

En donde:

C_{Ai}= concentración de glicerol en un instante "i"

C_{A0}= concentración inicial de glicerol



α = orden de reacción

k= constante de reacción

t_{mi}= tiempo medido en un instante "i"

t_{ci}= tiempo calculado para un instante "i"

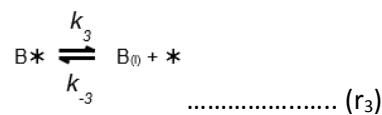
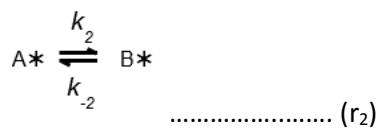
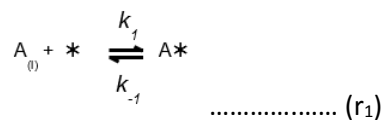
Aplicando la ecuación (51) y haciendo uso del software polymath, para llevar a cabo la regresión no lineal, se obtuvieron los resultados de constante de reacción y orden de reacción, que se muestran en la Tabla 24, para cada uno de los catalizadores usados.

Tabla 24. Valores de α y k obtenidos para las reacción de foto-oxidación de glicerol para cada catalizador usando una regresión no lineal.

	α	k (L mol ⁻¹ min ⁻¹)	r ²
F-TiO ₂	1.4193	0.0002	0.9594
Pt-F-TiO ₂	1.4258	0.00023	0.9774
TiO ₂	1.3206	0.00028	0.9712

Para una reacción heterogénea como la que se llevó a cabo en este trabajo, es muy importante llevar a cabo un análisis adecuado de la cinética de reacción que se presenta en la misma, es por esta razón que para hacer un análisis más detallado de la cinética de la reacción de foto-oxidación de glicerol, se hará uso de los modelos de Langmuir-Hinshelwod para reacciones heterogéneas, los cuales se muestran a continuación.

A partir del mecanismo siguiente podemos definir la ecuación cinética tipo Langmuir-Hinshelwood para un solo sitio.



$$r_1 = k_1 C_A \theta_V - k_{-1} \theta_A \quad (53)$$

$$r_2 = k_2 \theta_A - k_{-2} \theta_B \quad (54)$$

$$r_3 = k_3 \theta_B - k_{-3} C_B \theta_V \quad (55)$$



Suponiendo que el paso limitante es el que corresponde a la reacción, y que los pasos de adsorción y desorción son muy rápidos, tenemos que

$$r_1 \text{ y } r_3 \rightarrow 0$$

Por lo tanto podemos determinar los valores de θ_A y θ_B de la siguiente manera:

$$k_1 C_A \theta_V = k_{-1} \theta_A \quad (56)$$

$$\frac{k_1 C_A \theta_V}{k_{-1}} = \theta_A \quad (57)$$

$$\theta_A = k_A C_A \theta_V \quad (58)$$

$$k_A = \frac{k_1}{k_{-1}} \quad (59)$$

Del mismo modo obtenemos θ_B , obteniendo la siguiente ecuación:

$$\theta_B = k_B C_B \theta_V \quad (60)$$

$$k_B = \frac{k_3}{k_{-3}} \quad (61)$$

Sustituyendo los valores de θ_A y θ_B en la ecuación de la velocidad de reacción tenemos que:

$$r_2 = k_2 k_A C_A \theta_V - k_{-2} k_B C_B \theta_V \quad (62)$$

Sabemos que:

$$1 = \theta_V + \theta_A + \theta_B \quad (63)$$

$$1 = \theta_V + k_A C_A \theta_V + k_B C_B \theta_V \quad (64)$$

$$\theta_V = \frac{1}{1 + k_A C_A + k_B C_B} \quad (65)$$

$$r_2 = \frac{k_2 k_A C_A}{1 + k_A C_A + k_B C_B} - \frac{k_{-2} k_B C_B}{1 + k_A C_A + k_B C_B} \quad (66)$$

Suponiendo que la reacción es irreversible y que la concentración del producto es mucho menor con respecto a la del reactivo tenemos que:

$$r_2 = \frac{k_2 k_A C_A}{1 + k_A C_A} \quad (67)$$

El modelo de Lagnmuir-Hinshewood define a la velocidad de reacción de la siguiente forma:

$$-r_A = \frac{k_a K_A C_A}{1 + K_A C_A} \quad (68)$$

En donde:

$-r_A$ = velocidad de reacción

k_a = constante de reacción

K_A = constante de adsorción

C_A = concentración del reactivo "A"



En base a esto podemos determinar la constante de reacción y la constante de adsorción que definen a la velocidad de reacción que representa a la foto-oxidación de glicerol usando los catalizadores de Pt-F- TiO_2 , F- TiO_2 y TiO_2 . Para determinar los valores de dichas constantes primero partiremos de la siguiente premisa, que la reacción ocurre en la fase homogénea, lo cual implica que la constante de adsorción tienda a ser muy pequeña, por lo tanto:

$$K_A C_A \ll 1$$

Por lo que la ecuación (68) quedaría de la siguiente forma:

$$-r_A = \frac{k_a K_A C_A}{1}$$

$$-r_A = k K_A C_A \tag{69}$$

En base a la ecuación (69) se construirá una gráfica de velocidad de reacción contra concentración del reactivo "A" y si dicha grafica se ajusta de manera adecuada a una línea recta que parte del origen, entonces la premisa que menciona que la reacción se lleva a cabo en la fase homogénea es correcta, y la pendiente de dicha recta representara el valor de $k_a K_A$, el cual en realidad nos daría el valor de k_a debido a que la premisa estipula que el valor de K_A es muy pequeño y no contribuye de manera notable.

En las Figuras 55, 56 y 57 se muestran las gráficas de velocidad de reacción contra concentración obtenidas para cada uno de los catalizadores usados, por otra parte en la Tabla 6 se muestran las ecuaciones de las líneas de regresión obtenidas en cada una de las gráficas.

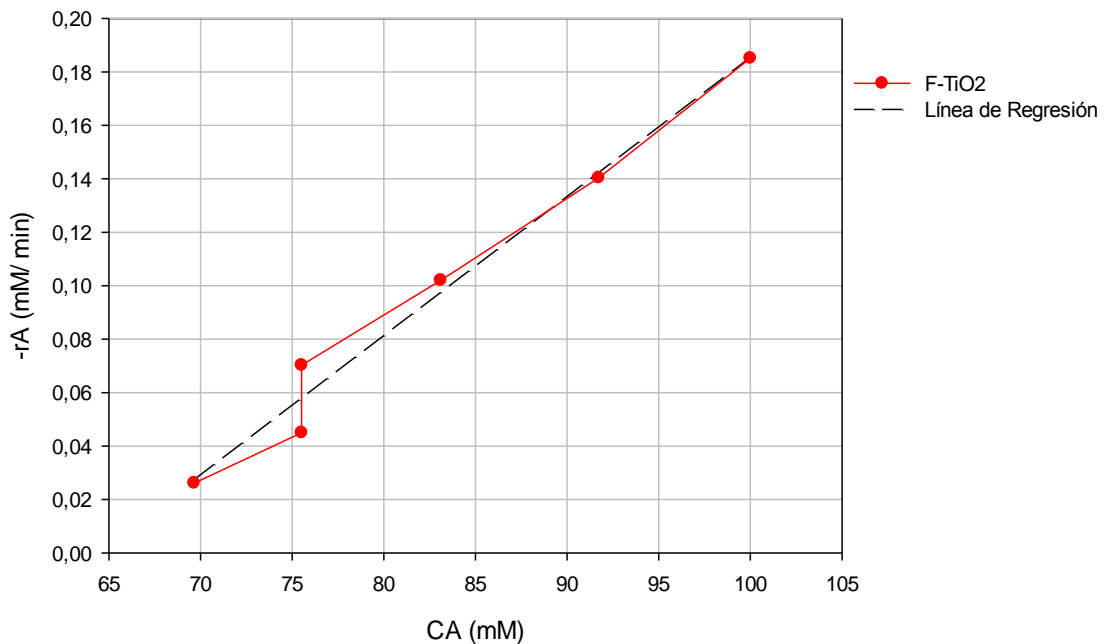


Figura 55. Regresión lineal de la reacción de foto-oxidación de glicerol catalizada con F- TiO_2 , suponiendo que la reacción se lleva a cabo en la fase homogénea.

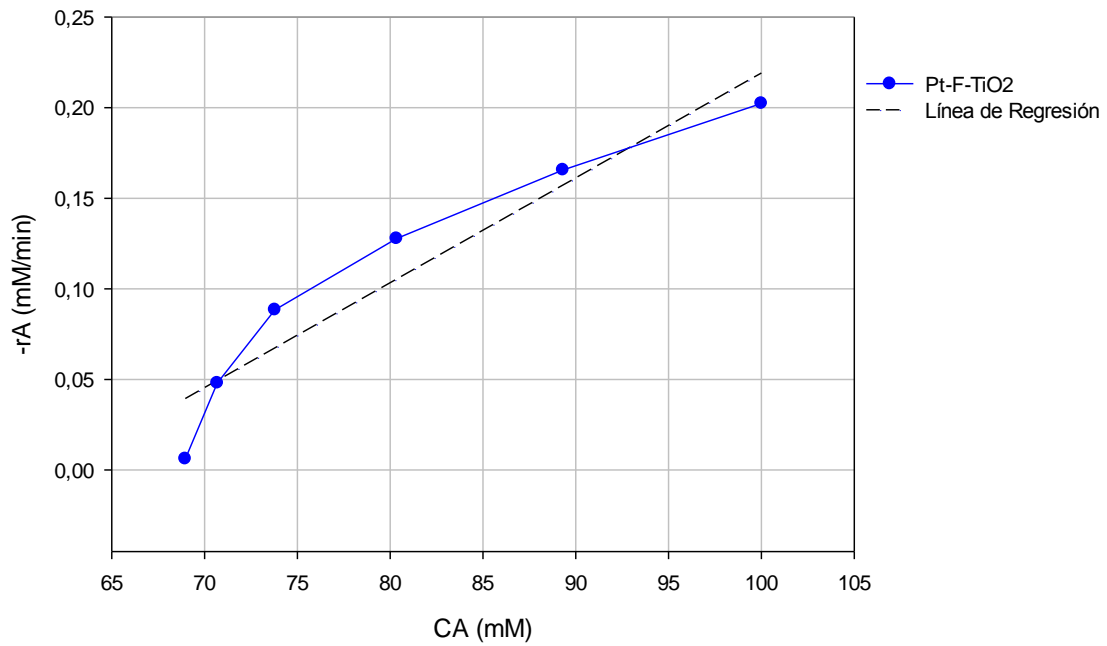


Figura 56. Regresión lineal de la reacción de foto-oxidación de glicerol catalizada con Pt-F-TiO₂, suponiendo que la reacción se lleva a cabo en la fase homogénea.

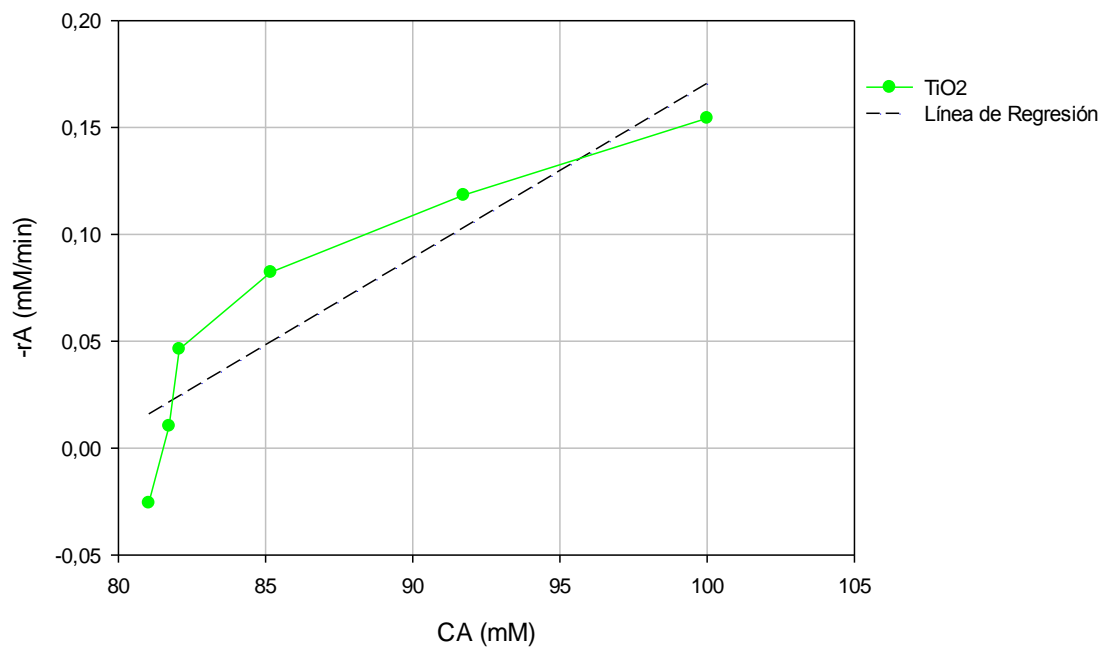


Figura 57. Regresión lineal de la reacción de foto-oxidación de glicerol catalizada con TiO₂, suponiendo que la reacción se lleva a cabo en la fase homogénea.



Tabla 25. Ecuaciones de las rectas obtenidas para cada catalizador al suponer que la reacción se lleva a cabo en la fase homogénea, con su respectivo valor de “ $k_a K_A$ ”.

Catalizador	Ecuación de la recta	r^2	$K_G K_A$
F- TiO_2	$y = 0.0052x - 0.3353$	0.9807	0.0052
Pt-F- TiO_2	$y = 0.0058x - 3599$	0.9105	0.0058
TiO_2	$y = 0.0082x - 0.6448$	0.8279	0.0082

Se puede observar que ninguna de las gráficas representa una línea recta que pasa por el origen, por lo que la suposición de que la reacción se lleva a cabo en la fase homogénea no es correcta, por lo tanto hay que tomar en cuenta la contribución de la constante de adsorción en la ecuación de la velocidad de reacción, y en base a los datos de velocidad de reacción calculados a partir de las concentraciones de glicerol obtenidas, encontrar los valores de k_a y K_A .

Para poder encontrar dichos valores es necesario convertir la ecuación (68) en una ecuación de una recta que sigue la siguiente forma:

$$y = mx + b \quad (70)$$

Para transformar la ecuación (68) en la forma de la ecuación (70) es necesario sacar el inverso de la ecuación (68), el cual queda de la siguiente forma:

$$\frac{1}{-r_A} = \frac{1+K_A C_A}{k_a K_A C_A} \quad (71)$$

Reordenando la ecuación (71) tenemos que:

$$\frac{1}{-r_A} = \frac{1}{k_a K_A C_A} + \frac{K_A C_A}{k_a K_A C_A} \quad (72)$$

Eliminando términos nos queda:

$$\frac{1}{-r_A} = \frac{1}{k_a K_A} \cdot \frac{1}{C_A} + \frac{1}{k_a} \quad (73)$$

La ecuación (73) representa la ecuación de una recta que no pasa por el origen y que tiene la forma de la ecuación (70), para el caso de la ecuación (73) tenemos que:

$$\frac{1}{-r_A} = y, \quad \frac{1}{C_A} = x, \quad \frac{1}{k_a K_A} = m, \quad \frac{1}{k_a} = b$$

Por lo tanto al construir una gráfica de $1/-r_A$ contra $1/C_A$ podemos encontrar los valores de las constantes de reacción y de adsorción representativas de la reacción de foto-oxidación de glicerol catalizada con F- TiO_2 , Pt-F- TiO_2 y TiO_2 .

En las Figuras 58, 59 y 60 se muestran las gráficas de $1/-r_A$ contra $1/C_A$ construidas para los catalizadores mencionados, así mismo en la Tabla 26 se muestran las ecuaciones obtenidas de cada gráfica así como los valores de las constantes de reacción y adsorción obtenidos.

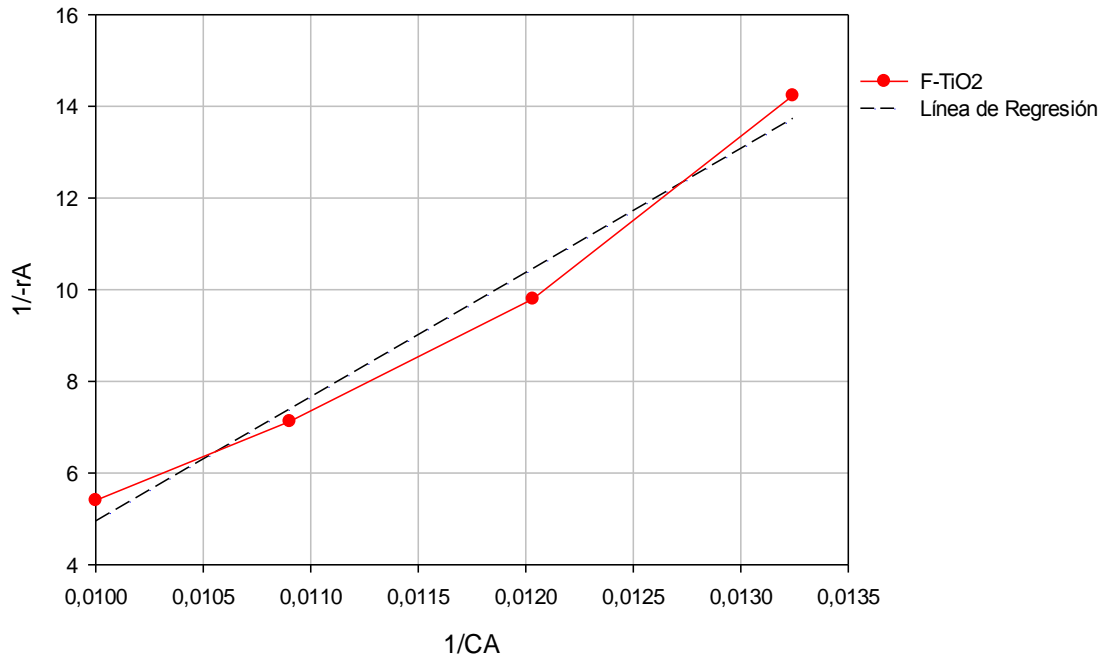


Figura 58. Regresión lineal de la reacción de foto-oxidación de glicerol catalizada con $F-TiO_2$, tomando en cuenta la contribución de la constante de reacción en la ecuación de velocidad de reacción.

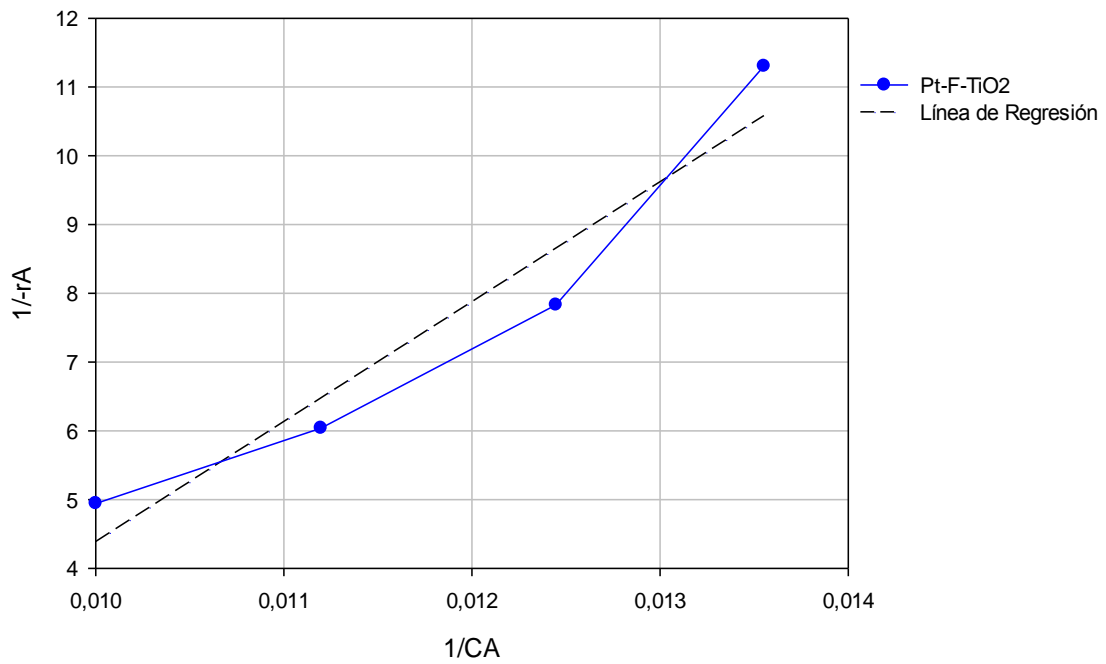


Figura 59. Regresión lineal de la reacción de foto-oxidación de glicerol catalizada con $Pt-F-TiO_2$, tomando en cuenta la contribución de la constante de reacción en la ecuación de velocidad de reacción.

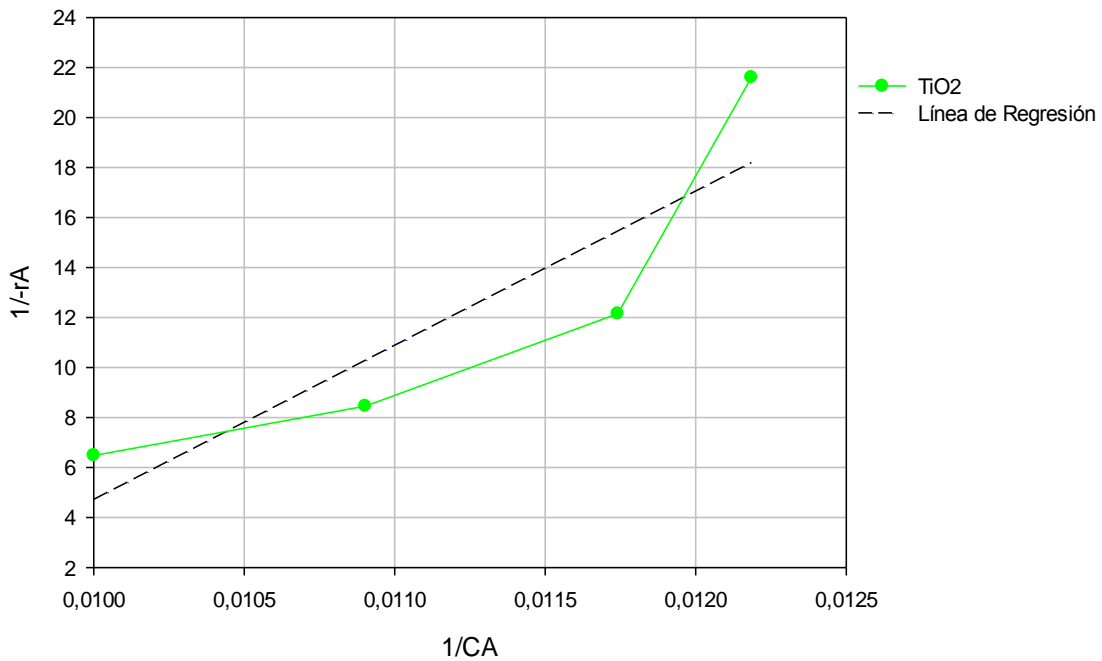


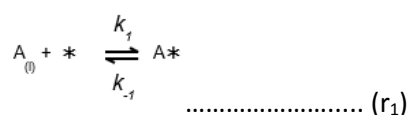
Figura 60. Regresión lineal de la reacción de foto-oxidación de glicerol catalizada con TiO₂, tomando en cuenta la contribución de la constante de reacción en la ecuación de velocidad de reacción.

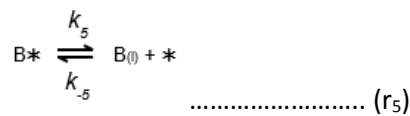
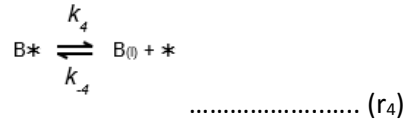
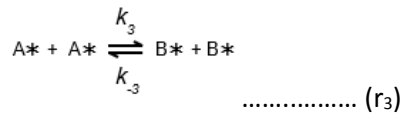
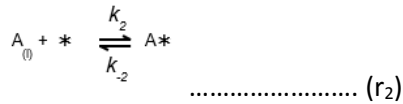
Tabla 26. Ecuaciones de las rectas obtenidas para cada catalizador tomando en cuenta la contribución de la constante de adsorción en la ecuación de velocidad de reacción, con sus respectivos valores k_a y K_A .

Catalizador	Ecuación de la recta	r^2	k_a	K_A
F-TiO ₂	$y = 2709.1x - 22.135$	0.9783	0.04517	8.17×10^{-3}
Pt-F-TiO ₂	$y = 1743.6x - 13.043$	0.9269	0.07666	7.48×10^{-3}
TiO ₂	$y = 6165.8x - 56.93$	0.7855	0.01756	9.23×10^{-3}

Como se puede observar en los resultados mostrados en la Tabla 26, las ecuaciones de la recta descritas para cada catalizador, no se ajustan totalmente a lo observado en la parte experimental, es por eso que se utilizara un modelo de Langmuir-Hinshelwood el cual propone que los reactivos presentes en la reacción ocupen dos sitios del catalizador para que la reacción se produzca, y suponiendo que ninguno de los productos de reacción se adsorbe en el catalizador.

El mecanismo de reacción que sigue una reacción de Langmuir-Hinshelwood de doble sitio se describe a continuación:





$$r_1 = k_1 C_A \theta_V - k_{-1} \theta_A \quad (74)$$

$$r_2 = k_2 C_A \theta_V - k_{-2} \theta_A \quad (75)$$

$$r_3 = k_3 \theta_A^2 - k_{-2} \theta_B^2 \quad (76)$$

$$r_4 = k_4 \theta_B - k_{-4} C_B \theta_V \quad (77)$$

$$r_4 = k_4 \theta_B - k_{-4} C_B \theta_V \quad (78)$$

Suponiendo que la reacción es el paso limitante y que las velocidades de adsorción y desorción de los reactivos y productos tienden a ser muy rápidas tenemos que:

$$k_1 C_A \theta_V = k_{-1} \theta_A \quad (79)$$

$$\frac{k_1 C_A \theta_V}{k_{-1}} = \theta_A \quad (80)$$

$$\theta_A = k_A C_A \theta_V \quad (81)$$

$$k_A = \frac{k_1}{k_{-1}} \quad (82)$$

Así mismo tenemos que:

$$k_4 C_B \theta_V = k_{-4} \theta_B \quad (83)$$

$$\frac{k_4 C_B \theta_V}{k_{-4}} = \theta_B \quad (84)$$

$$\theta_B = k_B C_B \theta_V \quad (85)$$

$$k_B = \frac{k_4}{k_{-4}} \quad (86)$$

Por otra parte tenemos que:

$$1 = \theta_V + \theta_A + \theta_B \quad (87)$$

$$1 = \theta_V + k_A C_A \theta_V + k_B C_B \theta_V \quad (88)$$



$$\theta_V = \frac{1}{1+k_A C_A+k_B C_B} \quad (89)$$

Sustituyendo los valores de θ_A , θ_B y θ_V en la ecuación de velocidad de reacción tenemos que:

$$r_3 = k_3(k_A C_A \theta_V)^2 - k_{-2}(k_B C_B \theta_V)^2 \quad (90)$$

$$r_3 = k_3 \left(\frac{k_A C_A}{1+k_A C_A+k_B C_B} \right)^2 - k_{-2} \left(\frac{k_B C_B}{1+k_A C_A+k_B C_B} \right)^2 \quad (91)$$

Suponiendo que la reacción es irreversible y que la constante de adsorción y la concentración del reactivo "A" permanecen constantes y que la concentración del producto "B" en la superficie del catalizador tiende a cero, tenemos que:

$$r_3 = \frac{k_3 k_A C_A}{(1+k_A C_A)^2} \quad (92)$$

Estableciendo un modelo de Langmuir-Hinshelwood de doble sitio tenemos que:

$$-r_A = \frac{k_a K_A C_A}{(1+K_A C_A)^2} \quad (93)$$

A partir de esta ecuación se puede buscar una forma de la misma que represente la función de una línea recta de la forma de la ecuación (60), haciendo el acomodo correspondiente de la ecuación (93) para dejarla en forma de una ecuación de una línea recta tenemos que:

$$\sqrt{\frac{1}{-r_A}} = \frac{1}{\sqrt{k_a K_A C_A}} + \frac{K_A^{0.5} C_A^{0.5}}{k_a^{0.5}} \quad (94)$$

A partir de esta ecuación se puede determinar los valores de k_a y K_A construyendo graficas de

$\sqrt{\frac{1}{-r_A}}$ contra $C_A^{0.5}$, en donde el valor de la pendiente nos dará el valor de $\frac{K_A^{0.5}}{k_a^{0.5}}$ y la ordenada al origen representara el valor de $\frac{1}{\sqrt{k_a K_A C_A}}$, en las Figuras 61, 62 y 63 se muestran las gráficas para cada catalizador siguiendo el modelo de Langmuir-Hinshelwood de doble sitio, asimismo en la

Tabla 27 se muestran los valores de k_a y K_A obtenidos a partir de dichas gráficas.

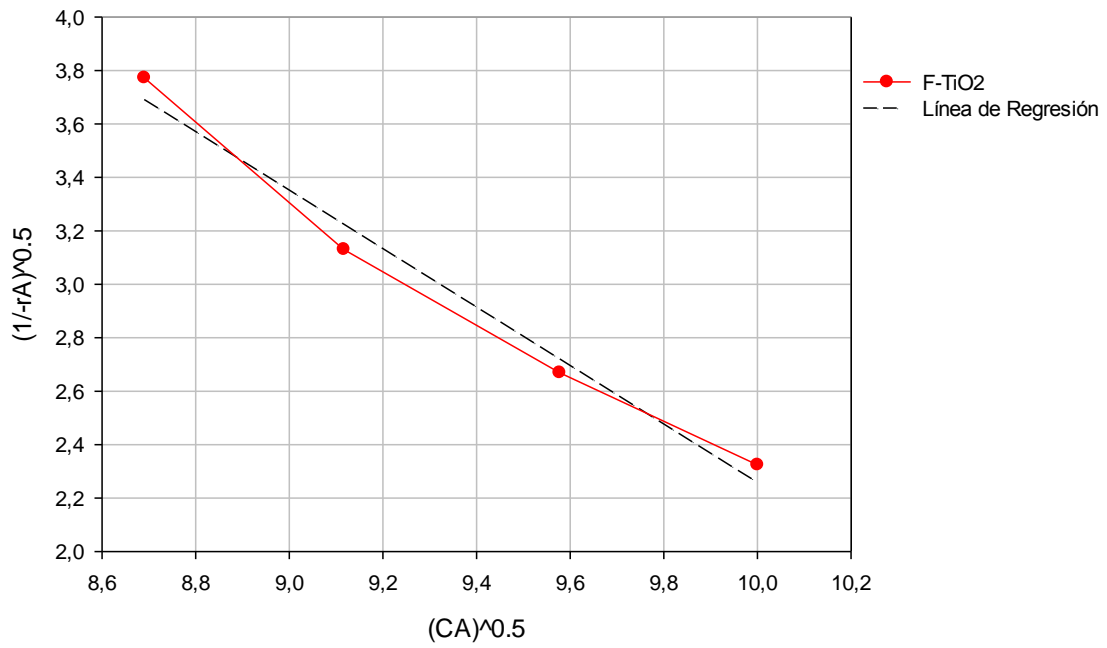


Figura 61. Regresión lineal de la reacción de foto-oxidación de glicerol catalizada con F- TiO_2 , empleando un modelo de Langmuir-Hinshelwood de doble sitio.

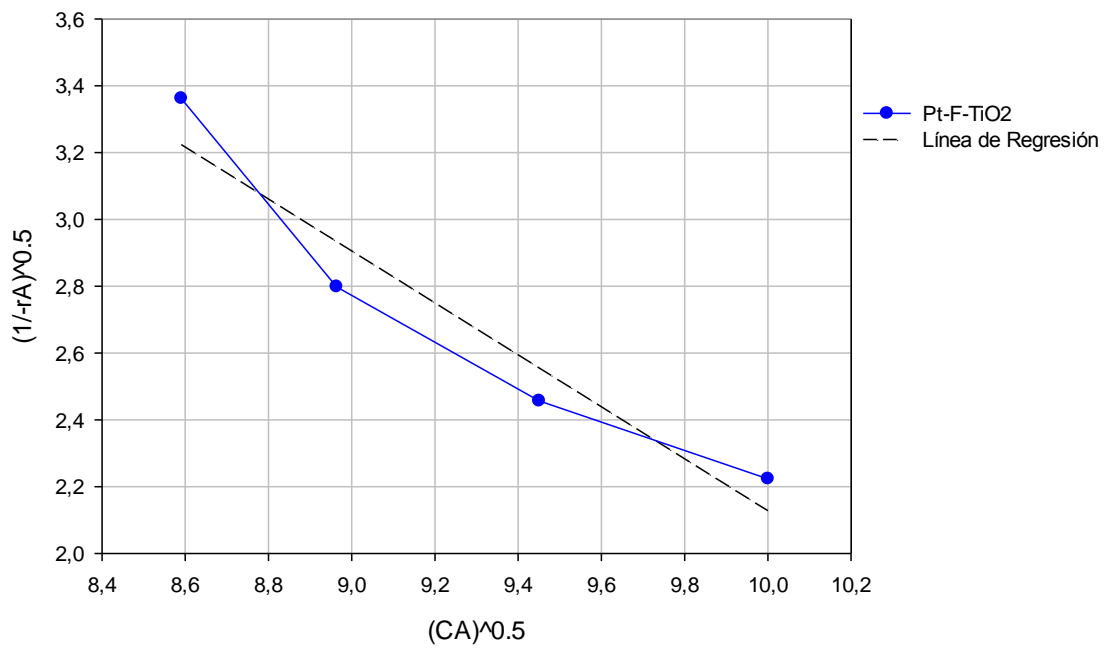


Figura 62. Regresión lineal de la reacción de foto-oxidación de glicerol catalizada con Pt-F- TiO_2 , empleando un modelo de Langmuir-Hinshelwood de doble sitio.

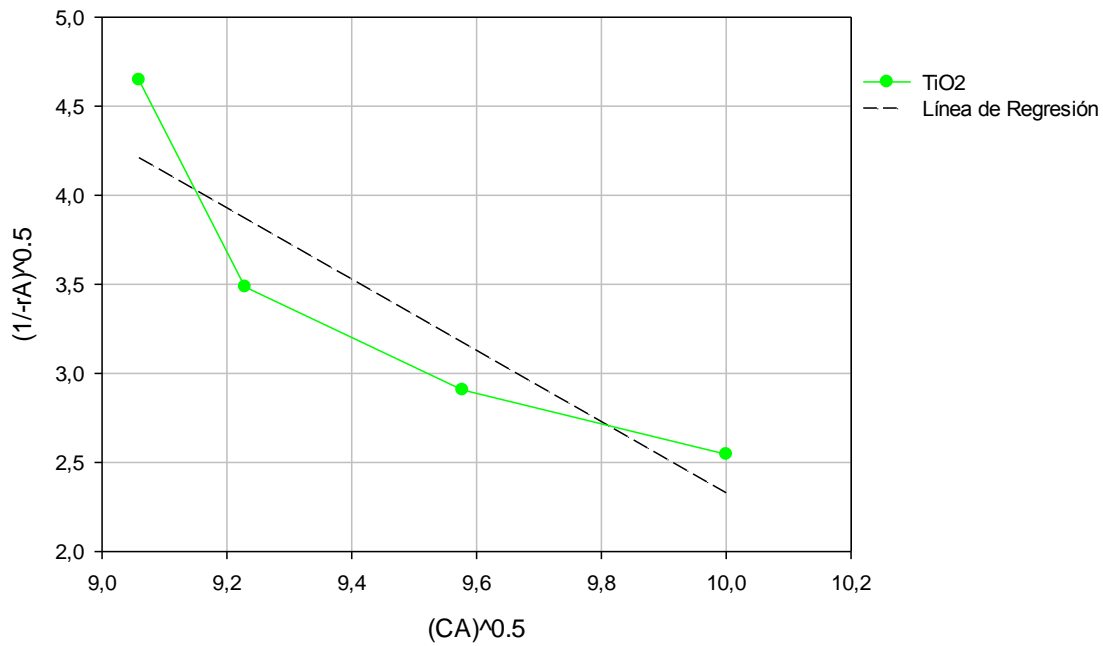


Figura 63. Regresión lineal de la reacción de foto-oxidación de glicerol catalizada con TiO_2 , empleando un modelo de Langmuir-Hinshelwood de doble sitio.

Tabla 27. Ecuaciones de las rectas obtenidas para cada catalizador empleando un modelo de Langmuir-Hinshelwood de doble sitio, con sus respectivos valores k_a y K_A .

Catalizador	Ecuación de la recta	r^2	k_a	K_A
F- TiO_2	$y = 13.2 - 1.0942x$	0.9808	6.92×10^{-3}	8.28×10^{-3}
Pt-F- TiO_2	$y = 9.9064 - 0.7779x$	0.9234	0.1297	0.0784
TiO_2	$y = 22.334 - 2.0005x$	0.8195	2.23×10^{-3}	8.92×10^{-3}

5. Conclusiones

El dopaje del catalizador de TiO_2 con Pt y F, favorece la selectividad de gliceraldehído en la reacción de foto-oxidación de glicerol.

A partir de los resultados obtenidos con el catalizador de F- TiO_2 , se puede observar que, al usar F como único dopaje, la activación del catalizador se debe únicamente a la luz UV, ya que al aumentar la temperatura de la reacción, disminuye el rendimiento de la reacción en la obtención de gliceraldehído de la misma, por lo cual se descarta una activación térmica del catalizador, y esta disminución de gliceraldehído durante la reacción se atribuye a que con el aumento de temperatura, el gliceraldehído formado, reacciona de manera más rápida para dar paso a los ácidos subsecuentes de la reacción.



Por otra parte, a partir de los resultados obtenidos con el catalizador de Pt-F- TiO_2 , se puede observar que, al implementar el dopaje conjunto de Pt y F, se presenta además de la activación del catalizador por luz UV, una activación térmica, ya que al incrementar la temperatura a la que se lleva a cabo la reacción, se consigue un incremento del rendimiento de la reacción en la obtención de gliceraldehído.

Con respecto a la concentración de catalizador usada en la reacción, se concluye que la concentración óptima de catalizador es igual a 0.2 g/L, para ambos catalizadores, ya que al usar concentraciones de catalizador menores, la obtención de gliceraldehído durante la reacción disminuye, debiéndose a que la cantidad de catalizador presente en el medio de reacción no es suficiente para poder interactuar con la mayor cantidad de moléculas de glicerol y hacer así más eficiente la reacción foto-catalítica. Asimismo al usar una concentración de catalizador mayor a los 0.2 g/L se muestra una disminución en la obtención de gliceraldehído, esta vez debida a que el exceso de catalizador en el medio de reacción provoca un efecto de apantallamiento, el cual impide que la luz UV irradie de manera uniforme a las partículas del catalizador, evitando que estas se activen adecuadamente.

Así mismo se concluye que la inyección de oxígeno durante la reacción no es recomendable ya que provoca una disminución total en el rendimiento de obtención de gliceraldehído, ya que la presencia de un flujo continuo de oxígeno durante la reacción conlleva a que los productos primarios de la reacción, los cuales son gliceraldehído y dihidroxiacetona, se oxiden de forma rápida para dar paso a la formación de los ácidos subsecuentes de la reacción, los cuales forman parte en su mayoría de los productos secundarios de la reacción de foto-oxidación de glicerol, la formación de estos ácidos, se ve reflejada en la disminución del pH al transcurso de la reacción.

De los dos catalizadores estudiados, F- TiO_2 y Pt-F TiO_2 , este último muestra los mejores resultados de selectividad de gliceraldehído.

Con respecto a los resultados de rapidez de reacción, se puede concluir que el modelo cinético que más se ajusta a la reacción de foto-oxidación de glicerol catalizada con F- TiO_2 , es un modelo de Langmuir-Hinshelwood de doble sitio, ya que al evaluar los resultados obtenidos en modelos cinéticos de orden cero, primer orden, segundo orden y Langmuir-Hinshelwood de un solo sitio, las cinéticas encontradas no se ajustan totalmente a los resultados obtenidos para esta reacción.

Por otra parte, con respecto a la rapidez de reacción haciendo uso de los catalizadores de Pt-F- TiO_2 y TiO_2 en la reacción de foto-oxidación de glicerol, el modelo cinético que más se ajusta a la reacción es para ambos casos una cinética de segundo orden, ya que las cinéticas encontradas para los modelos de orden cero, primer orden, segundo orden y Langmuir-Hinshelwood de un sitio y doble sitio, no se ajustan totalmente a los resultados obtenidos en esta reacción de foto-oxidación de glicerol.



ANEXOS



Anexo 1

A.1. Absorbancias Registradas en las Reacciones de Foto-Oxidación de Glicerol

A.1.1. Reacción de foto-oxidación de glicerol catalizada con F- TiO_2

A.1.1.1. Efecto de la masa de catalizador en la reacción de foto-oxidación de glicerol catalizada con F- TiO_2

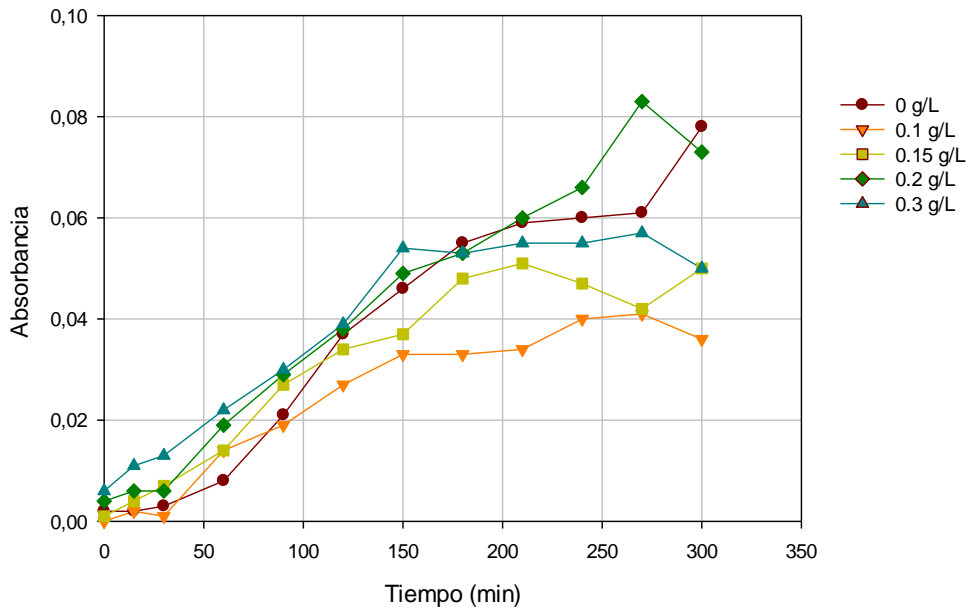


Figura A1. Efecto de la masa del catalizador de F- TiO_2 en la oxidación de glicerol a 25 °C.

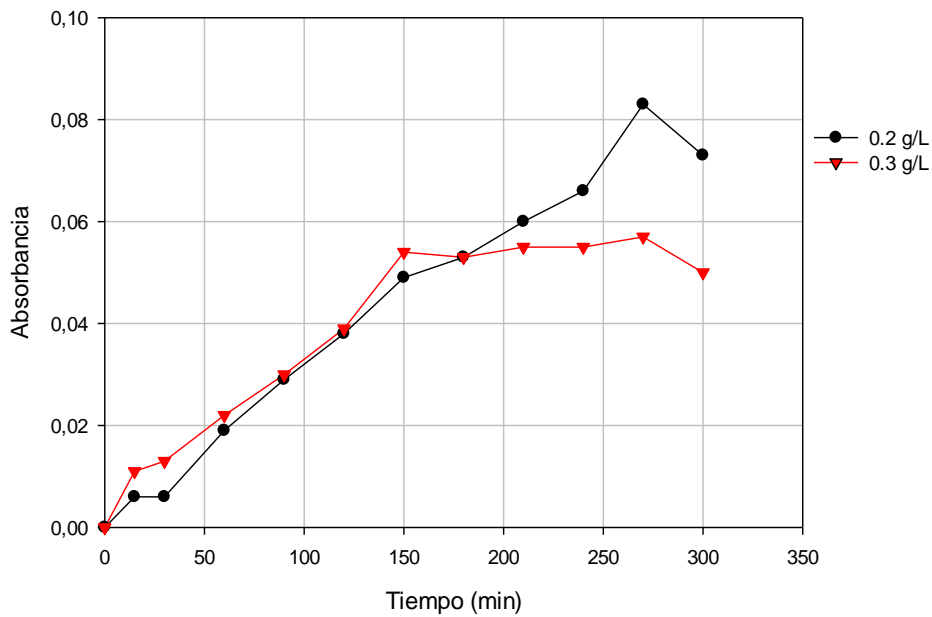


Figura A2. Efecto de la masa del catalizador de F- TiO_2 en la oxidación de glicerol a 25 °C, usando 20y 30 mg de catalizador.



A.1.1.2. Efecto de la temperatura en la reacción de foto-oxidación de glicerol catalizada con $F-TiO_2$

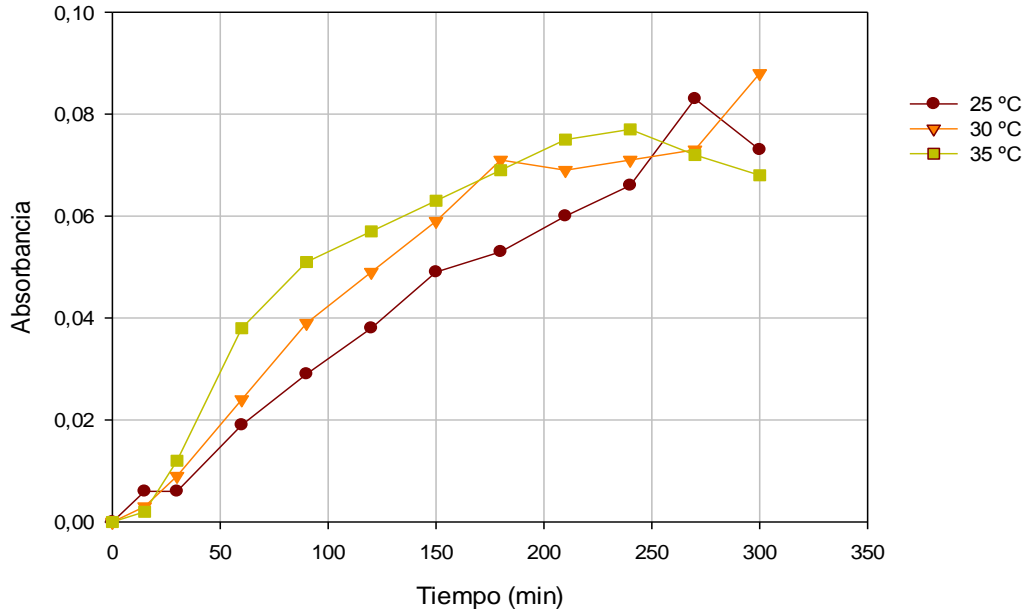


Figura A3. Efecto de la temperatura en la oxidación del glicerol usando 20 mg de $F-TiO_2$ como catalizador.

A.1.2. Reacción de foto-oxidación de glicerol catalizada con $Pt-F-TiO_2$

A.1.2.1. Efecto de la masa de catalizador en la reacción de foto-oxidación de glicerol catalizada con $Pt-F-TiO_2$

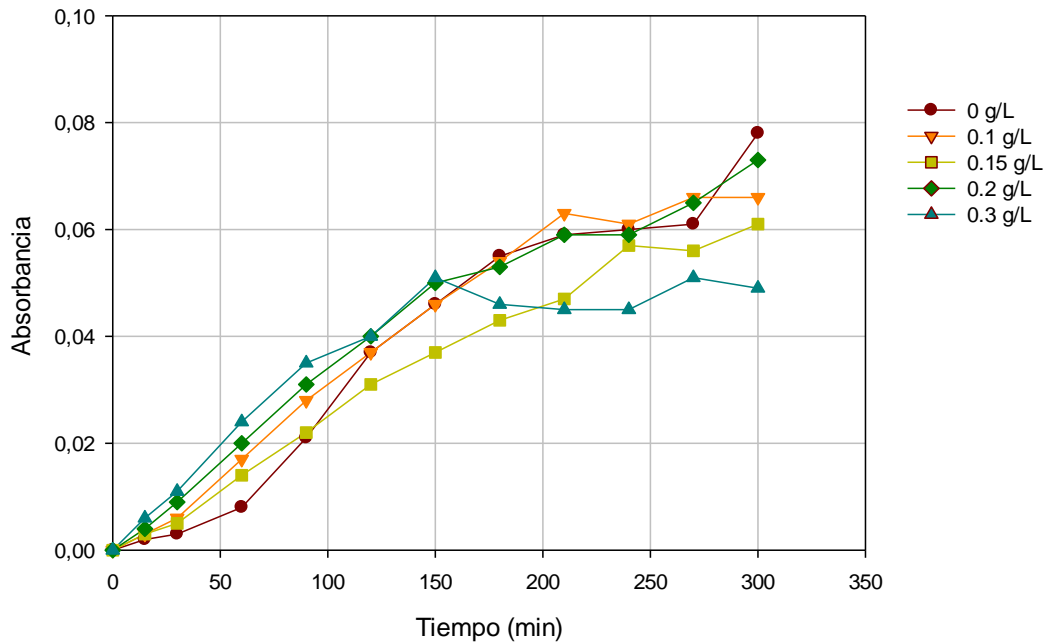


Figura A4. Efecto de la masa del catalizador de $Pt-F-TiO_2$ en la oxidación de glicerol a 25 °C.

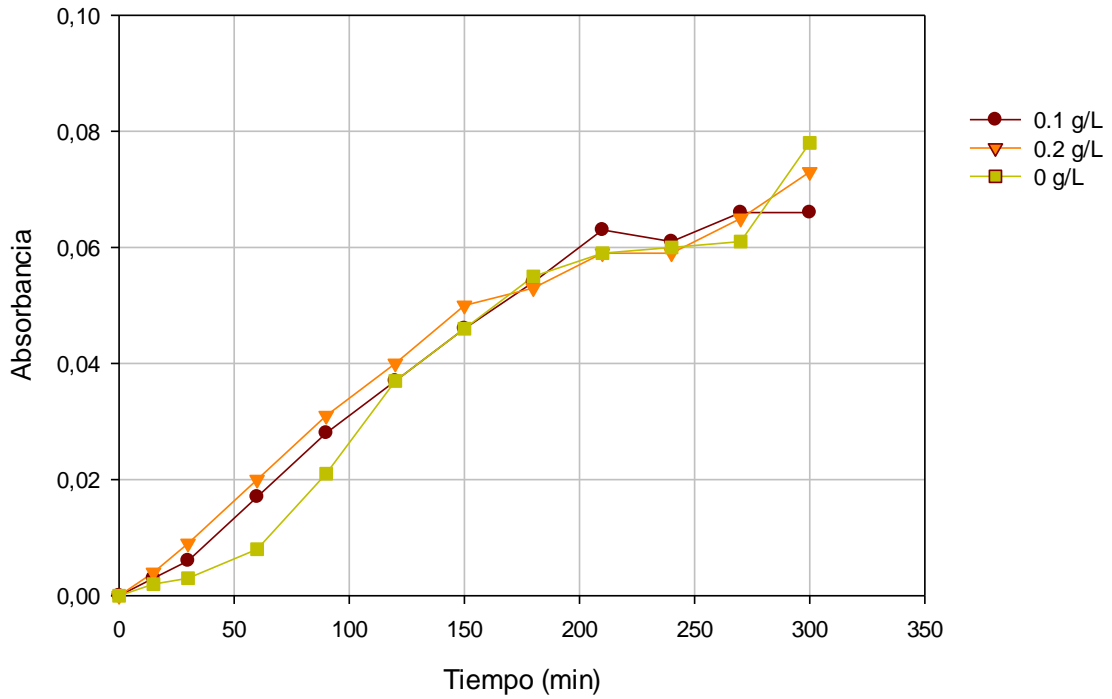


Figura A5. Efecto de la masa del catalizador de Pt-F-TiO₂ en la oxidación de glicerol a 25 °C, usando masas de 0, 10 y 20 mg del catalizador.

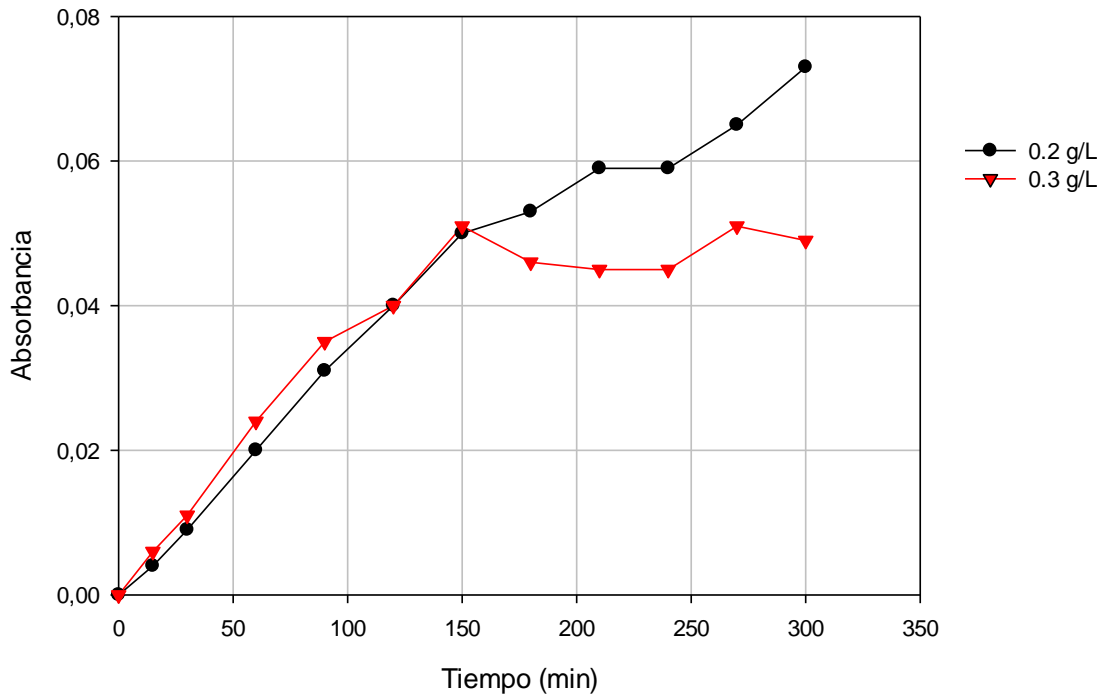


Figura A6. Efecto de la masa del catalizador de Pt-F-TiO₂ en la oxidación de glicerol a 25 °C, usando masas de 20 y 30 mg del catalizador.



A.1.2.2. Efecto de la temperatura en la reacción de foto-oxidación de glicerol catalizada con Pt-F- TiO_2

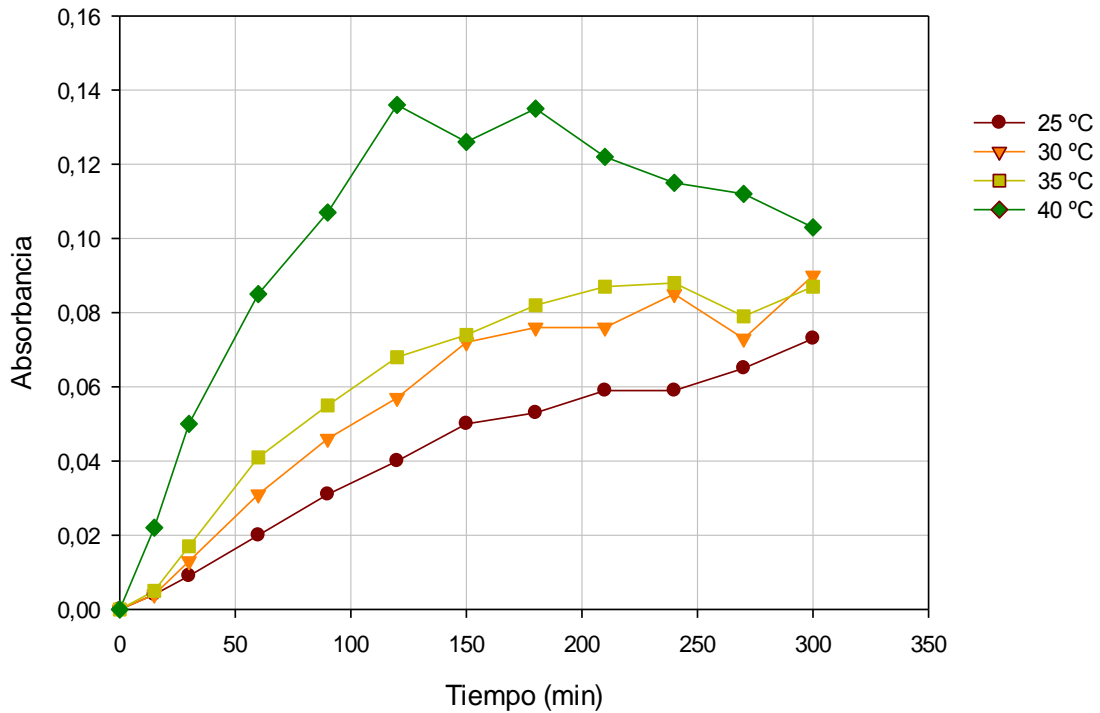


Figura A7. Efecto de la temperatura en la oxidación del glicerol usando 20 mg de Pt-F- TiO_2 como catalizador.

A.1.3. Efecto del Pt y el F en la reacción de foto-oxidación de glicerol catalizada con TiO_2 .

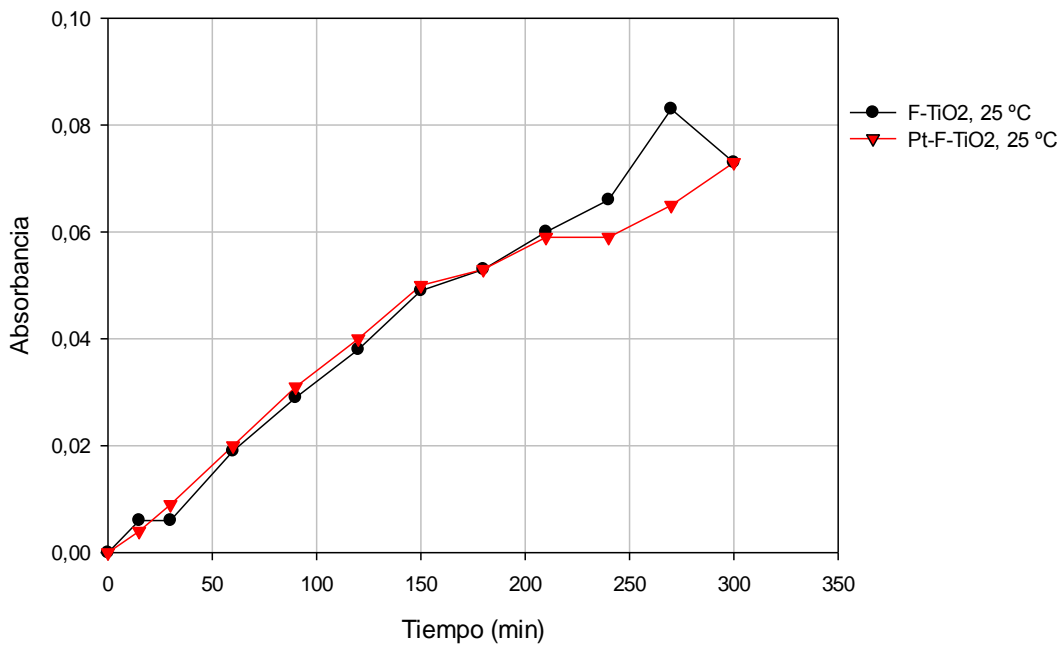


Figura A8. Comparación del efecto de los catalizadores F- TiO_2 y Pt-F- TiO_2 en la oxidación de glicerol a 25°C.

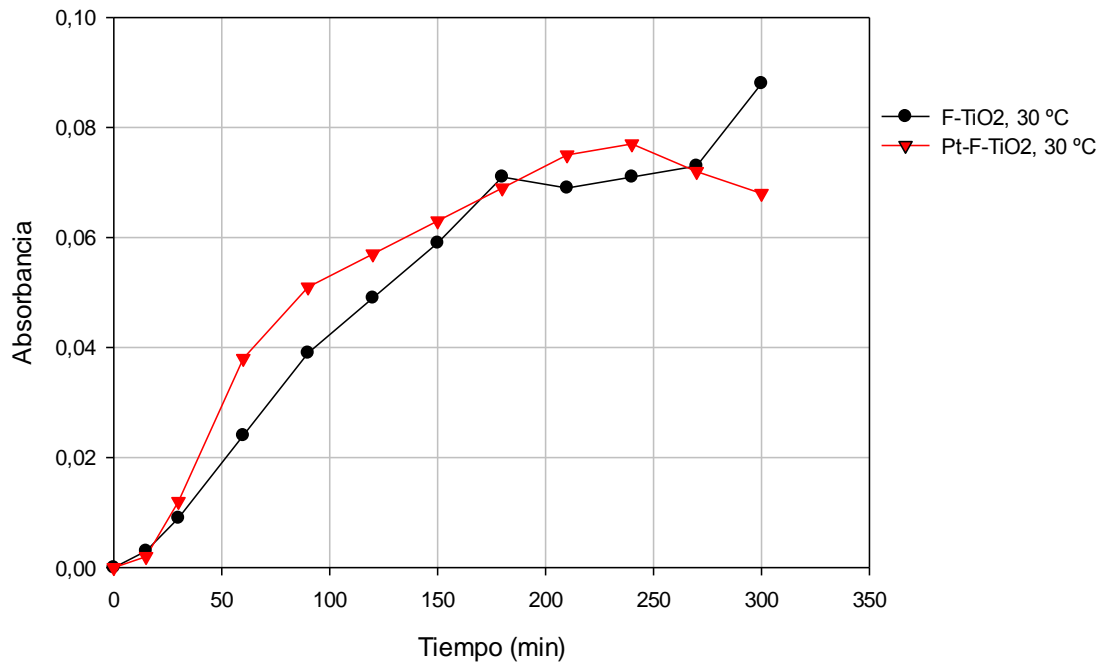


Figura A9. Comparación del efecto de los catalizadores F-TiO₂ y Pt-F-TiO₂ en la oxidación de glicerol a 30°C.

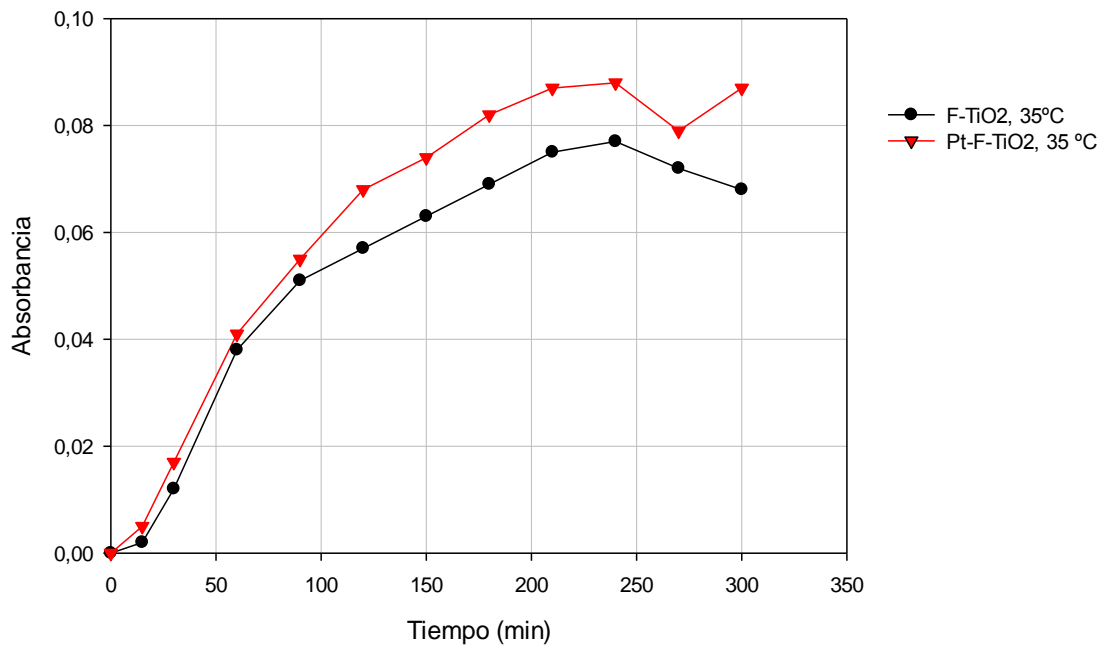


Figura A10. Comparación del efecto de los catalizadores F-TiO₂ y Pt-F-TiO₂ en la oxidación de glicerol a 35°C.

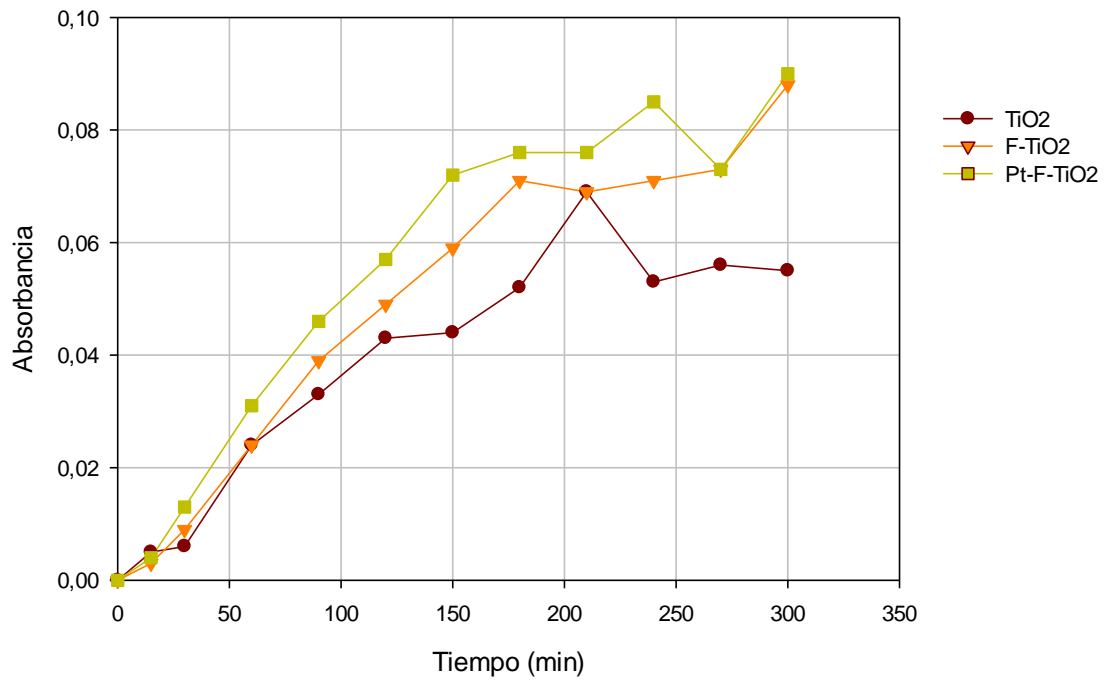


Figura A11. Comparación del efecto de los catalizadores TiO_2 , $F-TiO_2$ y $Pt-F-TiO_2$ en la oxidación de glicerol a 30 °C.



Anexo 2

A.2. Análisis de los Espectros IR de las Reacciones de Foto-Oxidación de Glicerol

A.2.1. Determinación de los productos de reacción por medio de espectroscopia infrarroja

La espectroscopía en el Infrarrojo es una técnica que se usa principalmente para evaluar cualitativamente compuestos orgánicos, ya que permite la identificación de moléculas orgánicas en base a sus grupos funcionales a través de la caracterización de las vibraciones que presentan los enlaces de dichas moléculas, estos enlaces pueden presentar flexiones y estiramientos, que pueden ser simétricos y asimétricos.

Para el análisis por espectroscopia infrarroja, el análisis de la muestra se hizo en el intervalo de los 4000 a los 600 cm⁻¹, dicho intervalo se divide a su vez en dos intervalos más pequeños, el primero que va de los 3600 a 1250 cm⁻¹ y se utiliza para identificar grupos funcionales comunes y el segundo que va de 1200 a 600 cm⁻¹ en el cual se identifican compuestos.

De acuerdo con las rutas de reacción propuestas para la oxidación del glicerol, así como los resultados obtenidos por espectroscopia UV, se prevee que los productos de la reacción sean gliceraldehído y dihidroxiacetona. En las Fig. A12 y A13 se muestran los espectros infrarrojos de los estándares de gliceraldehído y dihidroxiacetona respectivamente.

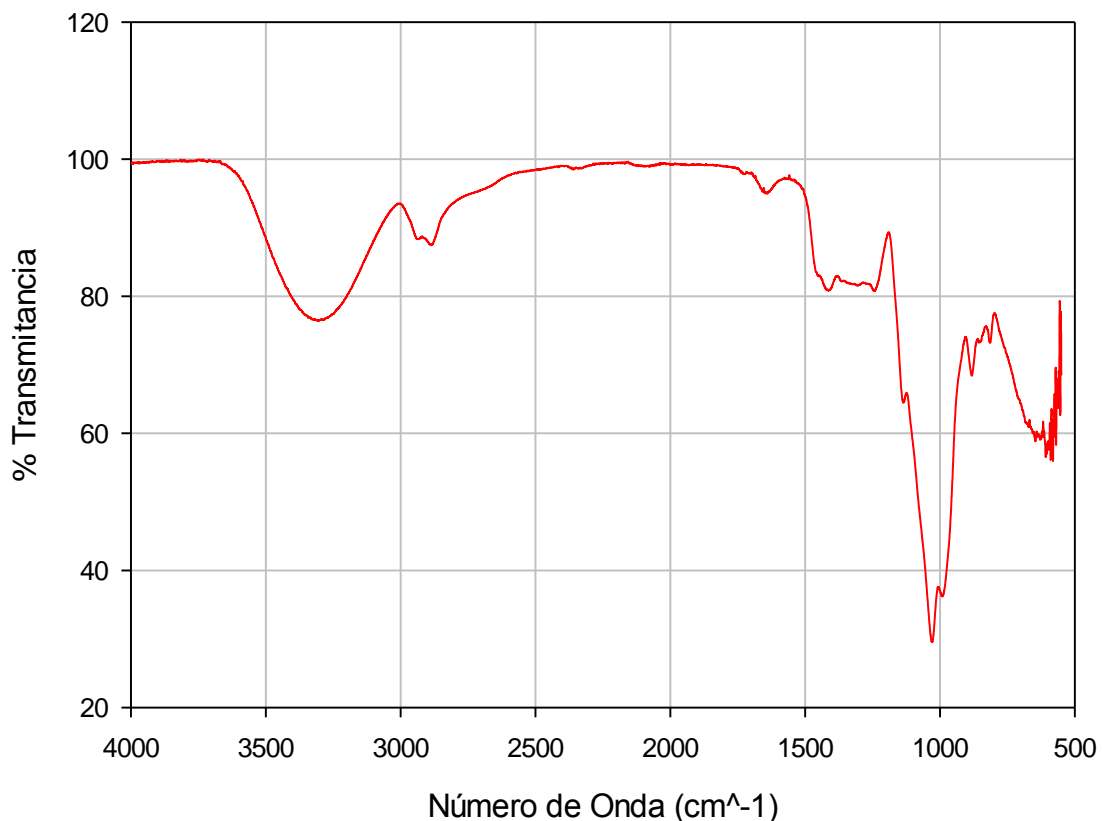


Figura A12. Espectro IR del gliceraldehído.

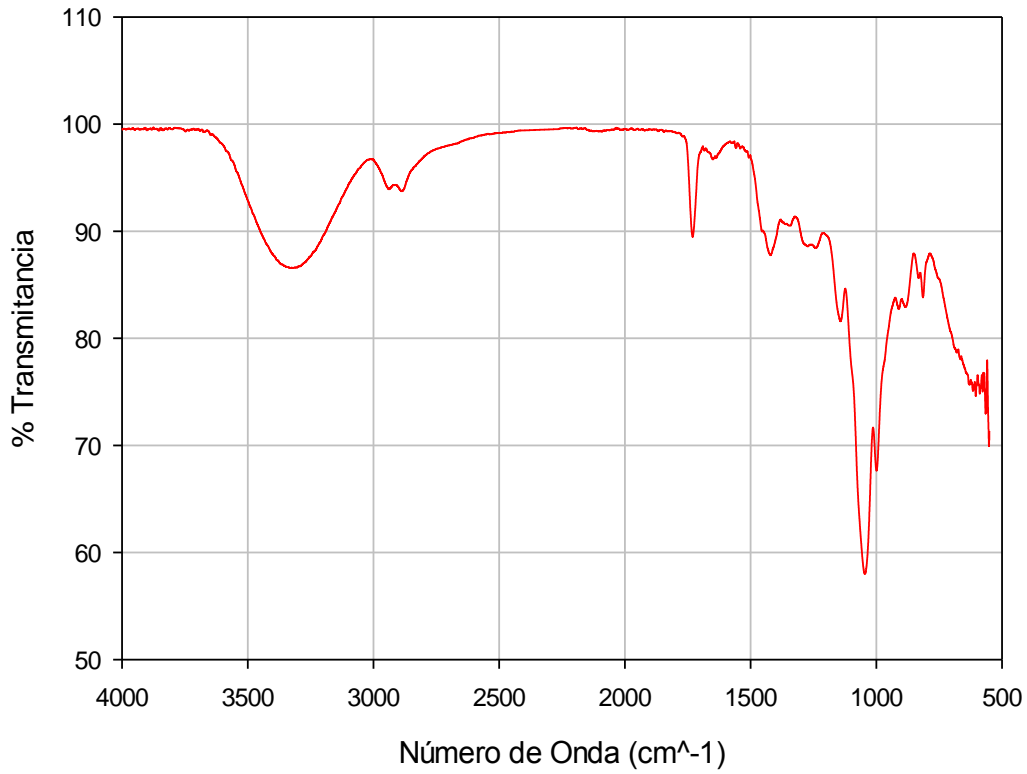


Figura A13. Espectro IR de la dihidroxiacetona.

Así mismo, En la Fig. A14 se muestra el espectro infrarrojo obtenido al analizar una muestra obtenida de la reacción de foto-oxidación de glicerol.

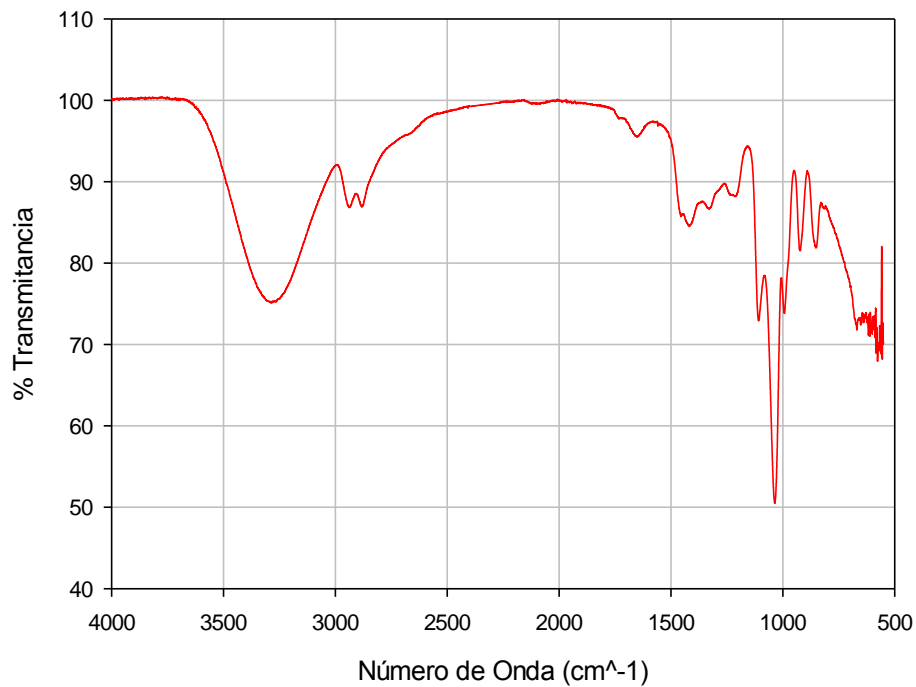


Figura A14. Espectro IR de la muestra de reacción.



A partir del espectro infrarrojo que se muestra en la Fig. A14, se llevó a cabo un análisis de cada uno de los máximos de absorbancia registrados en el mismo, con el fin de determinar los compuestos que se presentan en la muestra proveniente de la reacción de foto-oxidación de glicerol. En la tabla A1 se muestran los datos referentes al número de onda y su respectivo % de transmitancia, en los cuales se registró un máximo de absorción.

Tabla A1. Datos de los picos registrados en el espectro IR de la muestra de reacción.

Número de Onda	% Transmitancia	Análisis
3280.92	75.15	Estiramiento O-H
2935.66	86.88	Estiramiento C-H
2879.72	86.92	Estiramiento C-H
1724.36	97.85	Presencia de -CHO
1639.49	95.80	Flexión O-H del agua
1427.32	84.90	Flexión C-H
1417.68	84.50	Flexión O-H
1328.95	86.64	Flexión O-H
1213.23	88.18	Estiramiento C-O
1107.14	72.95	Estiramiento C-O
1035.77	50.53	Estiramiento C-O
993.34	73.85	Flexión C-O
921.97	81.52	Flexión C-O
852.54	81.90	Flexión C-O
669.30	71.82	Flexión C-H

Se puede observar un pequeño pico presente en el número de onda igual a 1724 cm^{-1} denota la presencia de un aldehído en la muestra de reacción, sin embargo este se ve opacado por la flexión del enlace O-H del agua presente en la muestra, así como por los estiramientos de los enlaces O-H pertenecientes a los grupos hidroxilo y los estiramientos de los enlaces C-O presentes en la muestra, por otra parte se nota la ausencia de un pico cercano a los 1725 cm^{-1} que correspondería a la presencia de una cetona. Al analizar el espectro IR se determinó que la presencia de todos estos picos implica que de los dos productos de reacción esperados, el gliceraldehído es el único que se encuentra presente en la muestra de reacción analizada y por ende que es el único producto de la reacción de foto-oxidación de glicerol.

En la Fig. A15 se muestra la sobreposición de los espectros IR de la muestra de reacción y del estándar de gliceraldehído, como se puede observar la ubicación de los picos de ambos espectros son muy similares, variando únicamente en la intensidad de los mismos en el área de la huella dactilar, lo cual se puede deber a la concentración que presentan los compuestos presentes.

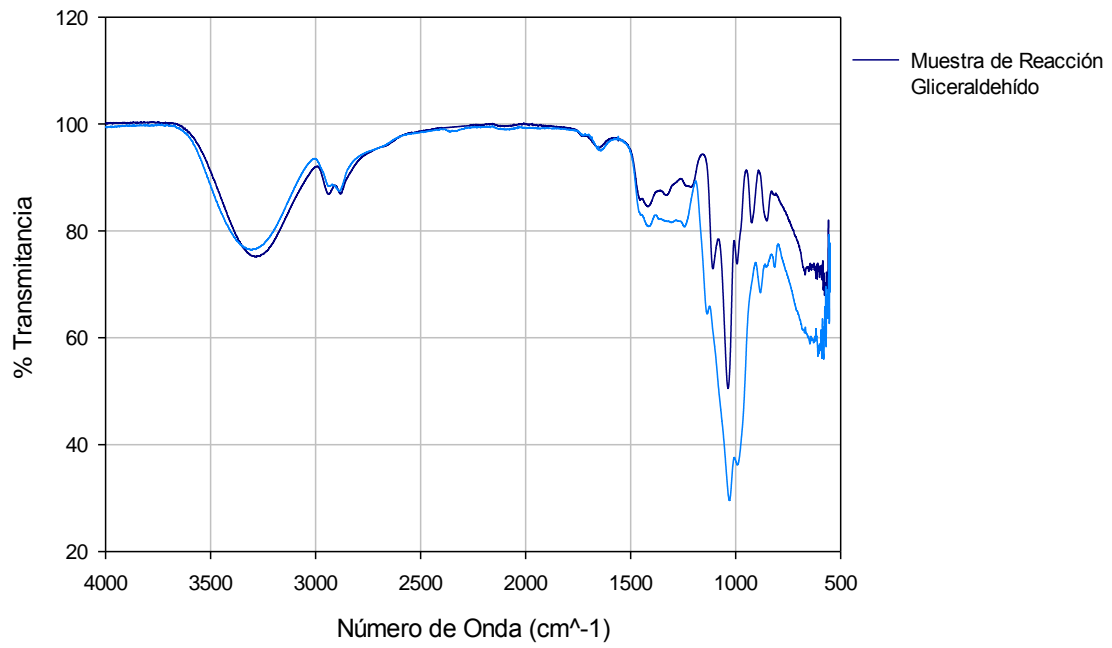


Figura A15. Espectros IR de la muestra de reacción y gliceraldehído.



Anexo 3

A.3.1. CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES

A.3.1.1. ANÁLISIS DE ESPECTROSCOPIA ELECTRÓNICA DE RAYOS X (XPS)

A.3.1.1.1. Catalizador de Pt-F- TiO_2

En las siguientes graficas se muestran los espectros obtenidos al llevar a cabo un análisis XPS del catalizador de Pt-F- TiO_2 , como se puede observar se identifican los espectros correspondientes a los elementos presentes en el catalizador, como son Pt, F, Ti, y O. En la Tabla A2, se muestran los elementos que constituyen a cada catalizador, con la respectiva forma en la que se presentan en base a la energía de unión mostrada en los espectros.

Tabla A2. Energías de unión de los elementos presentes en el catalizador de Pt-F- TiO_2 .

Elemento	Energía de Unión (eV)
O	531.2
Ti	458.4-464.2
Pt	71-74.2
F	686

Así mismo, de acuerdo con la energía de unión de cada uno de los elementos constituyentes del catalizador, se puede identificar la forma en la que cada elemento está presente en el mismo, basándose específicamente en la energía de unión en la que se presenta el máximo de cada espectro.

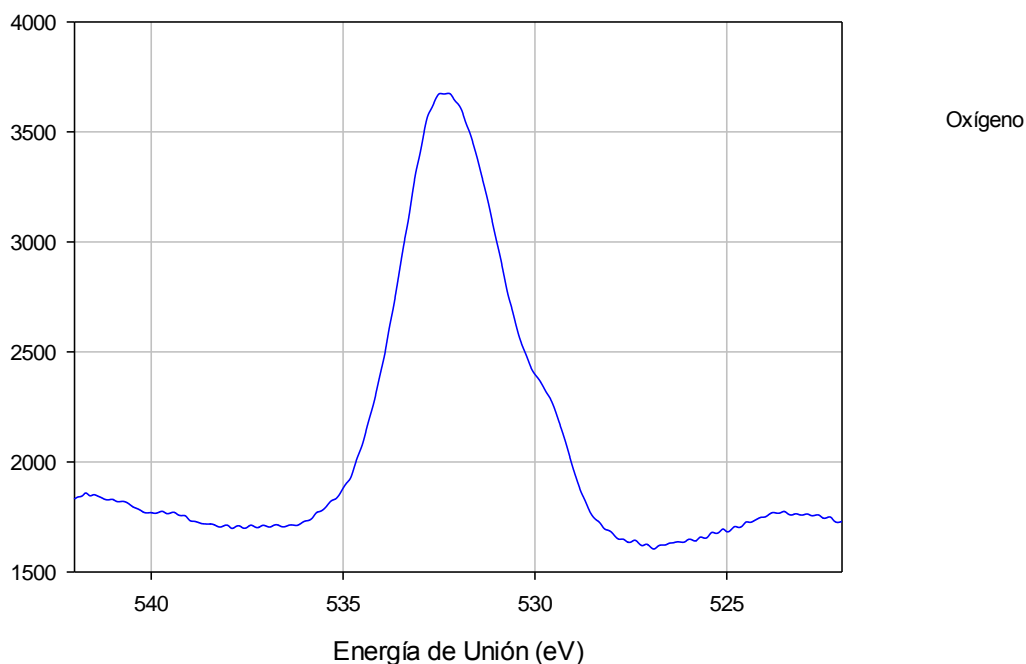


Figura A16. Espectro del Oxígeno obtenido por análisis XPS del catalizador de Pt-F- TiO_2 .

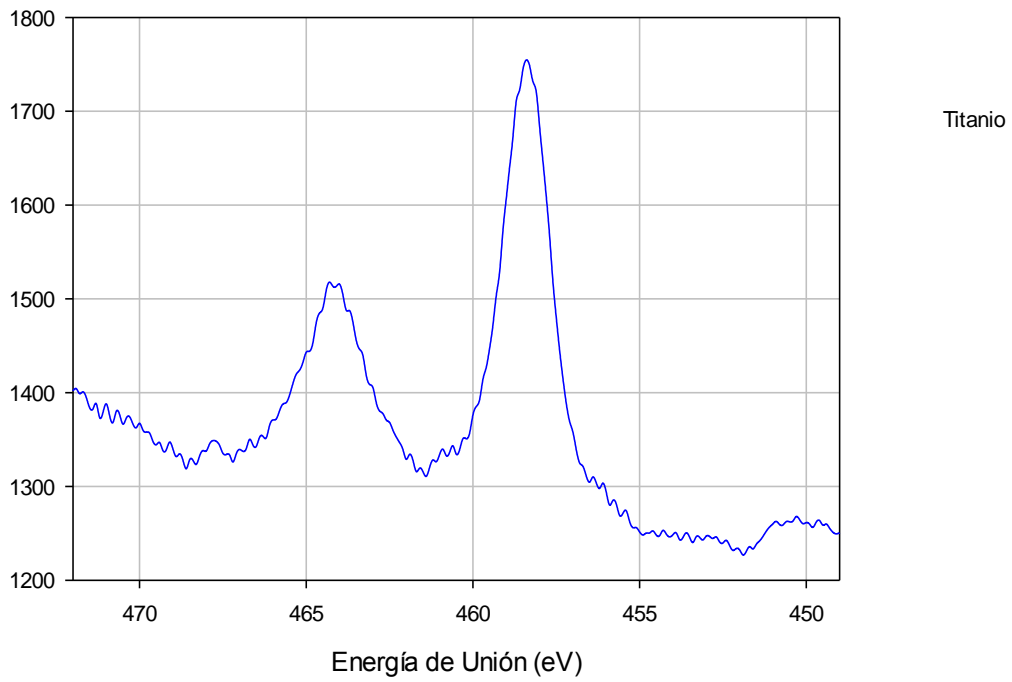


Figura A17. Espectro del Titanio obtenido por análisis XPS del catalizador de Pt-F-TiO₂.

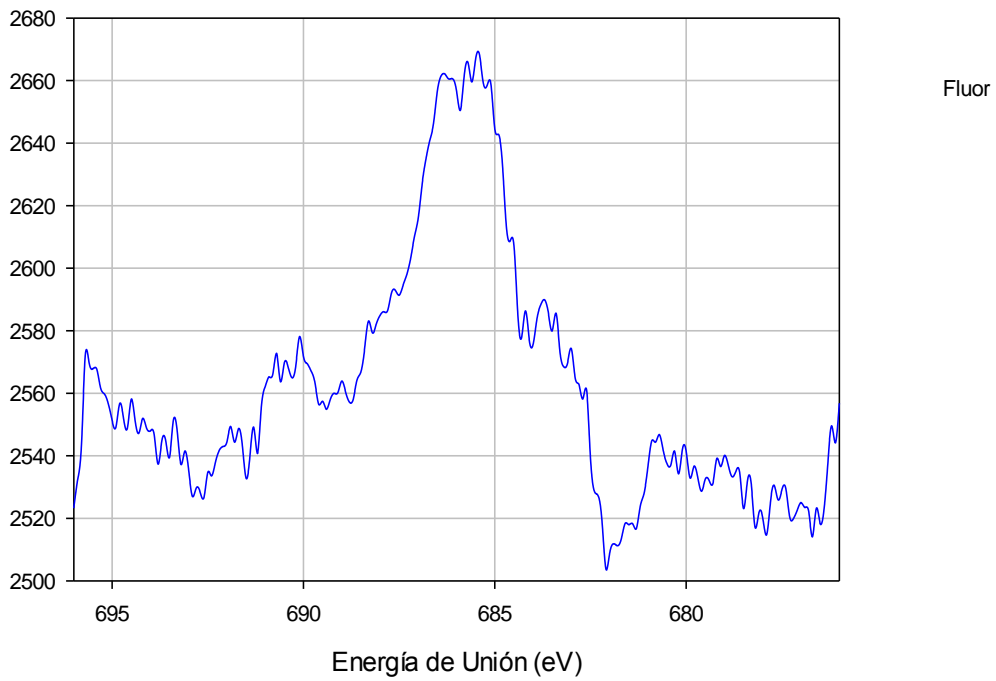


Figura A18. Espectro del Flúor obtenido por análisis XPS del catalizador de Pt-F-TiO₂.

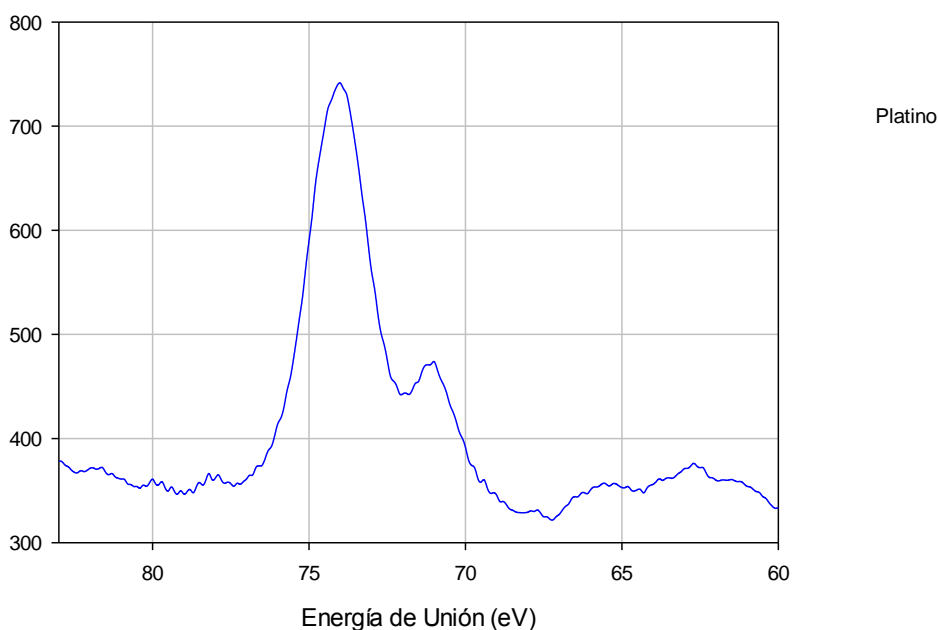


Figura A19. Espectro del Platino obtenido por análisis XPS del catalizador de Pt-F- TiO_2 .

De acuerdo a la energía de unión que presentan los picos de los espectros de cada elemento, se encuentra que el flúor se presenta a una energía de unión igual 686 eV, que tanto el titanio, a energías de unión 458.4 y 464.2 eV, como el oxígeno a una energía de unión de 531.2 eV, se presentan en forma de TiO_2 . Asimismo, el platino se muestra como Pt metálico a una energía de unión igual a 71 eV y como PtO a una energía de unión igual a 74.2 eV (NIST, 2016).

A.3.1.1.2. Catalizador de F- TiO_2

En las siguientes graficas se muestran los espectros obtenidos al llevar a cabo un análisis XPS del catalizador de F- TiO_2 , en las cuales se identifican los espectros correspondientes a los elementos presentes en el catalizador, como son F, Ti, y O. En la Tabla A3, se muestran los elementos que constituyen a cada catalizador, con la respectiva forma en la que se presentan en base a la energía de unión mostrada en los espectros.

Tabla A3. Energías de unión de los elementos presentes en el catalizador de F- TiO_2 .

Elemento	Energía de Unión (eV)
O	531.2
Ti	458.4-464.2
F	686

De la misma manera que con el catalizador de Pt-F- TiO_2 , de acuerdo con la energía de unión de cada uno de los elementos constituyentes del catalizador, se puede identificar la forma en la que cada elemento está presente en el mismo, basándose específicamente en la energía de unión en la que se presenta el máximo de cada espectro.

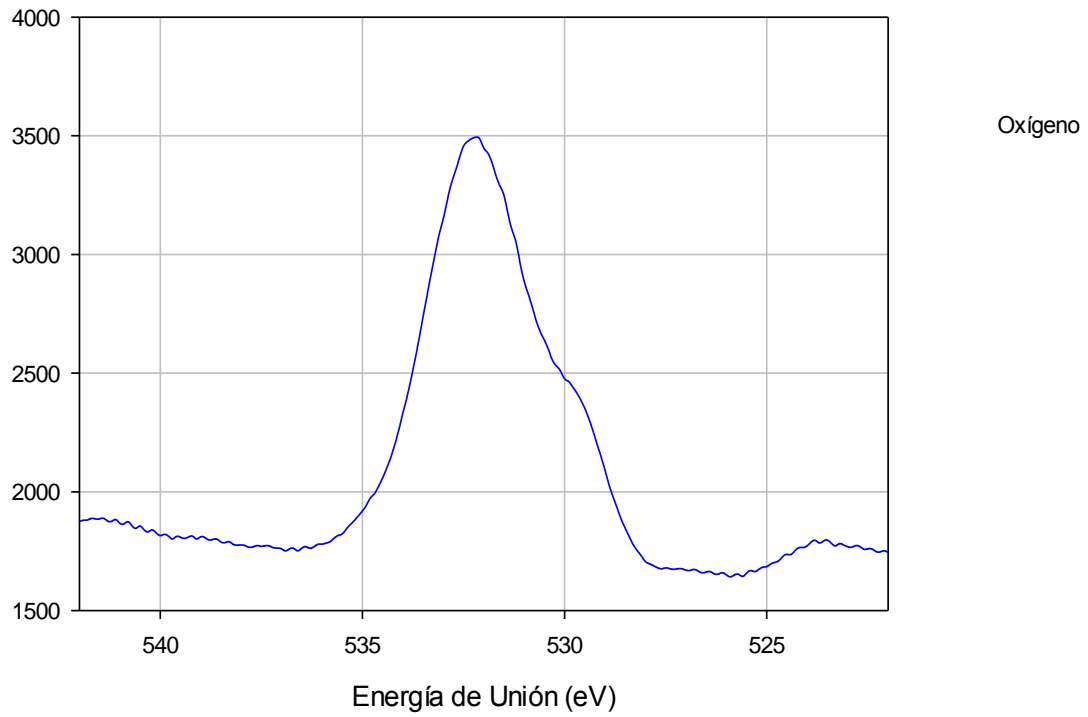


Figura A20. Espectro del Oxígeno obtenido por análisis XPS del catalizador de F- TiO_2 .

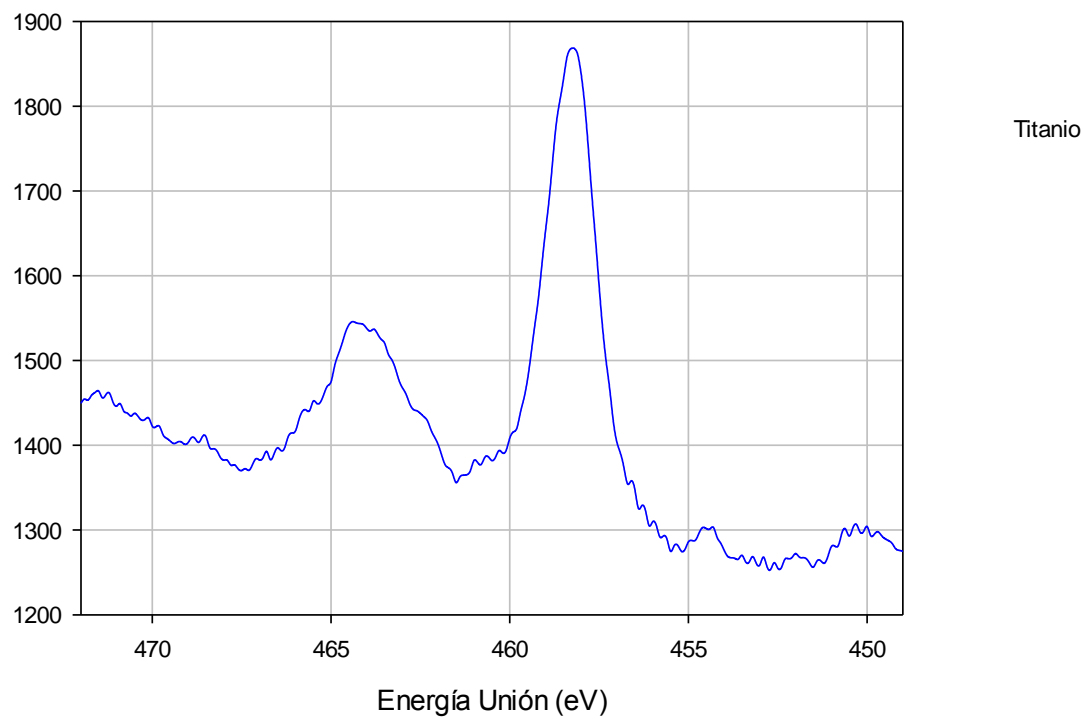


Figura A21. Espectro del Titanio obtenido por análisis XPS del catalizador de F- TiO_2 .

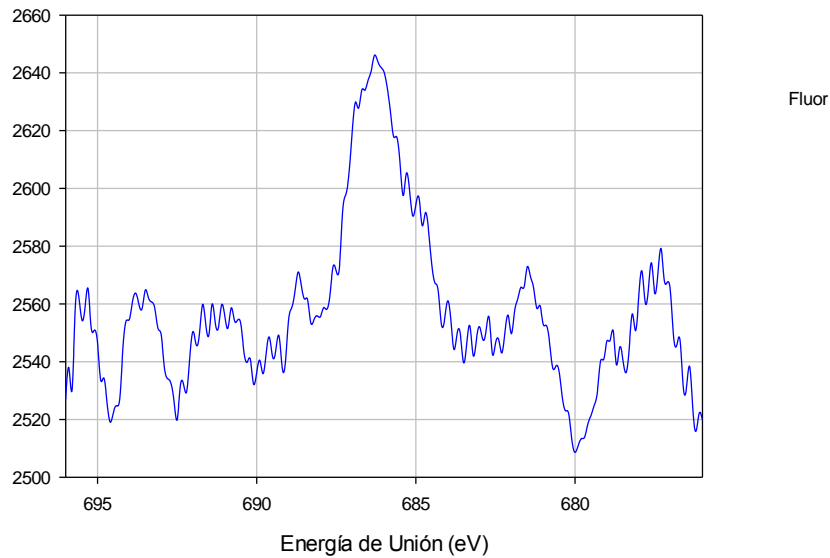


Figura A22. Espectro del Flúor obtenido por análisis XPS del catalizador de F- TiO_2 .

Los picos que muestran los espectros obtenidos por el análisis XPS del catalizador de F- TiO_2 coinciden con los obtenidos con el catalizador de Pt-F- TiO_2 por este mismo análisis y de igual forma se encuentra la presencia del flúor a una energía de unión igual 686 eV, que el titanio, a energías de unión 458.4 y 464.2 eV, se presenta en forma de TiO_2 , al igual que el oxígeno a una energía de unión de 531.2 eV (NIST, 2016)

A.3.1.2. ANÁLISIS DE MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)

A.3.1.2.1. Catalizador de Pt-F- TiO_2

En las figuras A23, A24 se muestran la imagen obtenida por el análisis de microscopía electrónica de barrido (SEM) hecho al catalizador de Pt-F- TiO_2 , con su respectivo espectrograma. En la Figura W, se puede observar que el catalizador se presenta en forma de cristales pseudoesféricos con presencia de algunos pequeños gránulos debidos posiblemente a la presencia de las partículas de Pt.

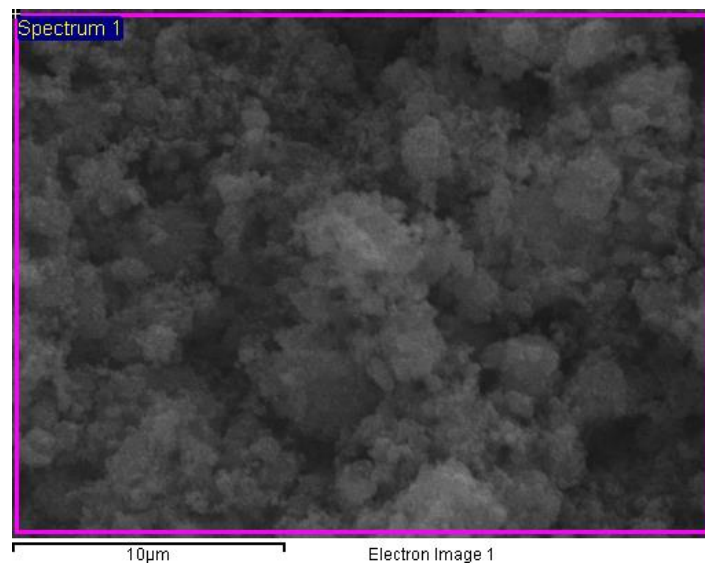


Figura A23. Microfotografía del catalizador de Pt-F- TiO_2 a 10 μm .



De acuerdo con el espectrograma mostrado en la Figura W1, se puede observar que la zona en la que se lleva a cabo el análisis se encuentra los elementos constituyentes del catalizador como son el Ti, O y Pt.

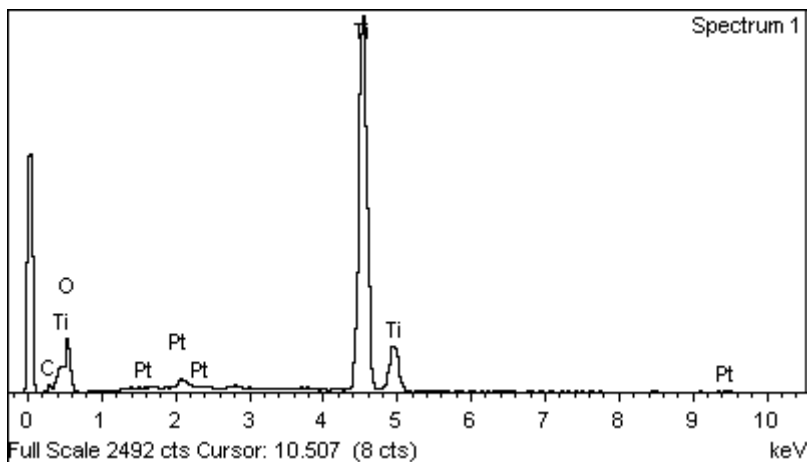


Figura A24. Espectrograma del catalizador de Pt-F- TiO_2 de la microfotografía a 10 μm .

Asimismo, se puede observar en la Figura A25 un acercamiento a la zona del catalizador analizada mediante SEM, en esta figura se puede observar de manera más clara el cristal pseudoesférico con los gránulos en su superficie.

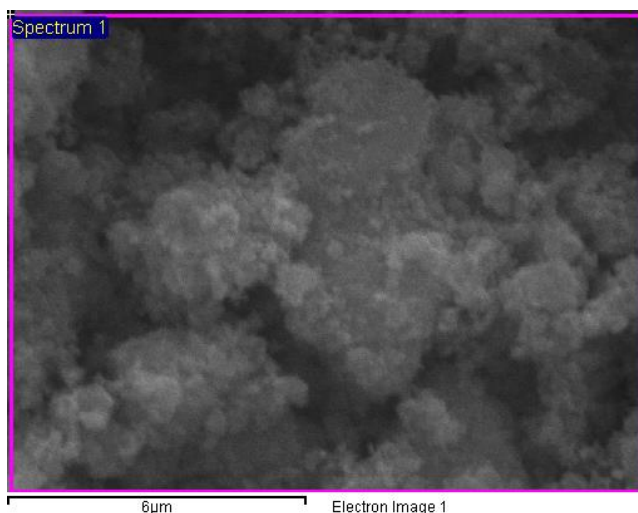


Figura A25. Microfotografía del catalizador de Pt-F- TiO_2 a 6 μm .

De la misma forma en la Figura A26 se observa el espectrograma correspondiente a este acercamiento, el cual muestra la presencia de Ti, Pt, y O. Por otra parte los resultados del análisis elemental realizado en esta zona del catalizador se muestran en la Tabla W.

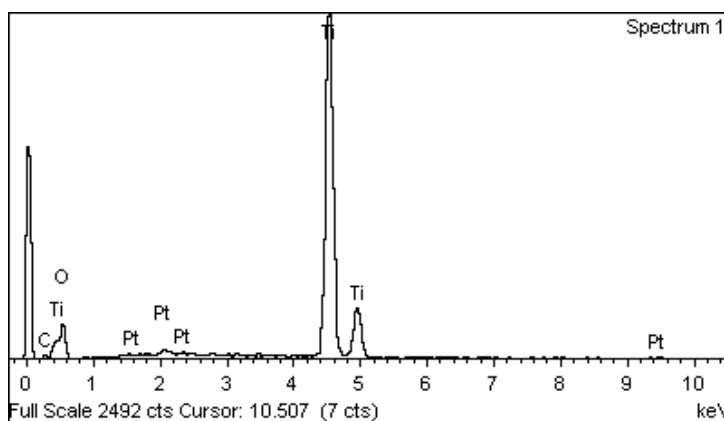


Figura A26. Espectrograma del catalizador de Pt-F- TiO_2 de la microfotografía a 6 μm .

Tabla A4. Resultados del análisis elemental de la microfotografía del catalizador de Pt-F- TiO_2 a 6 μm .

Elemento	% Peso	% Peso Atómico
C	2.85	5.88
O	42.65	66.2
Ti	53.66	27.81
Pt	0.84	0.11
Total	100	100

A.3.1.2.2. Catalizador de F- TiO_2

En las figuras A27, A28 se muestran la imagen obtenida por el análisis de microscopía electrónica de barrido (SEM) hecho al catalizador de Pt-F- TiO_2 , con su respectivo espectrograma. En la Figura W, se puede observar que el catalizador se presenta en forma de cristales pseudoesféricos aún más definidos que los observados en el catalizador de Pt-F- TiO_2 , lo cual se debe posiblemente a la ausencia de los gránulos que presenta este catalizador debido a la falta de las partículas de Pt.

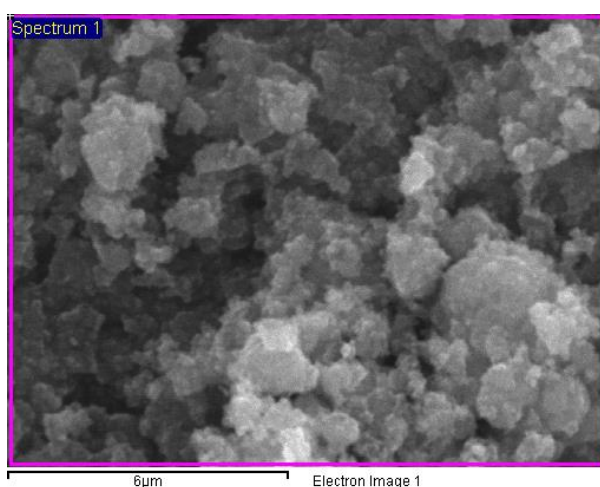


Figura A27. Microfotografía del catalizador de Pt-F- TiO_2 a 6 μm .

De acuerdo con el espectrograma mostrado en la Figura A28, se puede observar que la zona en la que se lleva a cabo el análisis se encuentra los elementos constituyentes del catalizador como



son el Ti, O y Pt. Asimismo en la Tabla Z se muestran los resultados del análisis elemental de esta zona del catalizador.

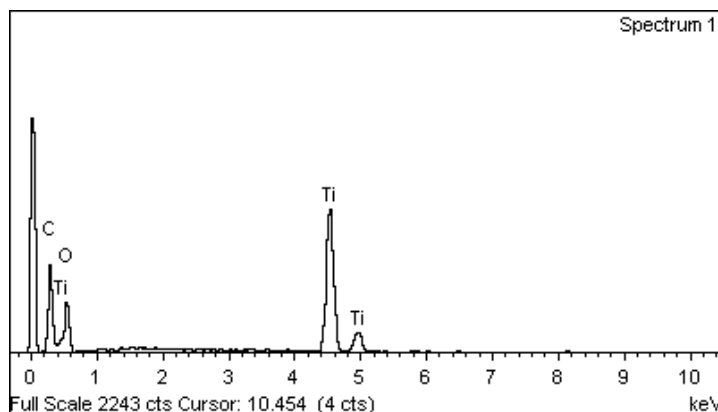


Figura A28. Espectrograma del catalizador de Pt-F- TiO_2 de la microfotografía a 6 μm .

Tabla A5. Resultados del análisis elemental de la microfotografía del catalizador de F- TiO_2 a 6 μm .

Elemento	% Peso	% Peso Atómico
C	34.32	46.97
O	44.57	45.79
Ti	21.11	7.24
Total	100	100

A.3.1.3. ANÁLISIS DE MICROSCOPIA ELECTRONICA DE TRANSMISIÓN (TEM)

A.3.1.3.1. Catalizador de Pt-F- TiO_2

En las Figuras A29, A30, A31 y A32 se muestran las microfotografías obtenidas por el análisis de microscopía electrónica de transmisión (TEM) a el catalizador de Pt-F- TiO_2 . En la Figura A29 se observa de manera clara que el catalizador está constituido por pequeños cristales bien definidos de TiO_2 , en cuya superficie se puede apreciar la presencia de flúor así como el depósito de forma homogénea de partículas de Pt.

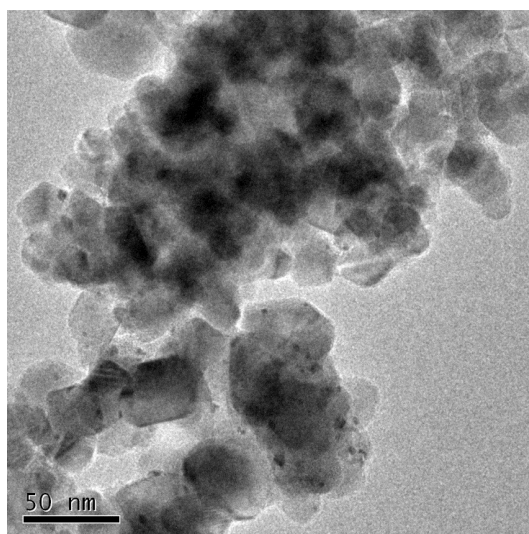


Figura A29. Microfotografía del catalizador de Pt-F- TiO_2



De la misma forma la Figura A30, muestra los cristales de TiO_2 en cuya superficie se encuentra el F y depósitos de partículas de Pt.

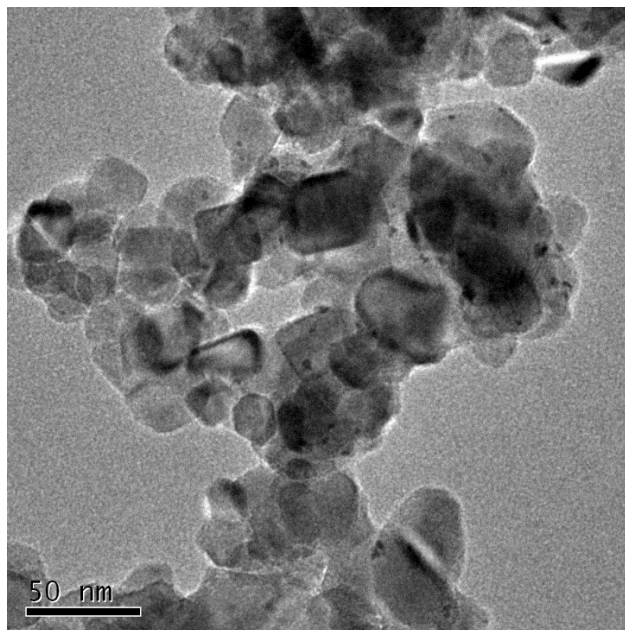


Figura A30. Microfotografía del catalizador de Pt-F- TiO_2

Por otra parte en la Figura A31, se observa un acercamiento a los cristales de TiO_2 en el que se puede apreciar que los depósitos de las partículas de Pt presentan un tamaño uniforme.

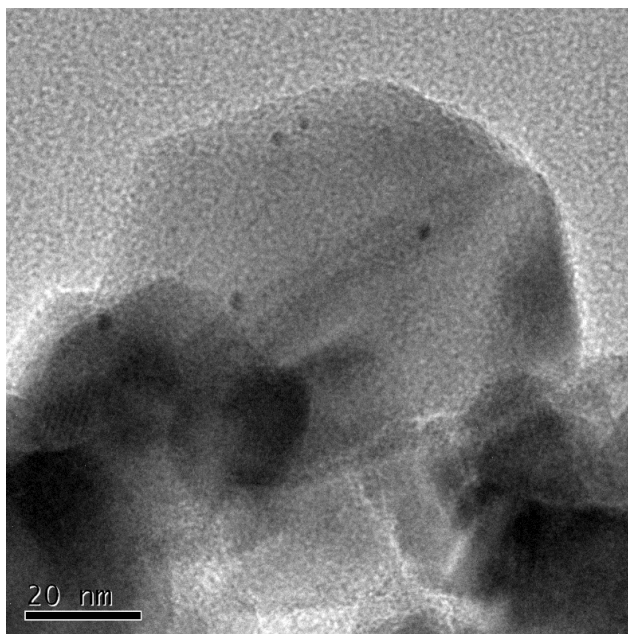


Figura A31. Microfotografía del catalizador de Pt-F- TiO_2

Asimismo en la Figura A32 se observa un acercamiento aun mayor sobre la superficie del TiO_2 . En esta microfotografía se puede apreciar que la superficie del cristal presenta un relieve uniforme, en el cual sobresale únicamente el depósito de la partícula de Pt.

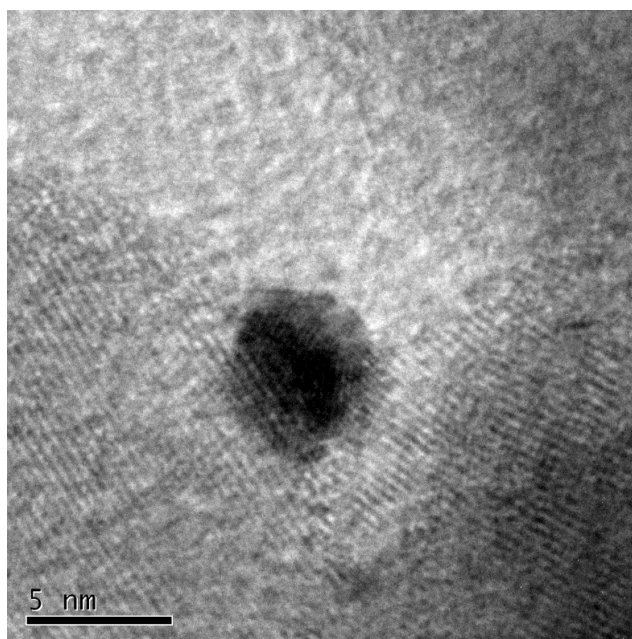


Figura A32. Microfotografía del catalizador de Pt-F-TiO₂

A.3.1.3.2. Catalizador de F-TiO₂

En las Figuras A33, A34 y A35 se muestran las microfotografías obtenidas por el análisis de microscopía electrónica de transmisión (TEM) hecho al catalizador de F-TiO₂. En la Figura A33 se muestra una microfotografía del catalizador de F-TiO₂, en la cual se observa de manera clara que el catalizador está constituido por pequeños cristales bien definidos de TiO₂, en los cuales se puede apreciar de manera clara la presencia de flúor en casi toda la superficie de los mismos.

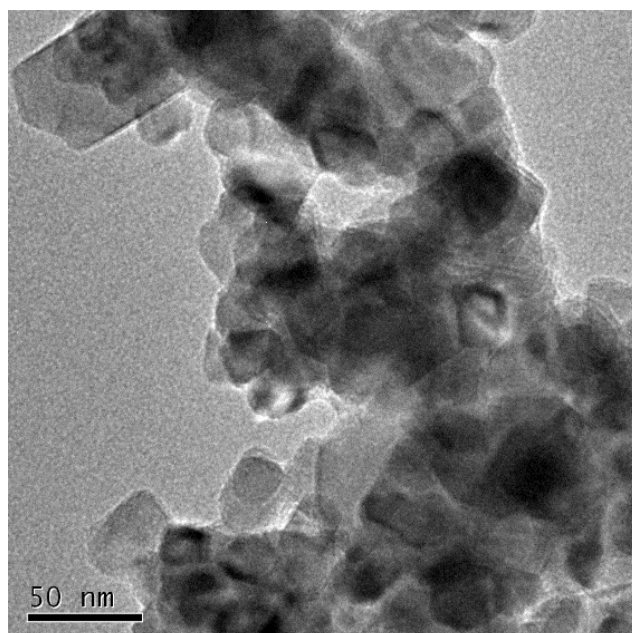


Figura A33. Microfotografía del catalizador de F-TiO₂



Asimismo, con un acercamiento a los cristales de TiO₂, se puede apreciar que tanto la superficie del cristal como el depósito de F en la misma presentan un relieve uniforme, esto se puede observar de manera clara en la Figura A34 y en la Figura A35.

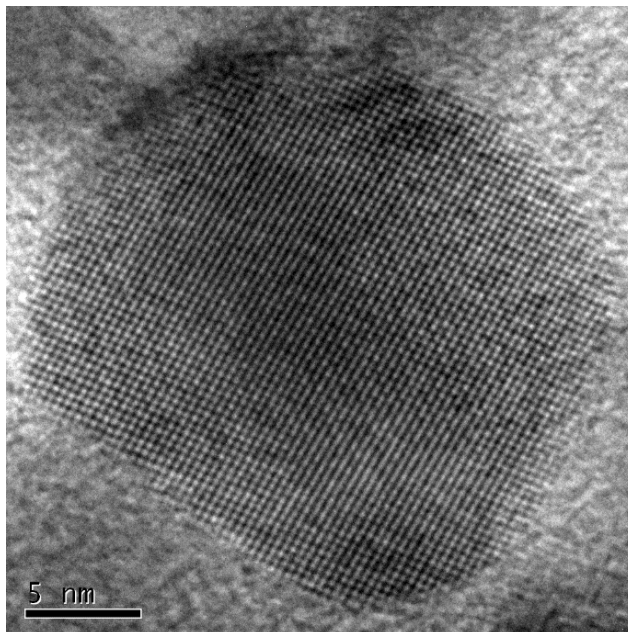


Figura A34. Microfotografía del catalizador de F-TiO₂

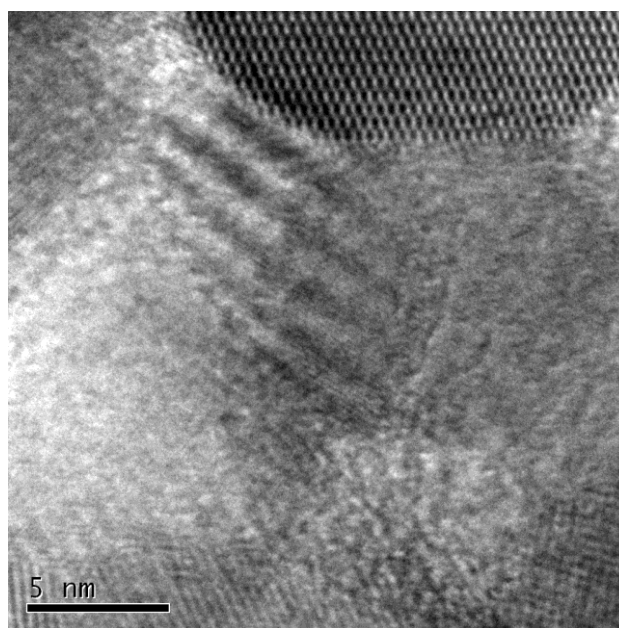


Figura A35. Microfotografía del catalizador de F-TiO₂



Al llevar a cabo un análisis más detallado de las micrografías obtenidas por el análisis TEM de cada uno de los catalizadores, tanto el catalizador de Pt-F- TiO_2 como el de F- TiO_2 presentaron similitudes en las distancias interplanares correspondientes a el TiO_2 que presenta cada catalizador.

En la Tabla A6 se muestra la medida de la distancia interplanar obtenida al analizar ambos catalizadores.

Tabla A6. Distancias interplanares obtenidas para ambos catalizadores.

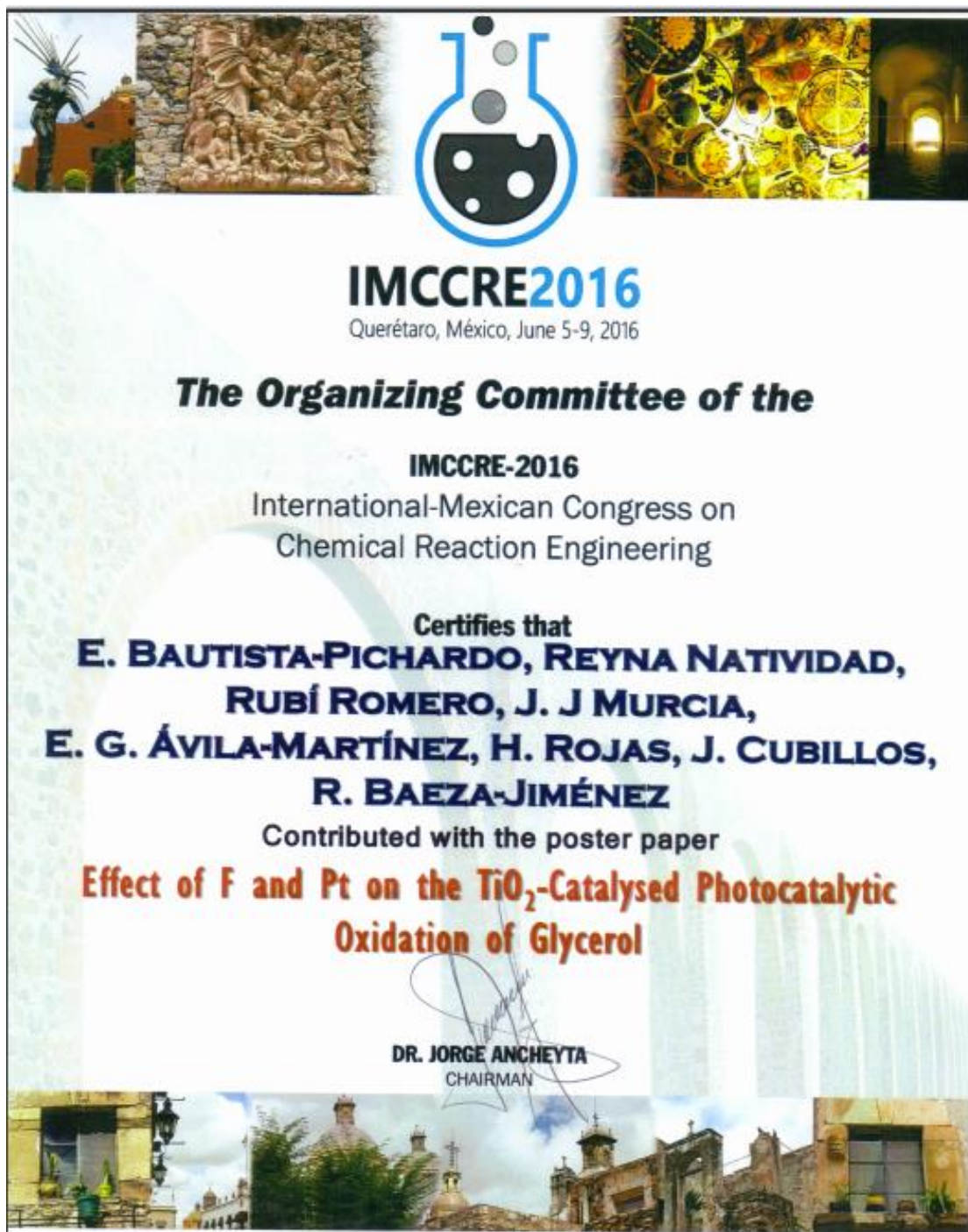
Catalizador	Distancia interplanar (Å)
Pt-F- TiO_2	0.1892
F- TiO_2	0.1662

Como se puede observar las distancias interplanares obtenidas para ambos catalizadores son corresponden a la distancia interplanar que presenta el TiO_2 en fase anatase, con valores de hkl igual a 2 0 0 y 2 1 1 para el Pt-F- TiO_2 y F- TiO_2 respectivamente, citados en la literatura⁸⁷.



Anexo 4

A.4.1. CONSTANCIA DEL TRABAJO EXPUESTO EN EL IMCCRE 2016





Referencias

1. Gholami, Z., Abdullah, A. Z. & Lee, K. T. Dealing with the surplus of glycerol production from biodiesel industry through catalytic upgrading to polyglycerols and other value-added products. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **39**, 327–341 (2014).
2. Bondioli, P. Overview from oil seeds to industrial products: Present and future oleochemistry. *J. Synth. Lubr.* **21**, 331–343 (2005).
3. Bagheri, S., Muhd, N. & Yehye, W. A. Catalytic conversion of biodiesel derived raw glycerol to value added products. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **41**, 113–127 (2015).
4. Herrmann, J. Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. *Catal. Today* **53**, 115–129 (1999).
5. Litter, M. I. Heterogeneous photocatalysis: Transition metal ions in photocatalytic systems. *Appl. Catal. B Environ.* **23**, 89–114 (1999).
6. Jedsukontorn, T., Meeyoo, V., Saito, N. & Hunsom, M. Route of glycerol conversion and product generation via TiO₂-induced photocatalytic oxidation in the presence of H₂O₂. *Chem. Eng. J.* **281**, 252–264 (2015).
7. Ardi, M. S., Aroua, M. K. & Hashim, N. A. Progress , prospect and challenges in glycerol purification process : A review. **42**, 1164–1173 (2015).
8. You, Y.-D. *et al.* Economic Cost Analysis of Biodiesel Production: Case in Soybean Oil†. *Energy & Fuels* **22**, 182–189 (2008).
9. Hunsom, M. & Autthanit, C. Adsorptive purification of crude glycerol by sewage sludge-derived activated carbon prepared by chemical activation with H₃PO₄, K₂CO₃ and KOH. *Chem. Eng. J.* **229**, 334–343 (2013).
10. Ott, L., Bicker, M. & Vogel, H. Catalytic dehydration of glycerol in sub- and supercritical water: a new chemical process for acrolein production. *Green Chem.* **8**, 214 (2006).
11. Ito, T., Nakashimada, Y., Senba, K., Matsui, T. & Nishio, N. Hydrogen and ethanol production from glycerol-containing wastes discharged after biodiesel manufacturing process. *J. Biosci. Bioeng.* **100**, 260–5 (2005).
12. Clomburg, J. M. & Gonzalez, R. Anaerobic fermentation of glycerol: a platform for renewable fuels and chemicals. *Trends Biotechnol.* **31**, 20–28 (2016).
13. Rahmat, N., Abdullah, A. Z. & Mohamed, A. R. Recent progress on innovative and potential technologies for glycerol transformation into fuel additives: A critical review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **14**, 987–1000 (2010).
14. Hu, S., Luo, X., Wan, C. & Li, Y. Characterization of Crude Glycerol from Biodiesel Plants. *J. Agric. Food Chem.* **60**, 5915–5921 (2012).



15. Quispe, C. A. G., Coronado, C. J. R. & Carvalho Jr., J. A. Glycerol: Production, consumption, prices, characterization and new trends in combustion. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **27**, 475–493 (2013).
16. Ziels, N. W. Recovery and purification of glycerol. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **33**, 556–565
17. Sdrula, N. A study using classical or membrane separation in the biodiesel process. *Desalination* **250**, 1070–1072 (2010).
18. Tianfeng, C., Huipeng, L., Hua, Z. & Kejian, L. Purification of Crude Glycerol from Waste Cooking Oil Based Biodiesel Production by Orthogonal Test Method. **15**, 48–53 (2013).
19. Clements, L. D. & Gerpen, J. Van. Biodiesel Production Technology.
20. Xiao, Y., Xiao, G. & Varma, A. A Universal Procedure for Crude Glycerol Purification from Different Feedstocks in Biodiesel Production: Experimental and Simulation Study. *Ind. Eng. Chem. Res.* **52**, 14291–14296 (2013).
21. Alves, M. J. *et al.* Biodiesel purification using micro and ultrafiltration membranes. *Renew. Energy* **58**, 15–20 (2013).
22. Noble, R. D. and P. A. T. *Principles of Chemical Separations with Environmental Applications*. (publisherNameCambridge University Press, 2004). at <<http://dx.doi.org/10.1017/CBO9780511616594>>
23. Yong, K. ., Yunus, W., Ooi, T. ., Dzulkefly, K. & Hazimah, a. . Refining of crude glycerine recovered from glycerol residue by simple vacuum distillation. *J. Oil Palm Res.* **13**, 2001 (2001).
24. Chongkhong, S., Tongurai, C. & Chetpattananondh, P. Continuous esterification for biodiesel production from palm fatty acid distillate using economical process. *Renew. Energy* **34**, 1059–1063 (2009).
25. Busby, G. W. & Grosvenor, D. E. The purification of glycerin by ion-exchange. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **29**, 318–320
26. Manosak, R., Limpattayanate, S. & Hunsom, M. Sequential-refining of crude glycerol derived from waste used-oil methyl ester plant via a combined process of chemical and adsorption. *Fuel Process. Technol.* **92**, 92–99 (2011).
27. Kostecka, M., Kowalska, D., Kozłowska, M. & Kowalski, B. Properties and Oxidative Stabilities of Enzymatically Interesterified Chicken Fat and Sunflower Oil Blend. **900**, 893–900 (2013).
28. Carretin, S. *et al.* Oxidation of glycerol using supported Pt, Pd and Au catalysts. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **5**, 1329–1336 (2003).
29. Rodrigues, E. G., Pereira, M. F. R., Chen, X., Delgado, J. J. & Órfão, J. J. M. Selective Oxidation of Glycerol over Platinum-Based Catalysts Supported on Carbon Nanotubes. *Ind. Eng. Chem. Res.* **52**, 17390–17398 (2013).



30. LIANG, D. *et al.* Glycerol Oxidation with Oxygen over Bimetallic Pt-Bi Catalysts under Atmospheric Pressure. *Chinese J. Catal.* **32**, 1831–1837 (2011).
31. Hu, W., Lowry, B. & Varma, A. Kinetic study of glycerol oxidation network over Pt–Bi/C catalyst. *Appl. Catal. B Environ.* **106**, 123–132 (2011).
32. Roucoux, A., Schulz, J. & Patin, H. Reduced Transition Metal Colloids: A Novel Family of Reusable Catalysts? *Chem. Rev.* **102**, 3757–3778 (2002).
33. Lakshmanan, P. *et al.* Facile synthesis of CeO₂-supported gold nanoparticle catalysts for selective oxidation of glycerol into lactic acid. *Appl. Catal. A Gen.* **468**, 260–268 (2013).
34. Gomes, J. F., Gasparotto, L. H. S. & Tremiliosi-Filho, G. Glycerol electro-oxidation over glassy-carbon-supported Au nanoparticles: direct influence of the carbon support on the electrode catalytic activity. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15**, 10339–49 (2013).
35. Miranda, B. C. *et al.* Conversion of glycerol over 10%Ni/ γ -Al₂O₃ catalyst. *Appl. Catal. B Environ.* **147**, 464–480 (2014).
36. Montes, V. *et al.* Synthesis of different ZnO-supported metal systems through microemulsion technique and application to catalytic transformation of glycerol to acetol and 1,2-propanediol. *Catal. Today* **223**, 129–137 (2014).
37. Dalla Costa, B. O., Peralta, M. A. & Querini, C. A. Gas phase dehydration of glycerol over, lanthanum-modified beta-zeolite. *Appl. Catal. A Gen.* **472**, 53–63 (2014).
38. Haider, M. H. *et al.* The effect of grafting zirconia and ceria onto alumina as a support for silicotungstic acid for the catalytic dehydration of glycerol to acrolein. *Chemistry* **20**, 1743–52 (2014).
39. Stošić, D. *et al.* Examination of acid–base properties of solid catalysts for gas phase dehydration of glycerol: FTIR and adsorption microcalorimetry studies. *Catal. Today* **226**, 167–175 (2014).
40. Lin, X. *et al.* A combined experimental and computational study of the catalytic dehydration of glycerol on microporous zeolites: an investigation of the reaction mechanism and acrolein selectivity. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15**, 20120–33 (2013).
41. Carriço, C. S. *et al.* Efficiency of zeolite MCM-22 with different SiO₂/Al₂O₃ molar ratios in gas phase glycerol dehydration to acrolein. *Microporous Mesoporous Mater.* **181**, 74–82 (2013).
42. Pestana, C. F. M., Guerra, A. C. O., Ferreira, G. B., Turci, C. C. & Mota, C. J. a. Oxidative dehydration of glycerol to acrylic acid over vanadium-impregnated zeolite Beta. *J. Braz. Chem. Soc.* **24**, 100–105 (2013).
43. Gu, Y., Cui, N., Yu, Q., Li, C. & Cui, Q. Study on the influence of channel structure properties in the dehydration of glycerol to acrolein over H-zeolite catalysts. *Appl. Catal. A Gen.* **429-430**, 9–16 (2012).



44. Maglinao, R. L. & He, B. B. Catalytic Thermochemical Conversion of Glycerol to Simple and Polyhydric Alcohols Using Raney Nickel Catalyst. *Ind. Eng. Chem. Res.* **50**, 6028–6033 (2011).
45. Beneke, K. & Lagaly, G. Intercalation into niobium oxide phosphate hydrate ($NbOPO_4 \cdot 3H_2O$) and comparison with vanadyl phosphate hydrate ($VOPO_4 \cdot 2H_2O$). *Inorg. Chem.* **22**, 1503–1507 (1983).
46. De Canck, E., Dosuna-Rodríguez, I., Gaigneaux, E. & Van Der Voort, P. Periodic Mesoporous Organosilica Functionalized with Sulfonic Acid Groups as Acid Catalyst for Glycerol Acetylation. *Materials (Basel)*. **6**, 3556–3570 (2013).
47. Gonçalves, V. L. C., Pinto, B. P., Silva, J. C. & Mota, C. J. A. Acetylation of glycerol catalyzed by different solid acids. *Catal. Today* **133–135**, 673–677 (2008).
48. Zhou, L., Nguyen, T.-H. & Adesina, A. A. The acetylation of glycerol over amberlyst-15: Kinetic and product distribution. *Fuel Process. Technol.* **104**, 310–318 (2012).
49. Bancquart, S., Vanhove, C., Pouilloux, Y. & Barrault, J. Glycerol transesterification with methyl stearate over solid basic catalysts. *Appl. Catal. A Gen.* **218**, 1–11 (2001).
50. Prabhavathi Devi, B. L. A., Vijai Kumar Reddy, T., Vijaya Lakshmi, K. & Prasad, R. B. N. A green recyclable $SO(3)H$ -carbon catalyst derived from glycerol for the production of biodiesel from FFA-containing karanja (*Pongamia glabra*) oil in a single step. *Bioresour. Technol.* **153**, 370–3 (2014).
51. Wang, X., Qian, H., Kang, K. & Xiang, W. Open Access A low-complexity maximum likelihood decoder for tail-biting trellis. 1–11 (2013).
52. Fukumura, T. *et al.* Catalytic Synthesis of Glycerol Monoacetate Using a Continuous Expanded Bed Column Reactor Packed with Cation-Exchange Resin. *Ind. Eng. Chem. Res.* **48**, 1816–1823 (2009).
53. Franchini, C. A., Aranzuez, W., Duarte de Farias, A. M., Pecchi, G. & Fraga, M. A. Ce-substituted $LaNiO_3$ mixed oxides as catalyst precursors for glycerol steam reforming. *Appl. Catal. B Environ.* **147**, 193–202 (2014).
54. Chaminand, J. *et al.* Glycerol hydrogenolysis on heterogeneous catalysts. *Green Chem.* **6**, 359 (2004).
55. González, M. D. *et al.* Effect of hierarchical porosity and fluorination on the catalytic properties of zeolite beta for glycerol etherification. *Appl. Catal. A Gen.* **473**, 75–82 (2014).
56. Pariente, S., Tanchoux, N. & Fajula, F. Etherification of glycerol with ethanol over solid acid catalysts. *Green Chem.* **11**, 1256 (2009).
57. Chakrabarti, A. & Sharma, M. M. Cationic ion exchange resins as catalyst. *React. Polym.* **20**, 1–45 (1993).



58. Golinska, H. *et al.* Designing new V–Sb–O based catalysts on mesoporous supports for nitriles production. *Appl. Catal. A Gen.* **380**, 95–104 (2010).
59. Guerrero-Pérez, M. O. & Bañares, M. A. Metrics of acrylonitrile: From biomass vs. petrochemical route. *Catal. Today* **239**, 25–30 (2015).
60. Liebig, C. *et al.* Glycerol conversion to acrylonitrile by consecutive dehydration over WO_3/TiO_2 and ammoxidation over Sb-(Fe,V)-O. *Appl. Catal. B Environ.* **132-133**, 170–182 (2013).
61. Mikolajska, E. *et al.* Alumina support-stabilized nanoscaled vanadium–phosphorous mixed oxides as new catalysts for propane ammoxidation. *Appl. Catal. A Gen.* **404**, 93–102 (2011).
62. Rojas, E., Calatayud, M., Bañares, M. A. & Guerrero-Pérez, M. O. Theoretical and Experimental Study of Light Hydrocarbon Ammoxidation and Oxidative Dehydrogenation on (110)-VSbO₄ Surfaces. *J. Phys. Chem. C* **116**, 9132–9141 (2012).
63. Sudarsanam, P., Malleshram, B., Prasad, A. N., Reddy, P. S. & Reddy, B. M. Synthesis of bio-additive fuels from acetalization of glycerol with benzaldehyde over molybdenum promoted green solid acid catalysts. *Fuel Process. Technol.* **106**, 539–545 (2013).
64. Umbarkar, S. B. *et al.* Acetalization of glycerol using mesoporous $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ solid acid catalyst. *J. Mol. Catal. A Chem.* **310**, 150–158 (2009).
65. Dou, B., Song, Y., Wang, C., Chen, H. & Xu, Y. Hydrogen production from catalytic steam reforming of biodiesel byproduct glycerol: Issues and challenges. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **30**, 950–960 (2014).
66. Bühler, W., Dinjus, E., Ederer, H. J., Kruse, A. & Mas, C. Ionic reactions and pyrolysis of glycerol as competing reaction pathways in near- and supercritical water. *J. Supercrit. Fluids* **22**, 37–53 (2002).
67. Watanabe, M. *et al.* Catalytic effects of NaOH and ZrO₂ for partial oxidative gasification of n-hexadecane and lignin in supercritical water☆. *Fuel* **82**, 545–552 (2003).
68. Sánchez, E. A., D'Angelo, M. A. & Comelli, R. A. Hydrogen production from glycerol on Ni/Al₂O₃ catalyst. *Int. J. Hydrogen Energy* **35**, 5902–5907 (2010).
69. Liu, B. & Greeley, J. Decomposition Pathways of Glycerol via C–H, O–H, and C–C Bond Scission on Pt(111): A Density Functional Theory Study. *J. Phys. Chem. C* **115**, 19702–19709 (2011).
70. Manfro, R. L., Ribeiro, N. F. P. & Souza, M. M. V. M. Production of hydrogen from steam reforming of glycerol using nickel catalysts supported on Al₂O₃, CeO₂ and ZrO₂. *Catal. Sustain. Energy* **1**, 60–70 (2013).
71. Wu, Z., Mao, Y., Wang, X. & Zhang, M. Preparation of a Cu–Ru/carbon nanotube catalyst for hydrogenolysis of glycerol to 1,2-propanediol via hydrogen spillover. *Green Chem.* **13**, 1311 (2011).



72. Furikado, I. *et al.* Catalytic performance of Rh/SiO₂ in glycerol reaction under hydrogen. *Green Chem.* **9**, 582 (2007).
73. Dasari, M. A., Kiatsimkul, P.-P., Sutterlin, W. R. & Suppes, G. J. Low-pressure hydrogenolysis of glycerol to propylene glycol. *Appl. Catal. A Gen.* **281**, 225–231 (2005).
74. Chaminand, J., Djakovitch, L., Gallezot, P. & Marion, P. Glycerol hydrogenolysis on heterogeneous catalysts. 359–361 (2004).
75. Liang, C., Ma, Z., Ding, L. & Qiu, J. Template Preparation of Highly Active and Selective Cu–Cr Catalysts with High Surface Area for Glycerol Hydrogenolysis. *Catal. Letters* **130**, 169–176 (2009).
76. Wang, S. & Liu, H. Selective hydrogenolysis of glycerol to propylene glycol on Cu–ZnO catalysts. *Catal. Letters* **117**, 62–67 (2007).
77. Demirel-Gülen, S., Lucas, M. & Claus, P. Liquid phase oxidation of glycerol over carbon supported gold catalysts. *Catal. Today* **102-103**, 166–172 (2005).
78. Sang, H. X., Wang, X. T., Fan, C. C. & Wang, F. Enhanced photocatalytic H₂ production from glycerol solution over ZnO/ZnS core/shell nanorods prepared by a low temperature route. *Int. J. Hydrogen Energy* **37**, 1348–1355 (2012).
79. Tseng, D.-H., Juang, L.-C. & Huang, H.-H. Effect of Oxygen and Hydrogen Peroxide on the Photocatalytic Degradation of Monochlorobenzene in Aqueous Suspension. *Int. J. Photoenergy* **2012**, 1–9 (2012).
80. Panagiotopoulou, P., Karamerou, E. E. & Kondarides, D. I. Kinetics and mechanism of glycerol photo-oxidation and photo-reforming reactions in aqueous TiO₂ and Pt/TiO₂ suspensions. *Catal. Today* **209**, 91–98 (2013).
81. Minero, C., Bedini, A. & Maurino, V. Glycerol as a probe molecule to uncover oxidation mechanism in photocatalysis. *Appl. Catal. B Environ.* **128**, 135–143 (2012).
82. Kondamudi, N., Misra, M., Banerjee, S., Mohapatra, S. & Mohapatra, S. Simultaneous production of glyceric acid and hydrogen from the photooxidation of crude glycerol using TiSi₂. *Appl. Catal. B Environ.* **126**, 180–185 (2012).
83. Sadanandam, G., Lalitha, K. & Durga, V. Cobalt doped TiO₂: A stable and efficient photocatalyst for continuous hydrogen production from glycerol : Water mixtures under solar light irradiation. *Int. J. Hydrogen Energy* **38**, 9655–9664 (2013).
84. Linsebigler, A. L. *et al.* Photocatalysis on TiO₂ Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results. *Chem. Rev.* **95**, 735–758 (1995).
85. Kisch, H. On the problem of comparing rates or apparent quantum yields in heterogeneous photocatalysis. *Angew. Chemie, Int. Ed.* **49**, 9588–9589 (2010).
86. Chzhu, D. P. *et al.* Effect of thermal activation of supported catalysts Pt/MeO_x, where MO_x = Al₂O₃, La₂O₃, and ZrO₂, for complete oxidation. *Kinet. Catal.* **43**, 379–383 (2002).



87. Standard X-ray Diffraction Powder Patterns. (1969).