

UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA

FACULTAD DE CIENCIAS

ESCUELA DE QUÍMICA



TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

**PRODUCCIÓN FOTOCATALÍTICA DE HIDRÓGENO EMPLEANDO
ÓXIDO DE TITANIO MODIFICADO.**

Trabajo Especial de Grado
presentado ante la Ilustre
Universidad Central de Venezuela,
por la Br. Jessica Pérez Amórtegui,
para optar al título de Licenciada en
Química

Caracas, Junio de 2016.

UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA

FACULTAD DE CIENCIAS

ESCUELA DE QUÍMICA



TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

**PRODUCCIÓN FOTOCATALÍTICA DE HIDRÓGENO EMPLEANDO
ÓXIDO DE TITANIO MODIFICADO.**

Trabajo Especial de Grado
presentado ante la Ilustre
Universidad Central de Venezuela,
por la Br. Jessica Pérez Amórtegui,
para optar al título de Licenciada en
Química

Caracas, Junio de 2016.

Yo, Dr. Paulino Betancourt, Investigador del Laboratorio de Tratamiento Catalítico de Efluentes de la Escuela de Química de la Universidad Central de Venezuela y Profesor Doménico Venuti Investigador del Centro de Equilibrios en Solución de la Escuela de Química de la Universidad Central de Venezuela.

Certificamos que, el presente Trabajo Especial de Grado, titulado:

PRODUCCIÓN FOTOCATALÍTICA DE HIDRÓGENO EMPLEANDO ÓXIDO DE TITANIO MODIFICADO.

Que presenta la Br. Jessica Pérez Amórtegui, para aspirar al título de Licenciada en Química, se está realizando en el Laboratorio de tratamiento catalítico de efluentes, de la Escuela de Química de la Universidad Central de Venezuela, bajo nuestra dirección, durante los años 2015 - 2016 con esta fecha autorizamos su presentación.

Caracas, Junio de 2016

Prof. Paulino Betancourt

(Tutor)

Prof. Doménico Venuti

(Co-tutor)

Los abajo firmantes asignados por la Universidad Central de Venezuela, como integrantes del jurado examinador del Trabajo Especial de Grado titulado: "PRODUCCIÓN FOTOCATALÍTICA DE HIDRÓGENO EMPLEANDO ÓXIDO DE TITANIO MODIFICADO". Presentado por la Br. Jessica Pérez Amórtegui, certificamos que este trabajo cumple con los requisitos exigidos por nuestra Magna Casa de Estudios para optar por el título de Licenciada en Química.

Prof. Paulino Betancourt

(Tutor)

Prof. Doménico Venuti

(Tutor)

Profa. Marisol Ortega

(Jurado)

Dr. Joaquín L. Brito

(Jurado)

Dedicado con Especial Cariño y Agradecimiento.

A Dios.

A mis padres Oscar y Ana.

A mis hermanos, amigos y familiares.

AGRADECIMIENTOS

A Dios, por siempre guiar mi camino y darme la fortaleza física y espiritual necesaria para no decaer a pesar de las adversidades presentadas durante este gran esfuerzo y dedicación que comprendió mi carrera universitaria.

A mis padres, los cuales son seres excepcionales, **Oscar Pérez Jiménez** y **Ana Amórtegui de Pérez**, no me alcanzara la vida para darles las gracias por darme todo lo que tengo y todo lo que soy, ustedes son mi orgullo y modelo a seguir. Sembraron en mí, principios de respeto, honestidad, lealtad familiar, compromiso y responsabilidad. Me brindan su cariño incondicional, me orientan, ayudan, dan mucho ánimo y palabras sabias en los momentos indicados. Me enseñaron que con constancia y disciplina todas mis metas pueden ser logradas, y más allá de eso, que los actos cotidianos desinteresados y correctos son los que me definen como una persona íntegra. Agradezco a mis hermanos por brindarme también su cariño y apoyo incondicional, en las buenas y en las malas siempre salimos adelante juntos como familia. **Los Amo!!!**

A la Universidad Central de Venezuela, por ser mi segunda casa, un lugar de formación y capacitación tanto personal como estudiantil; es y seguirá siendo por siempre:

“La Casa que Vence las Sombras”

A mis tutores de tesis, Keyla Fuentes, Paulino Betancourt y Doménico Venuti infinitas gracias por brindarme la oportunidad de desarrollar este proyecto, por su excepcional aporte de conocimientos, orientación y experiencia. Ustedes me enseñaron a confiar en mis conocimientos y ponerlos en práctica de la mejor manera. Además agradezco a todo el equipo del laboratorio: Jorge Peñuela, Gloria Escalona, Susana Pinto, a mi compañera Yashira Torrealba, quienes me permitieron ser partícipes del grupo de trabajo aportando su conocimiento, ayuda y calidez humana tanto dentro como fuera del laboratorio.

A todos los Profesores y Profesoras que a lo largo de la carrera contribuyeron aportando sus conocimientos en mi formación y aprendizaje tanto estudiantil como personal.

A mi compañero de vida Mauricio Vargas, gracias por aceptarme con todas mis virtudes y defectos, por entenderme, apoyarme, guiarme y hasta cuidar mejor de mí. Tú siempre estas a mi lado, en todas mis locuras, batallas y proezas; gracias por estar presente cada vez que te necesito y ayudarme a alcanzar mis metas.

A mis compañeros de la universidad, Anthony Guillen, Ricardo Higuera, Yoselin Contreras, Jennifer Rosales, Janetsi Caro, Valeria Saya y tantas otras personas maravillosas que este momento se me escapan, gracias por ser parte de mi aprendizaje y experiencias vividas.

A los que estuvieron presentes desde el curso introductorio de la carrera y los cuales más allá de lo académico me brindaron una amistad muy peculiar les doy las gracias. Te agradezco a ti Jairo Chávez por enseñarme a ser una persona competitiva con grandes aspiraciones, buscando siempre caminos más atrevidos y soluciones muy ocurrentes, a ti Vanessa Fernández por ser ejemplo a seguir con tu disciplina, confianza y alegría en todo momento, a ti José Colmenares por ser nuestro profesor particular de orgánica, nunca olvidare tu forma tan única de reírte, a ti Abraham Blanco por ser “mi misma media naranja”, tú me diste fuerzas y animo cada vez que lo necesite, nunca dejaste que me rindiera y me enseñaste que con la ayuda de dios todos tenemos una segunda oportunidad y a ti Jessica Goncalves por enseñarme y demostrarme lo que es una amistad desinteresada y porque más que una amiga eres hermana para mí, te quiero y adoro demasiado “Palito de mi corazón”.

RESUMEN

En el presente trabajo especial de grado se estudió la producción de hidrógeno por medio de la fotocatalisis heterogénea, dado que este tipo de tecnología permite, a partir de un recurso renovable como es el agua, obtener un tipo de energía con gran potencial. Para cumplir con el objetivo planteado, se diseñó un reactor fotocatalítico a escala laboratorio, estableciendo los parámetros operacionales óptimos para la producción de hidrógeno, entre ellos, flujo de gas de arrastre (argón), tiempo de reacción y masa de catalizador. A su vez, se estudió el efecto de los reactivos de sacrificio (Etanol y sales de $\text{Fe}^{+2}/\text{Fe}^{+3}$). Una vez encontrado los parámetros operacionales óptimos, se evaluaron distintos sólidos basados en TiO_2 modificado (TiO_2 dopado: Fe/TiO_2 , R/TiO_2 , MM/TiO_2 , TiO_2 soportado: $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, $\text{TiO}_2\text{-C}$ y un sólido tipo perovskita: SrTiO_3).

Se determinó que para el reactor fotocatalítico instalado, el mayor rendimiento y reproducibilidad se obtuvieron con un flujo de argón de $7\text{cm}^3/\text{min}$, un tiempo de reacción de 180 minutos y una masa de catalizador de $1,5\text{g/L}$. Con el estudio del efecto de los reactivos de sacrificio se evidenció que el etanol como agente dador de electrones, genera una mayor producción de hidrógeno que al utilizar la mezcla de sales de hierro, debido a que el etanol no solo contribuye a reducir la recombinación de los pares de electrones hueco de manera más eficiente sino que también este puede mineralizarse, consumiendo oxígeno, y en consecuencia contribuir a la producción de hidrógeno. Al evaluar la capacidad de los distintos sólidos basados en TiO_2 modificado, se encontró que la mayor eficiencia fotocatalítica, la presenta el sólido tipo perovskita: SrTiO_3 . Alcanzándose la cantidad de $1824\ \mu\text{mol/g}$ de H_2 en 180 minutos de reacción, justificado por su estructura "pilareada", en la que la cantidad de sitios disponibles para que ocurra la evolución de gases es superior, como resultado de los espacios intercapa.

Palabras Claves: Parámetros Operacionales, Reactor, TiO_2 , Agentes de Sacrificio, TiO_2 modificado, Sólidos Fotónicos, Fotocatálisis, Producción de Hidrógeno.

ÍNDICE GENERAL

1	INTRODUCCIÓN.....	1
2	REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA	3
2.1	Hidrógeno.	3
2.1.1	Utilización de Hidrógeno.....	4
2.1.2	Almacenamiento del Hidrógeno.....	5
2.2	Métodos Convencionales de Producción de Hidrógeno.	5
2.3	Fotocatálisis Heterogénea.....	9
2.3.1	Producción de Hidrógeno por Descomposición Fotocatalítica del Agua.....	10
2.3.2	Mecanismo de la Descomposición Fotocatalítica del Agua.....	11
2.3.3	Parámetros que Influyen en el Proceso.....	13
	pH del Medio	14
	Temperatura del Medio.	14
	Longitud de Onda e Intensidad de Radiación.....	14
	Naturaleza y Concentración del Catalizador	15
	Aditivos.....	16
	Diseño del Reactor Fotocatalítico.....	18
2.4	Ventajas y Desventajas de la Fotocatálisis Heterogénea.....	19
2.5	Fotocatalizadores.....	20
2.6	Dióxido de Titanio	22
2.6.2	Modificación del TiO ₂	25
3	ANTECEDENTES	27
4	OBJETIVOS	30
4.1	Objetivo General.....	30
4.2	Objetivos Específicos	30
5	METODOLOGIA EXPERIMENTAL.....	31
5.1	Reactor fotocatalítico.....	31
5.2.	Reacciones Fotocatalíticas	33

5.3. Cuantificación.....	33
5.4. Determinación de los Parámetros Operacionales.....	35
6 DISCUSIÓN DE RESULTADOS	37
6.1 Determinación de los Parámetros Operacionales.....	37
6.2 Efecto de agentes de sacrificio en la producción de hidrógeno.....	43
6.2.1 Etanol	44
6.2.2 Mezcla de sales de hierro Fe ⁺² /Fe ⁺³	47
6.3 Pruebas Fotocatalíticas con diferentes TiO ₂ modificados.	50
7 CONCLUSIONES.....	56
8 RECOMENDACIONES	58
9 REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS	59
10 APÉNDICE	65

INDICE DE FIGURAS

Figura 1. Fuentes de energía y métodos de obtención de Hidrógeno	6
Figura 2. Fuentes actuales para la producción de H ₂	8
Figura 3. Sistema fotoelectroquímico de producción de hidrógeno.	10
Figura 4. Mecanismo de la reacción de descomposición fotocatalítica del agua.....	11
Figura 5. Tipos de Fotocatálisis. A) Fotorreacción catalizada, excitación inicial del adsorbato. B) Fotorreacción sensibilizada, excitación inicial del sólido.....	13
Figura 6. Representación esquemática durante una reacción fotoquímica de TiO ₂ en presencia de un reactivo de sacrificio (C _x H _y O _z).....	16
Figura 7. Transmitancia de distintos materiales potencialmente válidos como foto-reactores.	19
Figura 8. Estructura de Bandas y Posición de la Energía de Fermi (E _f) en Materiales Semiconductores.....	21
Figura 9. Configuración de las Fases Cristalinas de TiO ₂ : a) Anatasa; b) Rutilo y c) Brookita	23
Figura 10. Esquema general de la instalación experimental.	32
Figura 11. Fotografía del Reactor con lámpara de luz UV empleado para las Reacciones fotocatalíticas a escala de laboratorio.....	32
Figura 12. Producción de hidrógeno y oxígeno en función del tiempo, empleando los siguientes parámetros: 1,5g/L de TiO₂ puro en 300 ml de H₂O , 240min de reacción y flujo de Ar de 7cm ³ /min.	38
Figura 13. Variación de Flujo de Argón. Producción de hidrógeno y oxígeno en función del tiempo, empleando los siguientes parámetros: 1,5g/L de TiO ₂ puro en 230 ml de H ₂ O, 70mL de EtOH, 180 min de reacción y 5 cm ³ /min de Ar.....	40
Figura 14. Variación de Flujo de Argón. Producción de hidrógeno y oxígeno en función del tiempo, empleando los siguientes parámetros: 1,5g/L de TiO ₂ puro en 230 ml de H ₂ O, 70mL de EtOH, 180 min de reacción y 7 cm ³ /min de Ar.....	40

- Figura 15. Variación de Flujo de Argón.** Producción de hidrógeno y oxígeno en función del tiempo, empleando los siguientes parámetros: 1,5g/L de TiO₂ puro en 230 ml de H₂O, 70mL de EtOH, 180 min de reacción y 10 cm³/min de Ar.....40
- Figura 16. Grafica comparativa** de la Producción de Hidrógeno en función del tiempo, **variando el flujo del gas de arrastre.** Se emplearon los siguientes parámetros: 1,5g/L de TiO₂ puro en 230 ml de H₂O, 70mL de EtOH, 180 min de reacción.....41
- Figura 17. Grafica comparativa** de la Máxima cantidad de Hidrógeno y Oxígeno producidos en función del tiempo **Variando la masa del catalizador** (0,5- 1,0- 1,5- 2,0- 2,5 y 3,0 g/L de TiO₂) en 230 ml de H₂O, 70mL de EtOH, 180 min de reacción y flujo de Ar de 7cm³/min.....42
- Figura 18.Efecto de agentes de sacrificio EtOH,** Producción de Hidrógeno en función del tiempo, empleando los siguientes parámetros: 1,5g/L de TiO₂ puro en 230 ml de H₂O, 70 mL de EtOH, 180min de reacción y flujo de Ar de 7cm³/min.44
- Figura 19. Efecto de agentes de sacrificio EtOH,** Producción de Oxígeno en función del tiempo, empleando los siguientes parámetros: 1,5g/L de TiO₂ puro en 230 ml de H₂O, 70 mL de EtOH, 180min de reacción y flujo de Ar de 7cm³/min.44
- Figura 20.** Pasos propuestos que ocurren en la superficie del catalizador durante un proceso fotocatalítico. Adaptación de la referencia ^[17]45
- Figura 21. Efecto de agentes de sacrificio, mezcla de sales de hierro Fe⁺²/Fe⁺³,** Producción de Hidrógeno en función del tiempo, empleando los siguientes parámetros: 1,5g/L de TiO₂ puro en 300 ml de H₂O, 7 cm³/min Ar, 180 min de reacción y 0,5- 1,5mmol/l de Fe⁺²/Fe⁺³,47
- Figura 22. Efecto de agentes de sacrificio mezcla de sales de hierro Fe⁺²/Fe⁺³** 0,5- 1,5mmoL/L, Producción de Oxígeno en función del tiempo, empleando los siguientes parámetros: 1,5g/L de TiO₂ puro en 300 ml de H₂O, 7 cm³/min Ar y 180 min de reacción48
- Figura 23.** Grafica comparativa de la Máxima cantidad de Hidrógeno y Oxígeno total producido con diferentes TiO₂ modificados en 230 ml de H₂O, 70 mL de EtOH, flujo de Ar de 7cm³/min, 180 min de reacción y 1,5g/L de Catalizador.50

Figura 24. Mecanismo de transferencia de material co-dopado MM/TiO ₂ [10, 27, 38]	52
Figura 25. Imágenes de microscopia de barrido de los catalizadores soportados. [27]...	53
Figura 26. Representación de la estructura cristalina de perovskitas tipos ABO ₃ . [41,42]	54
Figura 27: Curva de Calibración de Hidrógeno.	66
Figura 28: Curva de Calibración de Oxígeno.	67
Figura 29. Producción de Hidrógeno y Oxígeno producidos en función del tiempo en 230 ml de H ₂ O, 70mL de EtOH, 180 min de reacción, flujo de Ar de 7cm ³ /min y Variando la masa del catalizador a 0,5 g/L de TiO₂.	78
Figura 30. Producción de Hidrógeno y Oxígeno producidos en función del tiempo en 230 ml de H ₂ O, 70mL de EtOH, 180 min de reacción, flujo de Ar de 7cm ³ /min y Variando la masa del catalizador a 1,0 g/L de TiO₂.	80
Figura 31. Producción de Hidrógeno y Oxígeno producidos en función del tiempo en 230 ml de H ₂ O, 70mL de EtOH, 180 min de reacción, flujo de Ar de 7cm ³ /min y Variando la masa del catalizador a 1,5 g/L de TiO₂.	82
Figura 32. Producción de Hidrógeno y Oxígeno producidos en función del tiempo en 230 ml de H ₂ O, 70mL de EtOH, 180 min de reacción, flujo de Ar de 7cm ³ /min y Variando la masa del catalizador a 2,0 g/L de TiO₂.	84
Figura 33. Producción de Hidrógeno y Oxígeno producidos en función del tiempo en 230 ml de H ₂ O, 70mL de EtOH, 180 min de reacción, flujo de Ar de 7cm ³ /min y Variando la masa del catalizador a 2,5 g/L de TiO₂.	86
Figura 34. Producción de Hidrógeno y Oxígeno producidos en función del tiempo en 230 ml de H ₂ O, 70mL de EtOH, 180 min de reacción, flujo de Ar de 7cm ³ /min y Variando la masa del catalizador a 3,0 g/L de TiO₂.	88
Figura 35. Grafica comparativa de la Producción de Hidrógeno y Oxígeno producidos a diferentes masas del catalizador: (0,5- 1,0- 1,5- 2,0- 2,5 y 3,0 g/L) TiO₂ en función del tiempo en 230 ml de H ₂ O, 70mL de EtOH, 180 min de reacción, flujo de Ar de 7cm ³ /min.	89
Figura 36. Producción de Hidrógeno y Oxígeno analizando el Efecto de agente de sacrificio EtOH en función del tiempo, empleando los siguientes parámetros: 1,5g/L de	

TiO ₂ puro en 230 ml de H ₂ O, 70 mL de EtOH, 180min de reacción y flujo de Ar de 7cm ³ /min.	91
Figura 37. Producción de Hidrógeno y Oxígeno analizando el Efecto de agentes de sacrificio de Sales de Fe⁺²/Fe⁺³ (0,5-1,5mmoL/L), en función del tiempo, empleando los parámetros 1,5g/L de TiO ₂ puro en 300 ml de H ₂ O, 7 cm ³ /min Ar, 180 min.	93
Figura 38. Producción Hidrógeno y Oxígeno con diferentes TiO ₂ modificados en 230 ml de H ₂ O, 70 mL de EtOH, flujo de Ar de 7cm ³ /min en 180 min de reacción. Catalizador: TiO₂ dopado: (Fe/TiO₂)	95
Figura 39. Producción Hidrógeno y Oxígeno con diferentes TiO ₂ modificados en 230 ml de H ₂ O, 70 mL de EtOH, flujo de Ar de 7cm ³ /min en 180 min de reacción. Catalizador: TiO₂ dopado: (R/TiO₂)	97
Figura 40. Producción Hidrógeno y Oxígeno con diferentes TiO ₂ modificados en 230 ml de H ₂ O, 70 mL de EtOH, flujo de Ar de 7cm ³ /min en 180 min de reacción. Catalizador: TiO₂ dopado: (MM/TiO₂)	99
Figura 41. Producción Hidrógeno y Oxígeno con diferentes TiO ₂ modificados en 230 ml de H ₂ O, 70 mL de EtOH, flujo de Ar de 7cm ³ /min en 180 min de reacción. Catalizador: TiO₂ soportado: (TiO₂-SiO₂)	101
Figura 42. Producción Hidrógeno y Oxígeno con diferentes TiO ₂ modificados en 230 ml de H ₂ O, 70 mL de EtOH, flujo de Ar de 7cm ³ /min en 180 min de reacción. Catalizador: TiO₂ soportado: (TiO₂-SiO₂, TiO₂-C)	103
Figura 43. Producción Hidrógeno y Oxígeno con diferentes TiO ₂ modificados en 230 ml de H ₂ O, 70 mL de EtOH, flujo de Ar de 7cm ³ /min en 180 min de reacción. Catalizador: Sólido tipo perovskita: SrTiO₃	105

INDICE DE TABLAS

Tabla 1. Algunas Propiedades del Hidrógeno.....	3
Tabla 2. Datos para la Curva de Calibración de Hidrógeno	66
Tabla 3. Datos para la Curva de Calibración de Oxígeno	67
Tabla 4. Datos de la grafica Producción de Hidrógeno y Oxígeno utilizando TiO ₂ puro. Reacción fotocatalítica de 1,5g/L de TiO₂ puro en 300 ml de H₂O	69
Tabla 5. Datos de la grafica Variación de Flujo de Argón . Producción de hidrógeno y oxígeno en función del tiempo, empleando los siguientes parámetros: 1,5g/L de TiO ₂ puro en 230 ml de H ₂ O, 70mL de EtOH, 180 min de reacción y 5 cm³/min Ar	71
Tabla 6. Datos de la grafica Variación de Flujo de Argón . Producción de hidrógeno y oxígeno en función del tiempo, empleando los siguientes parámetros: 1,5g/L de TiO ₂ puro en 230 ml de H ₂ O, 70mL de EtOH, 180 min de reacción y 7 cm³/min Ar	73
Tabla 7. Datos de la grafica Variación de Flujo de Argón . Producción de hidrógeno y oxígeno en función del tiempo, empleando los siguientes parámetros: 1,5g/L de TiO ₂ puro en 230 ml de H ₂ O, 70mL de EtOH, 180 min de reacción y 10 cm³/min Ar	75
Tabla 8. Datos de la grafica Producción de Hidrógeno y Oxígeno producidos en función del tiempo en 230 ml de H ₂ O, 70mL de EtOH, 180 min de reacción, flujo de Ar de 7cm ³ /min y Variando la masa del catalizador a 0,5 g/L de TiO₂	77
Tabla 9. Datos de la grafica Producción de Hidrógeno y Oxígeno producidos en función del tiempo en 230 ml de H ₂ O, 70mL de EtOH, 180 min de reacción, flujo de Ar de 7cm ³ /min y Variando la masa del catalizador a 1,0 g/L de TiO₂	79
Tabla 10. Datos de la grafica Producción de Hidrógeno y Oxígeno producidos en función del tiempo en 230 ml de H ₂ O, 70mL de EtOH, 180 min de reacción, flujo de Ar de 7cm ³ /min y Variando la masa del catalizador a 1,5 g/L de TiO₂	81
Tabla 11. Datos de la grafica Producción de Hidrógeno y Oxígeno producidos en función del tiempo en 230 ml de H ₂ O, 70mL de EtOH, 180 min de reacción, flujo de Ar de 7cm ³ /min y Variando la masa del catalizador a 2,0 g/L de TiO₂	83

Tabla 12. Datos de la grafica Producción de Hidrógeno y Oxígeno producidos en función del tiempo en 230 ml de H ₂ O, 70mL de EtOH, 180 min de reacción, flujo de Ar de 7cm ³ /min y Variando la masa del catalizador a 2,5 g/L de TiO₂	85
Tabla 13. Datos de la grafica Producción de Hidrógeno y Oxígeno producidos en función del tiempo en 230 ml de H ₂ O, 70mL de EtOH, 180 min de reacción, flujo de Ar de 7cm ³ /min y Variando la masa del catalizador a 3,0 g/L de TiO₂	87
Tabla 14. Datos de la grafica Producción de Hidrógeno y Oxígeno analizando el Efecto de agente de sacrificio EtOH en función del tiempo, empleando los siguientes parámetros: 1,5g/L de TiO ₂ puro en 230 ml de H ₂ O, 70 mL de EtOH, 180min de reacción y flujo de Ar de 7cm ³ /min.	90
Tabla 15. Datos de la grafica Producción de Hidrógeno y Oxígeno analizando el Efecto de agentes de sacrificio de Sales de Fe⁺²/Fe⁺³ (0,5-1,5mmoL/L), en función del tiempo, empleando los parámetros 1,5g/L de TiO ₂ puro en 300 ml de H ₂ O, 7 cm ³ /min Ar, 180 min.....	92
Tabla 16. Datos de la grafica Producción Hidrógeno y Oxígeno con diferentes TiO ₂ modificados en 230 ml de H ₂ O, 70 mL de EtOH, flujo de Ar de 7cm ³ /min en 180 min de reacción. Catalizador: TiO₂ dopado: (Fe/TiO₂)	94
Tabla 17. Datos de la grafica Producción Hidrógeno y Oxígeno con diferentes TiO ₂ modificados en 230 ml de H ₂ O, 70 mL de EtOH, flujo de Ar de 7cm ³ /min en 180 min de reacción. Catalizador: TiO₂ dopado: (R/TiO₂)	96
Tabla 18. Datos de la grafica Producción Hidrógeno y Oxígeno con diferentes TiO ₂ modificados en 230 ml de H ₂ O, 70 mL de EtOH, flujo de Ar de 7cm ³ /min en 180 min de reacción. Catalizador: TiO₂ dopado: (MM/TiO₂)	98
Tabla 19. Datos de la grafica Producción Hidrógeno y Oxígeno con diferentes TiO ₂ modificados en 230 ml de H ₂ O, 70 mL de EtOH, flujo de Ar de 7cm ³ /min en 180 min de reacción. Catalizador: TiO₂ soportado: (TiO₂-SiO₂)	100
Tabla 20. Datos de la grafica Producción Hidrógeno y Oxígeno con diferentes TiO ₂ modificados en 230 ml de H ₂ O, 70 mL de EtOH, flujo de Ar de 7cm ³ /min en 180 min de reacción. Catalizador: TiO₂ soportado: (TiO₂-SiO₂, TiO₂-C)	102

Tabla 21. Datos de la grafica Producción Hidrógeno y Oxígeno con diferentes TiO_2 modificados en 230 ml de H_2O , 70 mL de EtOH, flujo de Ar de $7\text{cm}^3/\text{min}$ en 180 min de reacción. Catalizador: **Sólido tipo perovskita: SrTiO_3** 104

1 INTRODUCCIÓN

El uso de los recursos energéticos es vital para la humanidad, la demanda de estos ha ido aumentando progresivamente debido a las actividades realizadas por el hombre en ciudades e industrias desde el punto de vista social y tecnológico. Las fuentes primarias de estos recursos energéticos derivan de la naturaleza, contenidas en el sol, el viento, el agua, los combustibles fósiles, entre otros. En la mayoría de estas fuentes primarias naturales no se puede obtener energía utilizable de forma directa, por lo que se hace necesario transformar o convertir esa energía primaria en otra fuente energética utilizable para nuestros fines, los productos resultantes de estas transformaciones de recursos energéticos naturales se denominan vectores energéticos.

Los principales vectores energéticos (almacenadores de energía) son los combustibles derivados del petróleo, del gas natural y la *electricidad* obtenida por la transformación de diversas fuentes primarias como combustibles fósiles, fuentes hidráulicas, eólicas, entre otras. Sin embargo el uso de estos vectores energéticos conlleva a un costo medioambiental muy alto. Por ello se hace razonable emplear el uso de energías renovables más limpias e inagotables, en ese sentido el hidrógeno se ha convertido en el vector energético con mayor atención en los últimos años, tiene gran utilidad en las refinerías para desulfurar combustibles e hidrocarburos pesados, a fin de producir combustibles menos contaminante.

Muchas asociaciones ecologistas defienden el empleo del hidrógeno por ser un reactivo limpio. Sin embargo, el hidrógeno, por su carácter de vector energético, sólo puede ser considerado limpio si proviene a su vez de fuentes de energía limpias ^[1].

Es necesario encontrar un sistema de producción de H₂ ecológico y lo que es aún más difícil, a un precio competitivo. Estudios recientes indican que ciertos procesos avanzados de oxidación (PAO), como la fotólisis, la electrolisis y la *fotocatálisis heterogénea*, son

capaces de generar especies transitorias altamente reactivas para la descomposición del agua, principalmente el radical hidroxilo (HO^\bullet).

La fotocatalisis heterogénea se basa en la absorción de energía radiante (visible o UV) por un fotocatalizador heterogéneo, que normalmente es un semiconductor sólido. Las reacciones de descomposición del agua tienen lugar en la interfase entre el catalizador y la solución acuosa, este proceso implica la conformación de pares electrón-hueco, iniciado por un intervalo de banda de excitación de una partícula de semiconductores en la cual se producen reacciones de oxidación y reducción simultáneas. Esencialmente ocurre una promoción de electrones de la banda de valencia a la de conducción, lo que a su vez forma un hueco positivo en dicha banda de valencia, y estos interactúan con iones hidróxido y agua para formar el radical libre $\cdot\text{OH}$ y el H^+ . Los electrones en la banda de conducción interactúan con el O_2 para formar el H_2 .

El enfoque de esta investigación es establecer los parámetros operacionales de un reactor a escala laboratorio para la producción de hidrógeno, mediante fotocatalisis heterogénea a partir del agua. Utilizando un sistema compuesto por una lámpara de luz UV inmersa en el medio de reacción que estará formada por agua, el semiconductor y argón como gas de arrastre. Para esto se evaluarán parámetros como: flujo de argón, tiempo de reacción, masa de catalizador, efecto de reactivos de sacrificio y naturaleza del semiconductor sobre la cantidad de hidrógeno producido, que será determinada por cromatografía de gases empleando un detector de conductividad térmica.

2 REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

2.1 Hidrógeno.

El hidrógeno es un elemento que se ubica en el primer puesto de la tabla periódica y es aquel que se encuentra más abundante en la corteza terrestre, constituye además entre 75 - 83.9 % de la materia visible y el 90% de los átomos del universo. Este elemento prácticamente no se encuentra en estado libre en la Tierra, ya que compone a la mayoría de las sustancias orgánicas y ácidos. Por lo tanto, este elemento se debe transformar y/o producir a partir de distintos precursores (energías primarias naturales) mediante procesos químicos o bioquímicos, este proceso de obtención define al hidrógeno como un vector energético o portador de energía. Hoy en día aproximadamente el 95% del hidrógeno se obtiene a partir de combustible fósil [2]. En la Tabla 1 se identifican las características de este elemento.

Tabla 1. Algunas Propiedades del Hidrógeno.

Propiedad	Valor:
Estado: A 25°C y 1 atm (101,325kPa)	Gaseoso.
Temperatura de fusión :	-259,2 °C
Temperatura de ebullición:	-252,77 °C
Masa atómica M_H :	1,007940 kg/kmol
Masa molecular M_{H_2} :	2,01588 kg/kmol
Constante de difusión: D:	0,61cm ² /s.
Calor específico a presión constante c_p :	28,623 kJ/(kmol K)
Calor específico a volumen constante c_v :	20,309 kJ/(kmol K)
En estado gaseoso es necesario especificar las condiciones puesto que solo con el volumen no sabríamos la cantidad de gas o el caudal másico si se trata de un flujo.	

2.1.1 Utilización de Hidrógeno.

Anualmente la industria química consume el mayor porcentaje de producción anual de H₂ con la finalidad de producir amoníaco, metanol y refinado de petróleo, estimada en 35 millones de toneladas métricas (MTm), el resto de la producción se consume en otros procesos industriales [3].

Actualmente, la energía renovable contribuye sólo aproximadamente 5% de la producción comercial de hidrógeno principalmente a través de la electrólisis del agua, mientras que otro 95% de hidrógeno se deriva principalmente de los combustibles fósiles [4].

Entre otras aplicaciones, el hidrógeno se utiliza en las refinerías para desulfurar combustibles e hidrocarburos pesados, a fin de producir combustibles menos contaminantes. Además de ser el combustible que alimenta las lanzaderas de los cohetes, el hidrógeno también se utiliza: [5]:

- En la industria química para fabricar fibras textiles, tales como espumas de nailon, poliuretano o plásticos;
- En la industria del vidrio, para fabricar vidrio plano;
- En electrónica, como gas vector;
- En metalurgia para el tratamiento térmico del acero.

2.1.2 Almacenamiento del Hidrógeno.

El hidrógeno es el elemento más ligero de la tabla periódica y esa característica hace que presente problemas a la hora de su almacenamiento y transporte. Si se confina en forma gaseosa, el recipiente contenedor deberá soportar presiones muy elevadas, y si se almacena como líquido se necesitarán recipientes criogénicos perfectamente aislados, que lo mantengan por debajo de los -253°C . Por otro lado, se está estudiando la posibilidad de almacenamiento mediante adsorción en sólidos porosos para evitar los riesgos que implica el confinamiento a alta presión. Otra de las alternativas en estudio para el almacenamiento consiste en hacer reaccionar el hidrógeno con diversas sustancias formando hidruros metálicos de forma reversible ^[4-6].

2.2 Métodos Convencionales de Producción de Hidrógeno.

La producción del hidrógeno consiste en su extracción desde los compuestos y/o fuente primarias naturales, tales como: el agua, los hidrocarburos y la biomasa, a través de operaciones físico-químicas que necesitan consumir cierta cantidad de energía para liberar el hidrógeno. Actualmente, existen métodos de obtención de hidrógeno más desarrollados que otros. Unos se encuentran en etapa industrial y otros en etapa experimental. En la Figura 1 se describen algunas de las fuentes de energía y métodos de obtención ^[5].

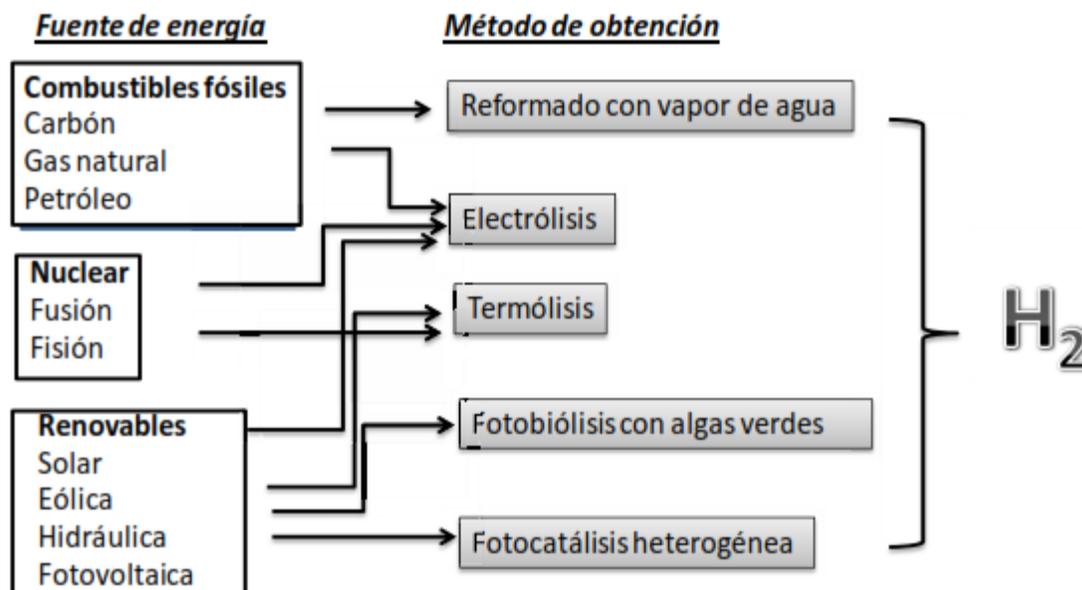
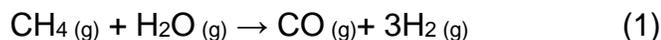


Figura 1. Fuentes de energía y métodos de obtención de Hidrógeno

A continuación se describen los métodos más utilizados ^[5]:

- **Reformado con vapor de agua: hidrocarburos y metanol:**

El reformado de metano (CH_4) con vapor es un proceso utilizado a lo largo de varias décadas para producir H_2 . Por tratarse de la tecnología más económica, este proceso es el que se utiliza en la actualidad en la producción industrial del hidrógeno. La reacción es la siguiente:



- **Electrólisis de agua:**

Cuando los volúmenes de hidrógeno requeridos en una determinada aplicación no son elevados, el hidrógeno se obtiene mediante electrólisis de agua. La reacción electrolítica se realiza en medio alcalino debido a que en este se incrementa la conductividad eléctrica. El hidrógeno producido en el cátodo se debe purificar ya que contiene impurezas de oxígeno y un cierto nivel de humedad. La corriente de hidrógeno se seca

mediante un adsorbente y las impurezas de oxígeno se eliminan con un convertidor DeOxo. Además, en el ánodo del electrolizador se produce oxígeno, cuyo volumen es la mitad del volumen de hidrógeno, tal como corresponde a la composición de la molécula de agua.

- **Biomasa celulósica:**

La celulosa puede convertirse en H_2 mediante varios procesos termoquímicos tales como combustión, licuefacción, pirólisis y gasificación. El material lignocelulósico se oxida parcialmente a temperaturas superiores a 1.000 K, se produce una fracción gaseosa junto a un residuo carbonoso que se reduce posteriormente para formar posteriormente H_2 , CO, CO_2 y CH_4 .

- **Procesos térmicos**

Estos procesos no son catalíticos e incluyen la disociación termoquímica del agua usando el calor de una fuente energética a elevada temperatura, como por ejemplo reactores nucleares y hornos solares. El calor puede utilizarse para llevar a cabo reacciones químicas en serie con la producción neta de H_2 y O_2 a temperaturas por encima de 950 K. Este proceso tiene un gran atractivo, ya que no se producen emisiones de CO_2 y su eficiencia es elevada (85%); no obstante, todavía no está implantado a escala industrial.

- **Procesos fotoquímicos**

La ruptura fotocatalítica del agua es uno de los métodos más estudiado en la actualidad, ocurre mediante la disociación del agua sobre semiconductores utilizando luz. La eficiencia de este proceso viene determinada principalmente por las propiedades foto-físicas y la morfología del material semiconductor empleado. Conforme al estado del arte

de esta tecnología, la aplicación comercial de la producción de hidrógeno mediante energía fotónica del espectro visible requiere desarrollos importantes en la ciencia e ingeniería hasta conseguir fotocatalizadores activos y estables en la reacción de disociación. Aspectos como la transferencia de carga entre el semiconductor y el co-catalizador y la dependencia entre la actividad y las características estructurales y electrónicas de la interfase se encuentran en fase de estudio. El control de la morfología del catalizador en la escala nanométrica mediante procesos de fabricación innovadores es otra de las direcciones que permitirá modular la morfología y la reactividad de los fotocatalizadores.

Los procedimientos mencionados anteriormente resultan bastante costosos y dependen, en la mayoría de los casos, de materias primas fósiles, la Figura 2 ^[6] muestra una comparación de algunas tecnologías actuales en la producción de hidrógeno en cuanto al porcentaje de uso.

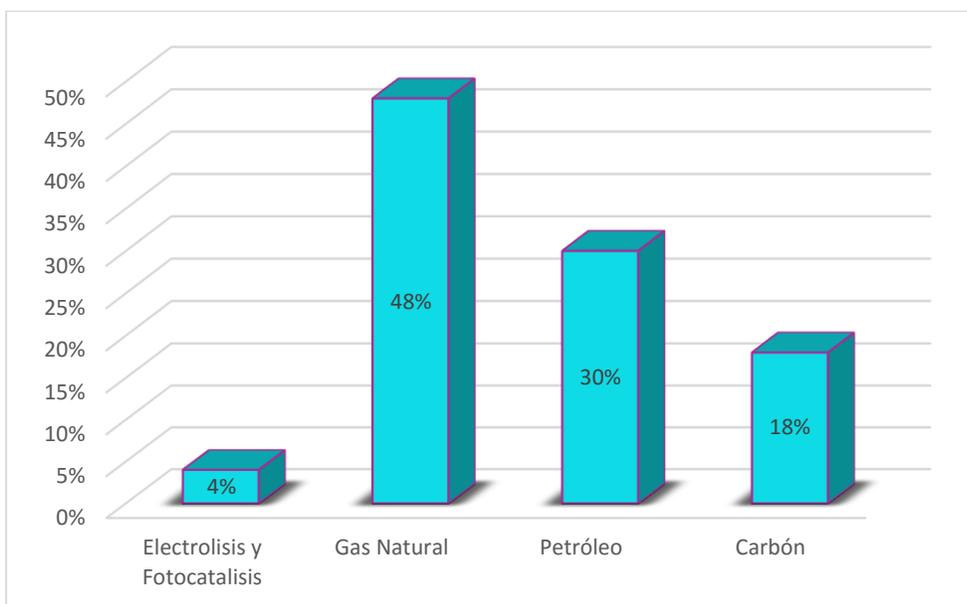


Figura 2. Fuentes actuales para la producción de H₂.

2.3 Fotocatálisis Heterogénea

La palabra "fotocatálisis" tiene un origen griego y se compone de dos partes: la "foto" prefijo (phos: luz) y la palabra "catálisis" (katalyo: romper, descomponer) [8]. Sin embargo, una definición científica adecuada viene dada como "la fotocatalisis es un cambio en la velocidad de una reacción química o su inicio bajo la acción de la radiación de luz (ultravioleta, visible o infrarroja) en presencia de una sustancia o de semiconductores (fotocatalizador) que absorbe la luz continuamente con interacciones y regeneración de electrones-hueco durante una activación fotoquímica". Además, la definición de la fotocatalisis también incluye las transformaciones fotoquímicas de reactivos químicos, en el sistema de la IUPAC (2012).

La fotocatalisis implica la conformación de pares electrón-hueco iniciado por un intervalo de banda de excitación de una partícula de semiconductores. La fotoexcitación de varios semiconductores en soluciones acuosas, o en mezclas gaseosas, produce reacciones de oxidación y reducción simultáneas [9].

En este proceso, un material semiconductor al ser irradiado con fotones de energía adecuada puede experimentar una excitación de los electrones ubicados en su banda de valencia hasta su banda de conducción. Esto permite la formación de un par redox que al alcanzar la superficie de la partícula y al interactuar con las distintas especies adsorbidas en la misma, pueden producir la oxidación de los contaminantes [10].

2.3.1 Producción de Hidrógeno por Descomposición Fotocatalítica del Agua.

A raíz de la publicación del estudio de Fujishima y Honda ^[11], este mecanismo de producción de hidrógeno se ha convertido en objetivo de numerosas investigaciones. La propuesta de Fujishima y Honda fue disponer una celda fotoelectroquímica (Figura 3) ^[11], usando un cátodo de platino donde se produce la reducción del hidrógeno y un fotoánodo de TiO₂ donde tiene lugar la oxidación de O₂, todo ello alimentado por la absorción de energía radiante de una longitud de onda inferior a 400 nm y por electricidad.

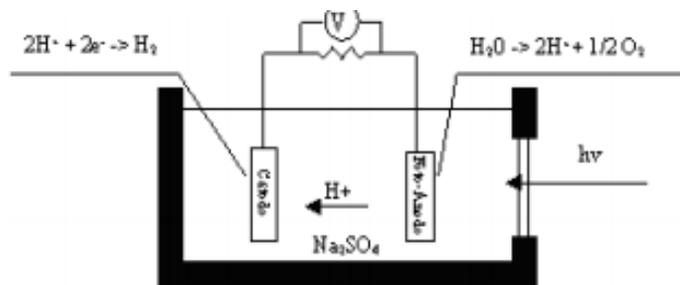


Figura 3. Sistema fotoelectroquímico de producción de hidrógeno.

Este mecanismo de producción de hidrógeno se asemeja a la electrólisis del agua, para la cual es necesaria una diferencia de potencial mayor de 1,23 eV entre los dos electrodos mostrado en las reacciones 1, 2 y 3. Esta diferencia de potencial sería la necesaria para producir la fotólisis directa del agua y es equivalente a la energía de una radiación con una longitud de onda de 1010 nm aproximadamente. Una onda de esas características se encuentra situada dentro del espectro visible, así que, según esto, el agua debería descomponerse por sí sola en condiciones ambientales absorbiendo la radiación solar. Sin embargo, es transparente a dicha luz y requiere de longitudes de onda más energéticas, pudiéndose descomponer con radiación ultravioleta de una longitud de onda igual o inferior a 190 nm por fotólisis ^[12].

En una reacción fotocatalítica la longitud de onda necesaria de la fuente de radiación vendrá marcada por el fotocatalizador, no por el agua. Más concretamente, por la energía de banda prohibida (band-gap) del fotocatalizador. En el caso del dióxido de titanio, que es el fotocatalizador más empleado en estos procesos, su banda de energía prohibida (EG) es aproximadamente de 3,28 eV (depende del método de síntesis y de la fase cristalina), que se correspondería a una longitud de onda inferior a 400 nm y, por tanto, se encuentra en la región UV.



2.3.2 Mecanismo de la Descomposición Fotocatalítica del Agua.

El proceso de fotocatalisis se basa en la transferencia de carga a través de la interfaz formada entre un semiconductor fotosensibilizado y una solución acuosa. En la Figura 4 se observa un esquema del mecanismo de descomposición fotocatalítica del agua.

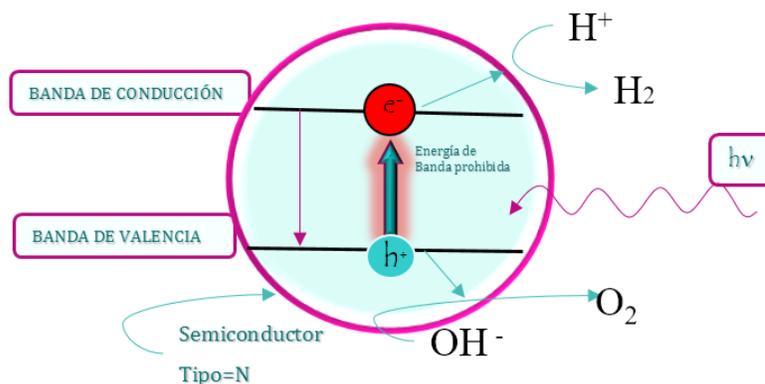


Figura 4. Mecanismo de la reacción de descomposición fotocatalítica del agua

Los catalizadores empleados en fotocátalisis son semiconductores. La activación del semiconductor se logra mediante la absorción de un fotón de energía igual o superior a la energía de banda prohibida (EG), lo que lleva a la promoción de un electrón e^- desde la banda de valencia a la banda de conducción, con la generación de un hueco (h^+) en la banda de valencia, estos son conocidos como pares electrón-hueco ^[13]:



Los pares electrón-hueco tienen un corto periodo de vida media de manera que los que no logren migrar hacia la superficie y reaccionar con las especies adsorbidas allí, seguirán un proceso de recombinación. Éste va acompañado de disipación de energía en forma de calor, lo cual puede ocurrir tanto en la superficie, como en el seno de la partícula. Sin embargo, aquellos electrones y huecos que migren a la superficie del semiconductor, sin recombinarse, podrán reducir y oxidar los diferentes reactantes adsorbidos sobre la superficie (Reacción 5 a 8), de esta manera, mediante reducción de la molécula de agua se obtiene H_2 . Es importante mencionar que, para que la producción de hidrógeno tenga lugar, el potencial de la banda de conducción debe ser más negativo que el potencial de reducción de hidrógeno.



Estas reacciones toman lugar en la superficie del catalizador y dependiendo de dónde ocurre la excitación inicial, la fotocátalisis puede ser dividida en dos clases de procesos:

(i) Cuando la fotoexcitación ocurre en una molécula del adsorbato, el cual interactúa luego

con una molécula del catalizador en estado fundamental, se tiene una fotorreacción catalizada. (ii) Cuando la excitación toma lugar en el catalizador y luego este transfiere un electrón o energía a una molécula del adsorbato en estado fundamental, el proceso es referido como una fotorreacción sensibilizada, en la siguiente Figura 5 se ilustra los dos tipos de fotocatalisis [10,14]:

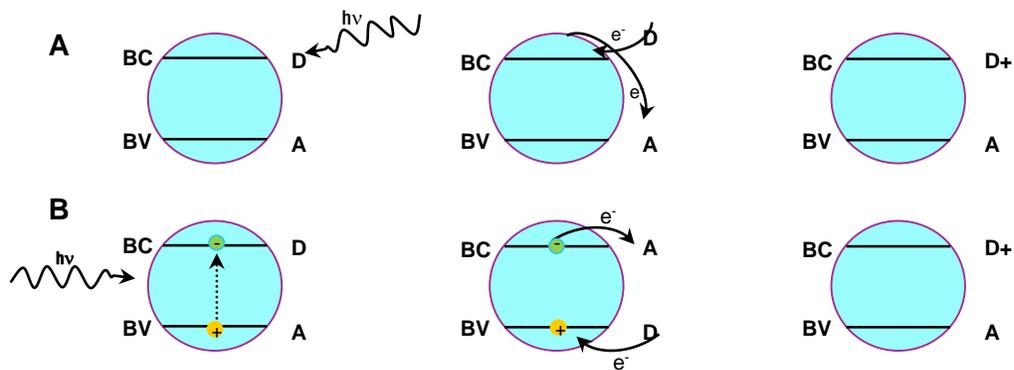


Figura 5. Tipos de Fotocatalisis. A) Fotorreacción catalizada, excitación inicial del adsorbato. B) Fotorreacción sensibilizada, excitación inicial del sólido.

Para un catalizador con niveles de energía no accesibles para el adsorbato, como en el caso de SiO_2 y Al_2O_3 , sólo un ambiente bidimensional es provisto para las moléculas del reactante, por lo que el catalizador sólido, no participa en el proceso electrónico, esto es lo que ocurre en el caso A de la Figura 5. Pero, cuando el catalizador cuenta con niveles de energía accesibles hay una fuerte interacción electrónica entre el sustrato y el adsorbato (catalizador), por lo que ocurre una mediación en el proceso de transferencia electrónica, ilustrado en el caso B de la Figura anterior.

2.3.3 Parámetros que Influyen en el Proceso.

Un gran número de parámetros influyen tanto cualitativa como cuantitativamente en el proceso de oxidación-reducción fotocatalizador y resultan determinantes en la eficiencia global del proceso [12, 15, 16]:

pH del Medio

Se ha comprobado que el pH afecta el tamaño de las partículas, la carga superficial y las posiciones de los máximos y mínimos de las bandas del TiO_2 debido a su carácter anfotérico. Por esto debe trabajarse a un pH diferente al punto isoeléctrico para el TiO_2 (pH 7), donde la superficie del óxido no está cargada.

Normalmente, el proceso de fotocátalisis es más eficiente en medio ácido 99% anatasa el valor del punto isoeléctrico es $\text{pH} \approx 2$. Es por ello que el control del valor del pH es necesario para lograr resultados reproducibles y optimizados.

Temperatura del Medio.

La velocidad de las reacciones fotocatalíticas no se modifica apreciablemente con la variación de la temperatura del sistema. Este comportamiento es típico de reacciones iniciadas fotoquímicamente, por absorción de un fotón ^[16].

Longitud de Onda e Intensidad de Radiación.

La radiación utilizada para el proceso de fotocátalisis debe cumplir una serie de requisitos en relación con el medio y el fotocatalizador empleado. Entre estos, el principal requisito es que la longitud de onda de la luz utilizada debe ser mayor o igual a la necesaria para promover un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción, para dar lugar a los pares e^- / h^+ . La longitud de onda no sólo viene limitada por el correspondiente EG del catalizador, sino que la radiación nunca debe ser tan energética como para descomponer directamente los agentes de sacrificio u otras especies involucradas en el proceso.

Por otro lado, la distancia de penetración de los fotones dentro de la partícula es más corta cuanto menor es la longitud de onda, ya que son absorbidos por las moléculas del semiconductor con más fuerza. Debido a esto, el empleo de longitudes de onda más cortas (UVC) genera los pares electrón-hueco más cerca de la superficie, siendo menor el tiempo empleado para la migración de estos pares hasta la superficie de la partícula y, por tanto, menor será la posibilidad para que ocurra la recombinación de los mismos antes de que se tengan lugar las reacciones redox de generación de H₂.

Naturaleza y Concentración del Catalizador

Por lo general, es interesante tener un catalizador con elevada área superficial, una distribución de tamaño de partícula uniforme, de partículas esféricas y sin porosidad interna. En cuanto a la concentración de catalizador, cuanto mayor sea la cantidad del catalizador, mayor será en principio la eficiencia obtenida pero es importante encontrar el punto óptimo, en el cual todas las partículas estén iluminadas y no exista un exceso de turbidez que produzca apantallamiento y enmascare parte de la superficie de las mismas.

El efecto de la cantidad de catalizador utilizado en el proceso fotocatalítico es un factor que depende directamente de la geometría y de las condiciones de trabajo del fotoreactor empleado, de manera que para cada tipo de reactor existe una cantidad máxima de catalizador en la que, aproximadamente, todas las partículas están iluminadas. Por encima de este nivel, se tiene una cantidad excesiva de partículas, que producen un efecto de apantallamiento que enmascara parte de la superficie fotosensible del semiconductor ^[17].

Aditivos

Determinadas sustancias pueden influir en la eficiencia del proceso de fotocatalisis, bien inhibiendo, bien acelerando la velocidad de producción de H_2 . Algunos de los más empleados son:

- Dadores de e^- (Agentes de Sacrificio):

La presencia de estos compuestos previene la recombinación de los pares $e^- - h^+$, aumentando así la capacidad de producción de hidrógeno. Estos compuestos pueden ser de naturaleza inorgánica u orgánica. Algunos de los agentes de sacrificio orgánicos más empleados son EDTA, DEA, TEA, metanol, oxalato, etanol, ácido láctico. Entre los componentes inorgánicos más empleados están S^{2-}/SO_2^{-3} , Ce^{4+}/Ce^{3+} y IO_3^-/I^- .

Su función consiste en atrapar los huecos generados en la banda de conducción, oxidándose e impidiendo la formación de oxígeno que pueda recombinarse con el hidrógeno generado y por lo tanto, favorecer la reducción de los protones acuosos por parte de los electrones fotogenerados. De esta manera se consigue, de forma simultánea, producir hidrógeno y eliminar contaminantes acuosos. En la figura 6 se muestra la representación esquemática de una reacción fotoquímica.

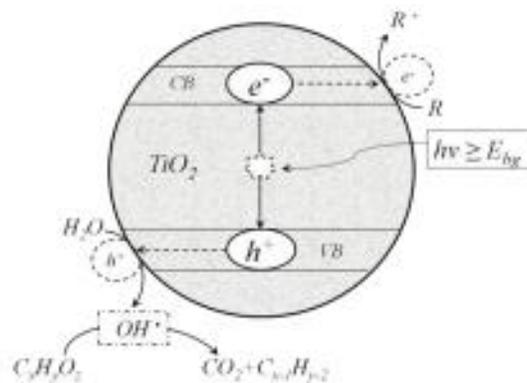


Figura 6. Representación esquemática durante una reacción fotoquímica de TiO_2 en presencia de un reactivo de sacrificio ($C_xH_yO_z$)

Así mismo, la descomposición de hidrocarburos también puede contribuir a un rendimiento más alto de hidrógeno ya que el hidrógeno es uno de los productos de descomposición. Ahora bien, para ser capaces de utilizarlos en la práctica, los donantes de electrones deben ser baratos y fácilmente accesibles. Los reactivos de sacrificio no deben ser derivados de los combustibles fósiles, dado que esto va en contra del objetivo de utilizar el hidrógeno como combustible ecológico. Por lo tanto, los reactivos de sacrificio debe ser un recurso renovable o especies químicas derivadas de ellos, tales como propanol, etanol, metanol. Esto hará que la producción de hidrógeno sea un proceso sostenible.

La cantidad de "reactivo de sacrificio" puede ser etanol en concentraciones bajas (Strataki et al. 2010). La concentración de etanol puede ser obtenida de la fermentación natural de la glucosa, fructosa, sacarosa y residuos incluso agrícola en muchas comunidades agrícolas de todo el mundo.

Sin embargo, la desventaja de este tipo de agente de sacrificio, es que se requiere la adición continua para mantener la producción de hidrógeno ya que estos se consumen durante la reacción fotocatalítica. El ácido acético, el ácido láctico, el acetaldehído, formaldehído, EDTA, metanol y etanol se han probado y han demostrado ser reactivos de sacrificio eficaces para mejorar la producción de hidrógeno ^[18].

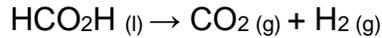
La reacción de producción de H₂ a partir de una solución de agua / metanol (MeOH), (dependiendo de las condiciones de reacción y de si se utiliza un metal), podría proceder ya sea por etapas que implica intermediarios estables, tales como aldehídos y ácidos:



$$\Delta G_1^\circ = 64,1 \text{ kJ/mol}$$



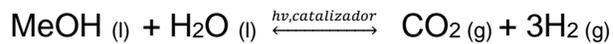
$$\Delta G_2^\circ = 47,8 \text{ kJ/mol}$$



Reacción 11

$$\Delta G_3^\circ = 98,5 \text{ kJ/mol}$$

O en un solo paso en la superficie del catalizador para dar la reacción global:



Reacción 12

$$\Delta G_3^\circ = 16,1 \text{ kJ/mol}$$

Diseño del Reactor Fotocatalítico

El diseño de los fotoreactores está supeditado a dos dificultades inherentes a la fotocatalisis heterogénea: debe asegurar el perfecto contacto entre dos fases diferentes (sólido-fluido) y permitir la iluminación uniforme de todas las partículas del catalizador. Las configuraciones desarrolladas son diversas, basándose en aspectos como localización de la fuente de radiación (externa o interna), operación en continuo o por cargas, en fase líquida o gas, etc. [19,20].

Un sistema de reacción ideal para la producción de hidrógeno mediante la fotocatalisis debe de absorber la mayor cantidad de luz incidente, promover las reacciones fotocatalíticas minimizando la pérdida de fotones.

En la Figura 7 se presentan una serie de materiales usados, por sus características de transmitancia de luz, para construir reactores en los que se realizaron reacciones fotocatalíticas [21].

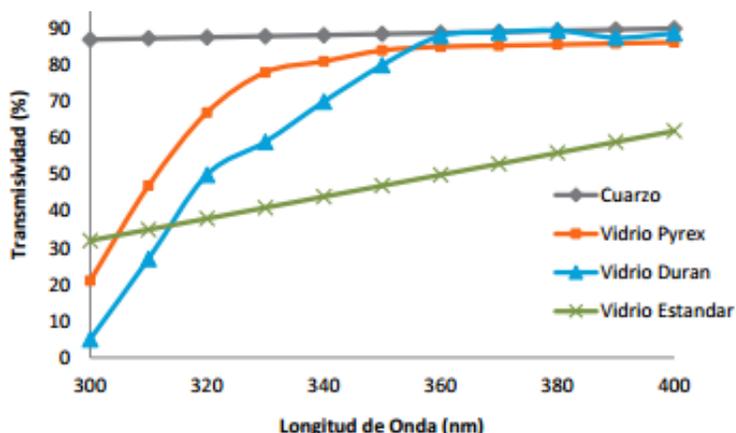


Figura 7. Transmitancia de distintos materiales potencialmente válidos como foto-reactores.

En la Figura 7 se observa que la transmitancia se incrementa con la longitud de onda lo cual indica que estos materiales absorben longitudes de onda inferiores y operan como filtros para las longitudes de onda de interés. El mejor material en todos los casos si se requiere la mayor absorción de luz hacia la solución es el uso de cuarzo que presenta un valor similar de transmitancia a cualquier longitud de onda pero por poseer un alto costo, en este proyecto se utiliza es vidrio Pyrex que también presenta una buen absorción de luz.

Además hay que considerar los parámetros convencionales tales como distribución de flujo, mezclado e interacción entre reactivos y catalizador, transferencia de masa, entro otros.

2.4 Ventajas y Desventajas de la Fotocatálisis Heterogénea.

Las ventajas de la fotocatálisis heterogénea sobre otros métodos convencionales pueden ser resumirse como sigue ^[20]:

1. Los fotocatalizadores son baratos, no tóxicos, estables, no peligrosos, biológica y químicamente inertes, insoluble en la mayoría de las condiciones y reutilizables.
2. La energía de luz ultravioleta se utiliza para la activación del fotocatalizador e incluso se puede utilizar la luz solar.
3. Económicamente es comparable con el método de adsorción sobre carbón activado para el intermedio y grandes capacidades (Al utilizar agente de sacrificio orgánico).
4. Se puede lograr mineralización completa de la mayoría de los contaminantes orgánicos (Al utilizar agente de sacrificio orgánico).

La principal desventaja viene asociada al consumo de energía radiante en el UV.

2.5 Fotocatalizadores

Actualmente los fotocatalizadores de mayor interés para la producción de H_2 , son los semiconductores tipo n por su capacidad de generar pares $e^- - h^+$ con un tiempo de vida lo suficientemente elevado como para participar en reacciones redox superficiales que desencadenan la reducción del H^+ del agua. Esta propiedad resulta de su estructura electrónica de bandas, originada por el solapamiento de los orbitales atómicos que se extiende por toda la red tridimensional. Las bandas están constituidas por niveles electrónicos muy próximos entre sí, correspondientes a cada uno de los átomos del sólido, existiendo además entre ellas separaciones energéticas para las que no hay estados electrónicos permitidos. La banda de mayor energía ocupada por electrones se denomina Banda de Valencia (BV) y la de menor energía sin electrones se conoce como Banda de Conducción (BC). El salto de energía entre ambas bandas se denomina “band-gap” o “banda de energía prohibida (EG)” [13].

A temperatura de 0 K y en el estado fundamental, el potencial químico de los electrones de valencia se designa como Energía de Fermi (E_F), nivel que constituye el umbral energético por encima del cual no existe ocupación electrónica. En el caso de los materiales conductores, el nivel de Fermi se sitúa dentro de la banda de conducción, mientras que en los semiconductores está localizado dentro de la banda de energía prohibida (Figura 8). La posición del nivel de Fermi puede ser desplazada a valores mayores o inferiores de energía mediante la sustitución de parte de los átomos del sólido por impurezas o bien mediante el dopado con otros semiconductores [14].

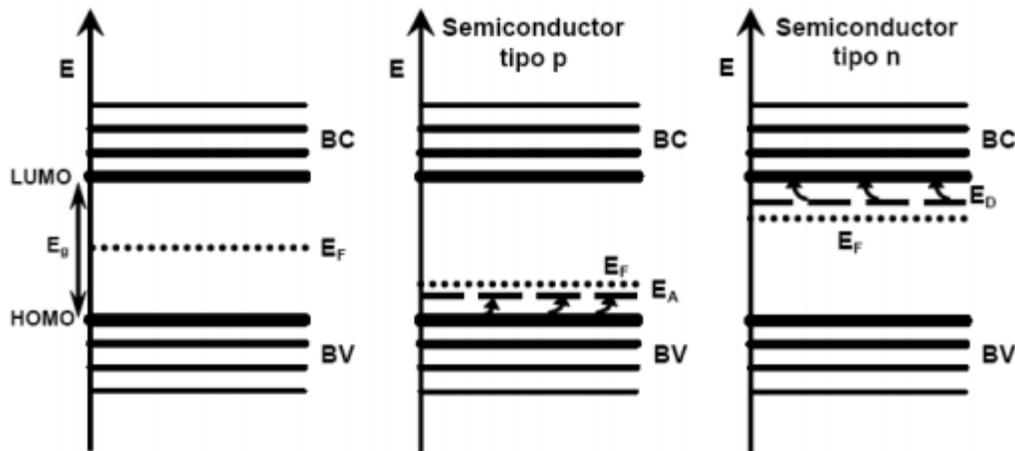


Figura 8. Estructura de Bandas y Posición de la Energía de Fermi (E_f) en Materiales Semiconductores.

De este modo, los semiconductores tipo p contienen impurezasceptoras de electrones que introducen estados localizados de energía E_A y provocan un descenso de E_F , el cual se sitúa en la proximidad de la banda de valencia. La reducción de estas especies consume electrones de la banda de valencia conduciendo a un aumento de la densidad de huecos, que serán los portadores de carga mayoritarios. En los semiconductores tipo n, en cambio, las impurezas son dadoras de electrones situados en niveles energéticos

ED. Cuando los átomos de dichas impurezas se oxidan, transfieren electrones a la banda de conducción del semiconductor y EF se desplaza a niveles energéticos superiores.

En cuanto a la producción de H₂ mediante descomposición fotocatalítica del agua se han estudiado varios materiales semiconductores como el SrTiO₂, CdS, WO₃, Fe₂O₃, etc. Sin embargo no todos ofrecen las mismas garantías ni alcanzan las mismas eficiencias para la producción de hidrógeno. Algunos de las limitaciones que se puede encontrar en el uso de fotocatalizadores son su baja estabilidad (fotocorrosión), su baja eficiencia en el aprovechamiento de luz de longitud de onda en el visible y su elevado coste.

Esta serie de limitaciones son las que marcarán la elección de un fotocatalizador u otro en función de las condiciones de operación. A pesar de que la anchura del EG no es la óptima para el aprovechamiento de la luz solar, la mayor resistencia del TiO₂ a la corrosión fotoinducida, unida a su bajo coste e inocuidad, hacen que este material sea uno de los más prometedores para su aplicación en los procesos de producción de H₂ por descomposición fotocatalítica de agua.

2.6 Dióxido de Titanio

De todos los óxidos semiconductores, el TiO₂ es el fotocatalizador por excelencia, ya que se trata de uno de los más activos y estables en medio acuoso, no resulta perjudicial para el medio ambiente, es abundante y tiene un coste aceptable [22].

Es bien reconocido que la fotoactividad de TiO₂ depende de la estructura y la microestructura del polvo semiconductor. La estructura del TiO₂ parte de la coordinación octaédrica del Ti⁴⁺ que se encuentra rodeado de seis átomos de O₂.

Dependiendo de cómo se establezcan las uniones entre los octaedros unitarios, aparecen las tres fases cristalinas más relevantes anatasa, rutilo y brookita. En la Figura 9 se visualizan las fases cristalinas que diferencian al TiO₂ [12].

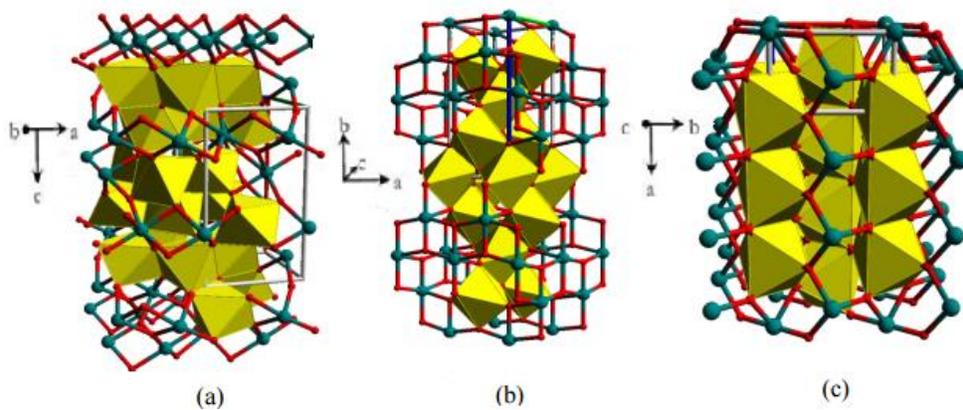


Figura 9. Configuración de las Fases Cristalinas de TiO_2 : a) Anatasa; b) Rutilo y c) Brookita
Otras de sus características más relevantes son:

- Su estequiometría real es TiO_{2-x} , lo que le convierte en un semiconductor tipo n con un valor de EG de 3,03 eV para el caso del rutilo y 3,2 eV en la anatasa. Ambos corresponden a longitudes de onda en la región del ultravioleta y son sensibles a múltiples factores como el tamaño del cristal, presencia de defectos o impurezas en el material, o el método de síntesis.
- Alta estabilidad química, siendo sólo disuelto en ácido sulfúrico o fluorhídrico concentrados, o bien por ataque de sólidos fundidos ácidos o básicos.
- Elevada resistencia a la fotocorrosión.
- El dióxido de titanio es un anfótero, mostrando un carácter ácido y básico débiles, con punto isoeléctrico en torno a $\text{pH} = 6,5$ (variable según el método de preparación).
- La superficie del TiO_2 es polar y, por tanto, hidrofílica. En contacto con el agua, ésta es quimisorbida y disociada provocando la hidroxilación superficial del TiO_2 generando grupos OH^- de diferentes grados de reactividad en función de su localización.

Actualmente, la eficiencia de la producción de H_2 mediante descomposición fotocatalítica del agua, empleando el TiO_2 como catalizador, se ve comprometida por tres razones fundamentales ^[12,23]:

- Recombinación de los pares e^-/h^+ : los electrones generados en la banda de conducción pueden recombinarse rápidamente con los huecos creados en la banda de valencia perdiéndose la energía aportada por la radiación en forma de calor. Este hecho, como ya se comentó anteriormente, puede evitarse mediante el empleo de soluciones dadoras de electrones que previenen la recombinación y/o mediante el dopado con metales.
- Reacción inversa favorable: la descomposición de agua en hidrógeno y oxígeno supone un gran aporte de energía, de manera que la reacción inversa es mucho más favorable tanto termodinámica, como cinéticamente. La adición de carbonatos e hidróxido sódico al medio puede inhibir esa reacción inversa, evitando la recombinación del hidrógeno obtenido con el oxígeno para dar agua.
- Baja eficiencia de aprovechamiento de la radiación solar: sólo es activo en la región ultravioleta cercana (UV) debido a que su anchura de banda prohibida (band-gap) se encuentra entre 3,02–3,25 eV, según si su estructura cristalina es respectivamente, rutilo o anatasa. Por este motivo, el TiO_2 sólo puede aprovechar alrededor de un 5% de la intensidad del espectro de la luz solar, que es la parte que corresponde a la región ultravioleta que se encuentra por debajo de $\lambda = 400$ nm. Por tanto, la aplicación práctica del TiO_2 para obtener H_2 pasa por la necesidad de desplazar su absorción de radiación hacia la región del visible, lo cual conseguiría situar la descomposición fotocatalítica del agua como un método de punta en la producción de H_2 desde el punto de vista económico, ambiental y social.

2.6.2 Modificación del TiO₂.

Debido a que la actividad fotocatalítica del TiO₂ se encuentra limitada por el bajo aprovechamiento de la radiación solar y por la rápida recombinación de los pares electrón-hueco generados, se han evaluado distintas técnicas para solventar estas limitaciones. En la mayoría de los casos estas se basan en la incorporación de nuevas especies a la composición del catalizador o en la modificación estructural del mismo para lograr desplazar la actividad al visible y disminuir la recombinación de los portadores de carga.

Se ha encontrado que el dopado con metales e iones metálicos permite la sustitución parcial de los átomos en el dióxido de titanio por metales nobles, que introducen nuevos niveles energéticos entre las bandas de valencia y de conducción del TiO₂, reduciendo así la energía necesaria para provocar la promoción de los electrones.

En el exhaustivo trabajo realizado por Choi y colaboradores ^[24], se estudió el efecto del dopado de nanopartículas de TiO₂ con 21 metales. En algunos casos se mejoró la capacidad oxidativa y en otros la capacidad reductiva de la TiO₂. Cuando se empleó Fe⁺³, Mo⁺⁵, Ru⁺³, Os⁺³, Re⁺⁵, V⁺⁴ y Rh⁺³ a niveles de 0.1-0.5% se incrementó la fotoreactividad, tanto para la reducción como para la oxidación. En cambio, el dopaje con Co⁺³ y Al⁺³, provocó la disminución de la fotoreactividad. Los investigadores justificaron sus resultados postulando una compleja dependencia entre la fotoreactividad con parámetros como la naturaleza, concentración y distribución del dopante ^[23].

Así mismo la actividad fotocatalítica del dióxido de titanio puede ser mejorada con sólidos empleados como soporte (materiales porosos, tales como carbón activado o sílice) y así como también la recuperación del catalizador luego de su uso, por ejemplo, la adición de SiO₂ aumenta el área superficial disponible del catalizador, lo que permite aumentar la cantidad de superficie de agua adsorbida y grupos hidroxilo.

Esta mejora en la adsorción de moléculas de agua en la superficie de la sílice, a su vez mejora la actividad fotocatalítica de $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ -óxidos mixtos en comparación con puro, lo que ha sido atribuido en algunos casos a un posible mecanismo de transferencia de cargas a través de los bordes de grano generados en el material aglomerado.

Recientemente, se ha distinguido el empleo de cristales fotónicos ($\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$) en vista a su capacidad de aprovechar los fotones incidentes en el sistema con la energía requerida por el sólido semiconductor. Un cristal fotónico es un material nanoestructurado que presenta una banda de energías prohibidas para la propagación de fotones. En el intervalo de las frecuencias correspondientes a este salto fotónico no existen densidades de estado capaces de anular los fotones generados en átomos excitados, lo que implica que los mismos quedarán confinados en el material. Con un sistema ópticamente activo como un semiconductor acoplado convenientemente a un cristal fotónico se puede inhibir la emisión espontánea. Otra ventaja asociada a estos sistemas es el incremento del camino óptico del fotón debido al aumento de las interacciones entre el sólido y los fotones incidentes, así como la disminución de la velocidad de propagación cerca del salto de banda fotónico. Estos fenómenos aumentan la población de pares electrón-hueco favoreciendo así las reacciones de foto-oxidación. Así mismo, se han reportado trabajos en los que la estructura periódica se construye con materiales más accesibles y de fácil preparación como es el caso de las microesferas de carbón, cuya versatilidad en la síntesis favorece el escalamiento. Además su composición superficial y elevadas áreas específicas promueven reacciones superficiales [27].

3 ANTECEDENTES

Gálvez y col. estudiaron en el año 2001 el efecto de la disposición del catalizador dentro del reactor fotocatalítico [25]. Ellos concluyen con su trabajo que los factores más importantes para la utilización de un reactor fotocatalítico son: *i)* El catalizador resulta más eficiente cuando se usa en suspensión si se compara con sólido, s soportados en materiales inertes, *ii)* El aumento de la concentración del catalizador disminuye exponencialmente la penetración de la luz y debe determinarse experimentalmente el valor óptimo para cada reactor, *iii)* se debe evitar la sedimentación del catalizador en suspensión, mediante agitación constante, *iv)* Los materiales del reactor deben presentar una elevada transmitancia en el UV y resistencia a la degradación. Asimismo concluyeron en cuanto al rendimiento energético, que los diseños que sitúan la fuente de energía (habitualmente una lámpara UV) en el centro de un reactor anular, son los que dan mejores resultados.

Por su parte, Tejedor y col. reportaron en el año 2010 una investigación sobre la evaluación de la actividad catalítica de la Degussa P25 (el catalizador comercial más empleado del TiO_2) dopada con metales como cobre y níquel [26]. En sus ensayos, emplearon metanol al 10% como reactivo de sacrificio y una concentración de TiO_2 de 1g/L. Una vez que se ha activado toda la superficie del fotocatalizador puro la producción de H_2 alcanza un valor casi constante en torno a $2 \mu\text{mol}/\text{min} \cdot \text{g}_{\text{cat}}$. La producción de O_2 tiene una tendencia inversa a la del H_2 , disminuye mucho en los primeros minutos y se estabiliza en torno a $1 \mu \text{mol}/\text{min g}$. Concluyendo que, a medida que desaparece del medio el oxígeno del aire, por arrastre y por reacción con el metanol, la única fuente de producción de O_2 es la descomposición del agua ya que por estequiometría, es aproximadamente la mitad que la de H_2 .

Ahora bien, al comparar la actividad del TiO_2 puro con los sólidos dopados con cobre y níquel, obtuvieron un aumento considerable en la producción de hidrógeno. En el caso del TiO_2 dopado con cobre, la producción de H_2 alcanza un valor aproximado de $20\mu\text{mol}/\text{min}\cdot\text{g}_{\text{cat}}$ lo que conlleva a una acumulación en torno a los $4800\mu\text{mol}/\text{min}\cdot\text{g}_{\text{cat}}$ en 4 horas de reacción. Mientras que al usar níquel como dopante, se alcanzan unos niveles de producción acumulada de $5150\mu\text{mol}/\text{min}\cdot\text{g}_{\text{cat}}$ en 4 horas. La presencia de estos dopantes, disminuye la recombinación de los portadores de carga permitiendo entonces que se lleven a cabo las reacciones fotocatalíticas en la superficie del TiO_2 .

En función de los resultados encontrados en la literatura, en el grupo de trabajo del Laboratorio de Tratamiento Catalítico de Efluentes de la Escuela de Química de la Universidad Central de Venezuela se han evaluado distintas estrategias para la modificación del TiO_2 implementadas principalmente en la fotooxidación de materia orgánica con el fin de depurar aguas residuales. Para este estudio, se seleccionaron los sólidos que han resultado más eficientes para considerar la factibilidad de su aplicación en la producción de hidrógeno. En este sentido, se tendrán tres grupos de materiales descritos a continuación:

a) Sólidos dopados y co-dopados: Serán evaluados tres materiales, a saber, TiO_2 dopado con hierro (Fe/TiO_2); TiO_2 reducido en atmósfera de hidrógeno (R/TiO_2) y un material co-dopado conformado por una mezcla mecánica de los materiales anteriores (MM/TiO_2). Estos materiales fueron evaluados en la fotooxidación de fenol encontrándose que el sólido dopado con hierro resulta 1,8 veces más fotoactivo que el TiO_2 puro; el TiO_2 reducido 1,6 veces más fotoactivo y la combinación de ambos logra triplicar la actividad del TiO_2 . Es importante señalar, que estos estudios fueron realizados empleando una fuente de luz visible revelando la potencialidad de estos materiales bajo luz solar^[27].

b) Sólidos soportados: En el estudio realizado por Fuentes ^[27] se encontró que la incorporación de las nanopartículas de TiO_2 co-dopado a esferas de SiO_2 y carbón permitió obtener materiales más efectivos que el TiO_2 puro sobre la degradación de distintos fenoles, tanto a escala laboratorio como a escala banco. En este sentido se planteó que un mecanismo de transferencia de cargas a través de los bordes de grano existentes en las interfases de los sistemas, es el responsable de las mejoras en la fotoactividad.

c) Sólidos tipo perovskita: El empleo de perovskitas tipo ABO_3 , como el SrTiO_3 , presentan una gran versatilidad en aplicaciones fotocatalíticas, especialmente en la producción de hidrógeno. Al ser un semiconductor de banda ancha como el TiO_2 , puede ser modificado con técnicas similares para desplazar su absorción hacia el visible ^[28-29]. Al introducir el estroncio en la estructura cristalina del TiO_2 , se generan defectos de red, por lo que emplear estos materiales nos permitirá evaluar el efecto de dichos defectos en la actividad fotocatalítica del TiO_2 .

4 OBJETIVOS

4.1 Objetivo General

Estudiar la factibilidad de producción de hidrógeno a través de la ruptura fotocatalítica de la molécula de agua empleando óxido de titanio.

4.2 Objetivos Específicos

- ✓ Establecer los parámetros operacionales de un reactor a escala laboratorio de producción de hidrógeno basado en la ruptura fotocatalítica de la molécula de H₂O, empleando TiO₂ puro como catalizador.
- ✓ Establecer el efecto de agentes de sacrificio (Etanol y Fe⁺³ /Fe⁺²) sobre la producción de hidrógeno.
- ✓ Evaluar la capacidad de producción de hidrógeno de diversos sólidos basados en TiO₂ modificado, empleando los parámetros operacionales óptimos.

5 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

5.1 Reactor fotocatalítico

El fotoreactor está fabricado en vidrio Pyrex® con una capacidad de 300mL, dispone de una abertura lateral inferior (entrada de gas) por donde se burbujea gas de argón de alta pureza (99%) y una abertura lateral superior (salida de gases).

En la salida se colocó una pequeña trampa de zeolita, empacada en la tubería, esto permite remover el vapor de agua generado de los gases de reacción que serán inyectados en el cromatógrafo, inmediatamente después se encuentra un septum, donde se realiza la recolección de las muestras gaseosas.

En la parte superior se encuentra una abertura que permite la introducción de la fuente de radiación UV de forma concéntrica, la radiación proviene de una lámpara de vapor de mercurio de baja presión con potencia de 22W, modelo Atlantic Ultraviolet Germicidal Lamp GPH436T5L/4P y salida espectral de 254nm (UVC).

El reactor descansa sobre una plancha de agitación, que permite mantener suspendido el fotocatalizador. Todo el sistema, a su vez, está dispuesto dentro de una caja de PVC negro con tapa, para proteger los alrededores de la radiación ultravioleta. Las figuras 10 y 11, representan un esquema del sistema de reacción así como una fotografía del mismo.

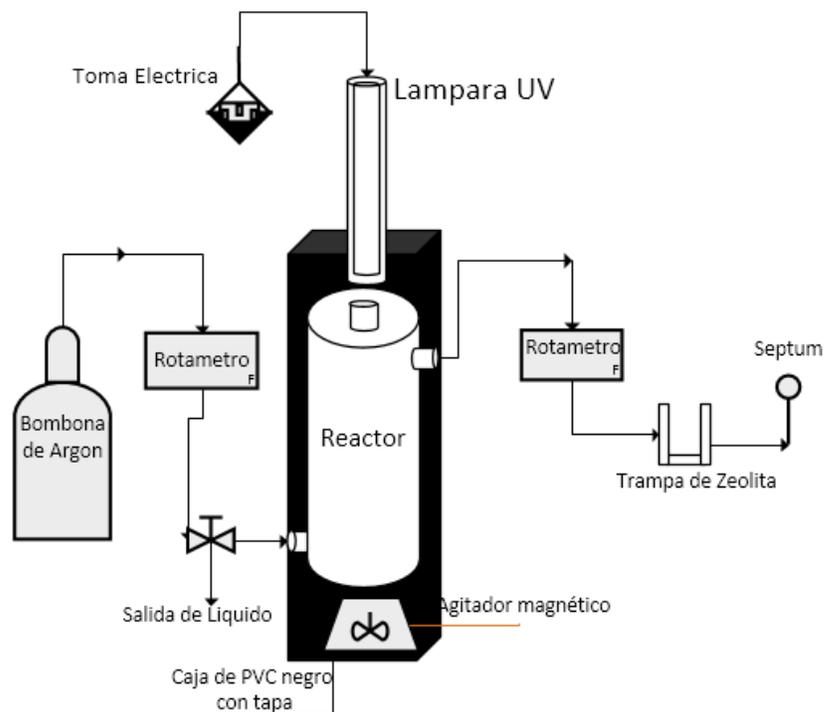


Figura 10. Esquema general de la instalación experimental.

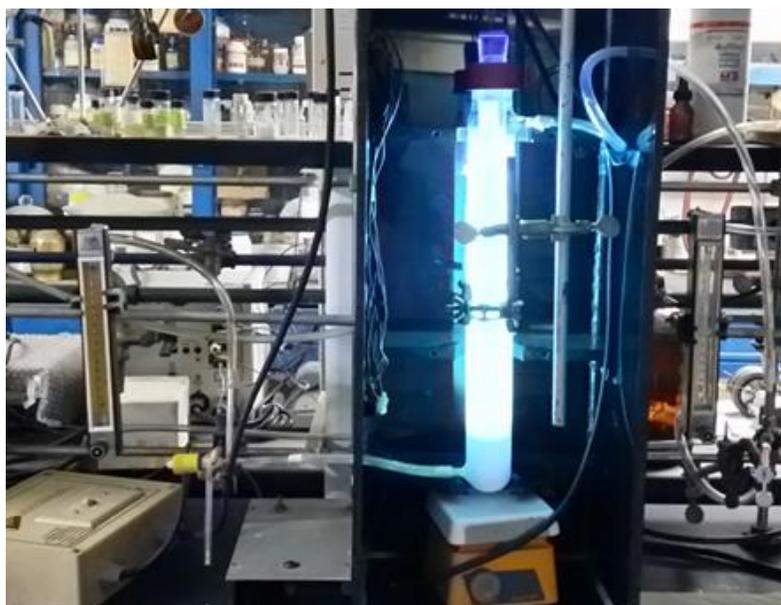


Figura 11. Fotografía del Reactor con lámpara de luz UV empleado para las Reacciones fotocatalíticas a escala de laboratorio.

5.2. Reacciones Fotocatalíticas

Todos los experimentos de producción fotocatalítica de hidrógeno se llevaron a cabo a temperatura ambiente (25-30°C) y a presión 1atm, con agitación magnética constante. En un experimento cualquiera, se colocó en suspensión la cantidad apropiada del catalizador en un volumen dado de agua destilada y el agente de sacrificio. El sistema fue agitado y purgado con argón ($\geq 99\%$) por 30 minutos antes del encendido de la lámpara UV, el purgado se realizó pasando un caudal fijo de gas portador a través del reactor para evacuar todo el O_2 que estuviera presente en la fase gaseosa del medio de reacción. El caudal se reguló mediante un rotámetro ubicado a la entrada del reactor y se comprobó mediante un rotámetro ubicado a la salida, Esto se hizo para asegurar un funcionamiento en régimen estacionario y garantizar la ausencia de fugas en la instalación. En este mismo periodo de tiempo, se permitió que se estableciera el equilibrio de adsorción-desorción en ausencia de oxígeno. La reacción fotocatalítica se inició cuando se encendió la lámpara (las cantidades de reactivos, flujo del gas de arrastre y tiempo de reacción serán establecidos en el punto II en la sección 5.4), durante este tiempo se tomaron muestras gaseosas en forma manual, cada 3 minutos hasta completar el tiempo de reacción.

5.3. Cuantificación

La detección y cuantificación de la fase gaseosa generada dentro del reactor se llevó a cabo usando un cromatógrafo de gases marca HP equipado con una columna de relleno (fase estacionaria Carboxen 1000) y un detector de conductividad térmica (TCD). Las condiciones del cromatógrafo: temperatura 60°C y tiempo de análisis de 3 minutos por corrida se fijaron en base a un número limitado de ensayos, para el correcto análisis de los gases. (Picos bien resueltos y con intensidad apreciable).

Se utilizó Argón (99.999%) para GC, provisto por la casa AGA gases. El método de toma de muestras fue manual, inyectando en todos los casos un volumen fijo de 1ml tomado del reactor con una jeringa Hamilton de 2ml integrada con una válvula de seguridad. Transcurrido el tiempo de reacción, la disolución final se filtró a presión reducida con una placa porosa de $0,45\mu\text{m}$, con el fin de recuperar el catalizador. Una vez recuperado el catalizador se secó en una estufa a 110°C .

Las señales de hidrógeno y oxígeno obtenidas en cada cromatograma permitieron calcular los μmoles de ambos gases en función del volumen de muestra inyectado. A partir de este valor, el caudal de la mezcla de gases de salida y los gramos de catalizador, fue posible estimar el caudal de hidrógeno (u oxígeno) que será reportado como $\mu\text{mol}/\text{min}\cdot\text{g}$ y la cantidad de hidrógeno total producido $\mu\text{mol}/\text{g}$. Estos parámetros, se representaron en gráficas, con las que se evaluó y se determinó la eficiencia del sistema, con cada variable modificada.

Para elaborar la curva de calibración de los gases se varió el volumen de inyección del gas, empleando cilindros de hidrógeno y oxígeno de alta pureza, provistos por AGA gases. Las muestras de gas se tomaron a diferentes volúmenes (2,5; 5,0; 7,5; 10,0; 12,5; 15,0; 20,0 y 25,0) μL , y la intensidad de la señal fue representada en función de los moles del gas que fueron calculados a partir de la ecuación de estado de los gases ideales considerando las condiciones ambiente y los volúmenes de inyección (ver Apéndice 10.1: Curva de calibración). En el caso del oxígeno, fue considerado el factor de respuesta para la temperatura empleada (60°C), el cual corresponde a 0,94 ^[30] Este valor, multiplicado a la intensidad del pico de oxígeno permitió realizar la corrección correspondiente.

5.4. Determinación de los Parámetros Operacionales

Se establecieron las condiciones de reacción de la siguiente manera:

- I. Con un volumen de agua fijo y una concentración fija de catalizador TiO_2 puro (1,5g/L), se buscó una condición de burbujeo de argón adecuada que permitiera cuantificar una cantidad reproducible de H_2 . Se varió el flujo en tres valores, a saber, 5; 7 y 10mL/min.
- II. Con un volumen de agua fijo, una concentración fija de catalizador TiO_2 puro (1,5g/L), y el flujo de gas de arrastre establecido en el punto anterior, se buscó el tiempo de reacción necesario para alcanzar la máxima producción de hidrógeno. Este lapso de tiempo fue usado para las siguientes reacciones.
- III. Con la condición de burbujeo y tiempo máximo de reacción se varió la masa del catalizador manteniendo fijo el volumen de agua. La masa empleada correspondió con las siguientes concentraciones de catalizador: 0,5- 1,0- 1,5- 2,0- 2,5- 3,0 g/L.
- IV. Con las condiciones operacionales anteriores se estudió el efecto del uso de un reactivo de sacrificio a relaciones molares, empleando las típicamente reportadas en la literatura [13, 14, 31, 32]:
 - Etanol con una relación molar de 20%v/v.
 - Sal de hierro, con una relación molar (0,5-1,5mmol/l de $\text{Fe}^{+2}/\text{Fe}^{+3}$). 0,0297g $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ y 0,1202g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

V. Al fijar todas las condiciones óptimas para alcanzar la máxima producción de hidrógeno empleando el sistema de reacción construido, se probaron distintos sólidos modificados de TiO_2 que previamente fueron sintetizados y caracterizados por el grupo de trabajo del Laboratorio de Tratamiento Catalítico de Efluentes de la Escuela de Química de la Universidad Central de Venezuela. Se emplearon los tres grupos de sólidos mencionados a continuación:

a.1. TiO_2 dopado: Fe/TiO_2 , R/TiO_2 , MM/TiO_2 .

a.2. TiO_2 soportado: $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, $\text{TiO}_2\text{-C}$.

a.3. Sólido tipo perovskita: SrTiO_3 .

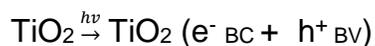
6 DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Para realizar un análisis más eficiente de los resultados y ayudar a una discusión clara esta sección se dividió en tres partes: 1) Determinación de los parámetros operacionales, 2) Efecto de los agentes de sacrificio en la producción de hidrógeno y 3) Pruebas Fotocatalíticas con diferentes TiO₂ modificados.

6.1 Determinación de los Parámetros Operacionales

La investigación se centró en la correcta puesta en marcha de un reactor fotocatalítico para la producción de hidrógeno a partir de la escisión de la molécula de agua, esta fue lograda instalando el esquema planteado en la figura 10, verificando la ausencia de fugas en el equipo y seleccionando los parámetros operacionales óptimos que permitan la mayor cuantificación de hidrógeno posible (burbujeo de Ar, tiempo de reacción y masa del catalizador), para así utilizar este sistema en futuras investigaciones con otros materiales semiconductores.

Durante una reacción fotocatalítica el semiconductor es activado mediante la absorción de fotones de energía igual o superior a la energía de banda prohibida (EG), lo que lleva a la promoción de electrones e⁻ desde la banda de valencia a la banda de conducción, con la generación de huecos (h⁺) en la banda de valencia, conocidos como pares electrón-hueco (Reacción 6.1).



Reacción 6.1

Los foto-huecos generados reaccionan con las moléculas de agua adsorbidas provocando su ruptura en iones hidroxilo y protones, estos últimos dan lugar a la molécula de hidrógeno por su reducción con los electrones promovidos a la banda de conducción.

[13]. El siguiente esquema de reacciones ilustra esta secuencia:



Según el esquema de reacciones se obtiene entonces la mitad de oxígeno que de hidrógeno, según la estequiometría de la molécula.

En un experimento inicial se establecieron las siguientes condiciones: 1,5g/L de TiO_2 puro, 300ml de H_2O , 240min de reacción y flujo de Ar de $7cm^3/min$ para poner a prueba el sistema de reacción instalado bajo algunos parámetros típicos encontrados en la literatura. En este primer experimento, se obtuvieron los siguientes perfiles de cantidad de gas vs tiempo de reacción.

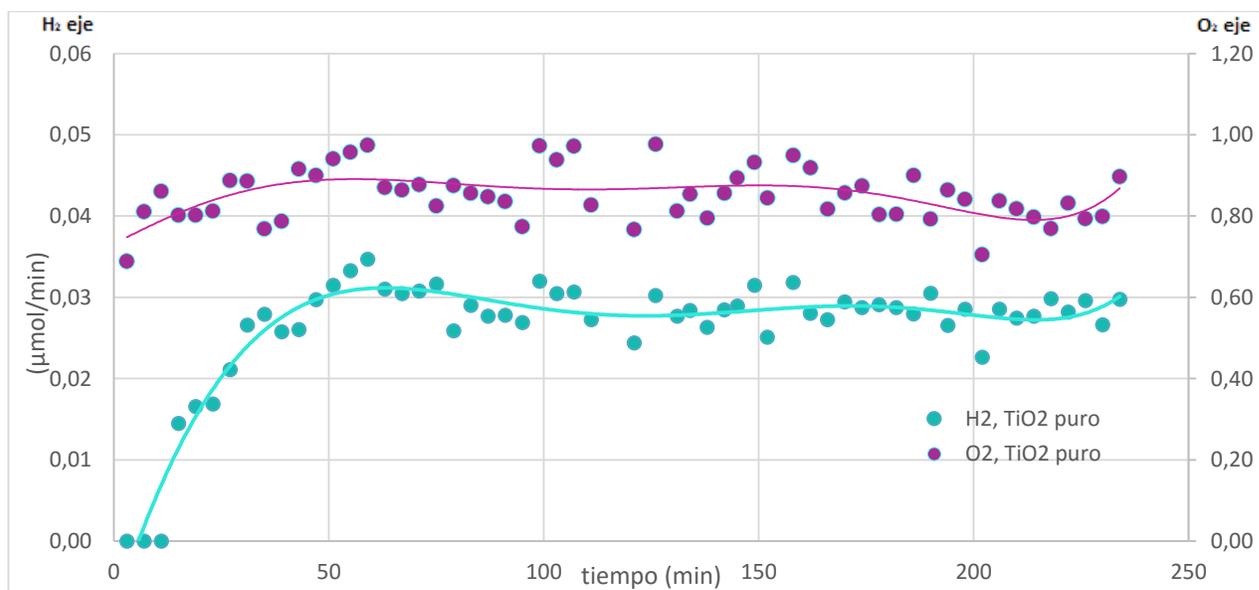


Figura 12. Producción de hidrógeno y oxígeno en función del tiempo, empleando los siguientes parámetros: 1,5g/L de TiO_2 puro en 300 ml de H_2O , 240min de reacción y flujo de Ar de $7cm^3/min$.

Se puede observar el aumento gradual de la cantidad de hidrógeno y oxígeno a medida que es irradiado el TiO_2 , este incremento se debe a la acumulación progresiva de los gases en el reactor. Una vez se ha activado toda la superficie del fotocatalizador la producción de H_2 alcanza un valor casi constante en torno a los $0.03 \mu\text{mol}/\text{min}$. Sin embargo, la cantidad de oxígeno cuantificado está alrededor de los $0.904 \mu\text{mol}/\text{min}$, indicando que no se obtienen las cantidades esperadas según la estequiometría. Este resultado sugiere, que bajo estas condiciones, la velocidad de recombinación del par electrón-hueco es mayor que la transferencia de carga superficial, impidiendo la reacción con las moléculas de agua. Esto evidencia la necesidad de emplear un agente de sacrificio que impida la recombinación de los portadores de carga y aumente la eficiencia de la reacción. Galinska y col. reportaron este mismo comportamiento en su sistema de reacción, indicando que el metanol actúa como un buen agente de sacrificio en comparación con otros alcoholes superiores ^[31]. En este sentido, es importante acotar que el sistema de reacción empleado en esta investigación no cuenta con un sistema de refrigeración, por lo que el uso del metanol no hubiese resultado eficiente a pesar de ser el agente de sacrificio usualmente empleado. Por esta razón, se escogió el etanol, que al presentar un comportamiento comparable pero un mayor punto de ebullición, resulta más apropiado para nuestras condiciones experimentales. Una vez conocida la necesidad de emplear un agente de sacrificio durante todos los experimentos, y tomando en consideración condiciones ya reportadas en la literatura, se procedió a evaluar los parámetros descritos en la sección 5.4.

En primer lugar, se estudió el efecto del burbujeo del gas de arrastre, para ello se seleccionaron los flujos de Argón de 5, 7, $10 \text{ cm}^3/\text{min}$, debido a que con estos valores el burbujeo es lo suficientemente lento como para dejar que los gases generados se acumulen en el reactor, pero al mismo tiempo lo suficientemente rápido para que exista un burbujeo continuo que permita una agitación apropiada para que ocurra la transferencia de masa en el sistema catalítico. Las Figuras 13, 14 y 15 presentan la formación de H_2 y O_2 bajo cada flujo evaluado:

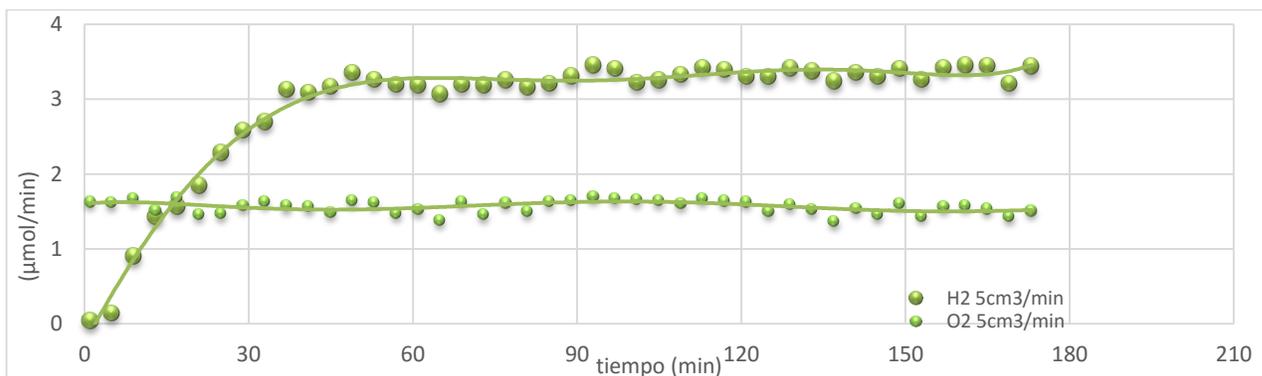


Figura 13. Variación de Flujo de Argón. Producción de hidrógeno y oxígeno en función del tiempo, empleando los siguientes parámetros: 1,5g/L de TiO_2 puro en 230 ml de H_2O , 70mL de EtOH, 180 min de reacción y 5 cm^3/min de Ar.

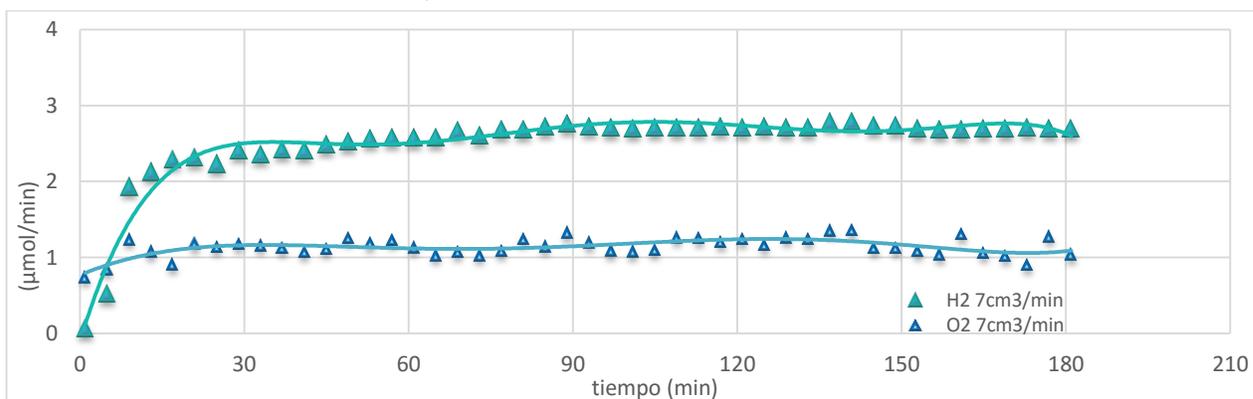


Figura 14. Variación de Flujo de Argón. Producción de hidrógeno y oxígeno en función del tiempo, empleando los siguientes parámetros: 1,5g/L de TiO_2 puro en 230 ml de H_2O , 70mL de EtOH, 180 min de reacción y 7 cm^3/min de Ar.

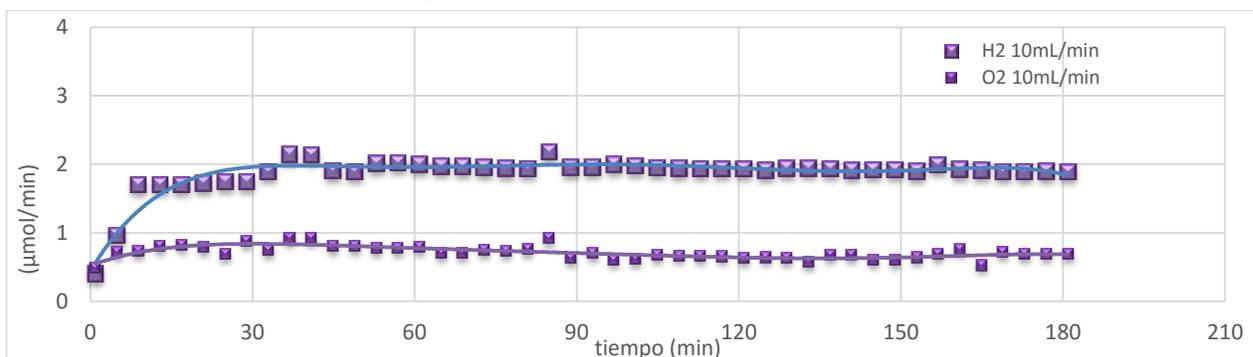


Figura 15. Variación de Flujo de Argón. Producción de hidrógeno y oxígeno en función del tiempo, empleando los siguientes parámetros: 1,5g/L de TiO_2 puro en 230 ml de H_2O , 70mL de EtOH, 180 min de reacción y 10 cm^3/min de Ar.

En las figuras anteriores se puede observar como a medida que se aumenta el flujo de argón disminuye la cantidad de gases, esto puede ser explicado porque a un menor flujo los gases generados pueden acumularse en el reactor más eficazmente.

En la figura 16, se comparan los perfiles de producción de hidrógeno para los tres caudales evaluados. En la misma se puede observar, que si bien al trabajar con un flujo de $5\text{cm}^3/\text{min}$ la cantidad de gas acumulada es mayor, también resulta mayor la dispersión de los puntos, mientras que con un flujo de $7\text{cm}^3/\text{min}$, la cantidad de hidrógeno cuantificada es mucho más reproducible. Esto puede ser justificado porque al menor caudal evaluado las burbujas del gas de arrastre formadas en la entrada del reactor variaban de forma y tamaño constantemente, provocando que la entrada de gas al reactor no fuera homogénea. Por esta razón, se escogió el caudal de $7\text{cm}^3/\text{min}$ para las siguientes reacciones.

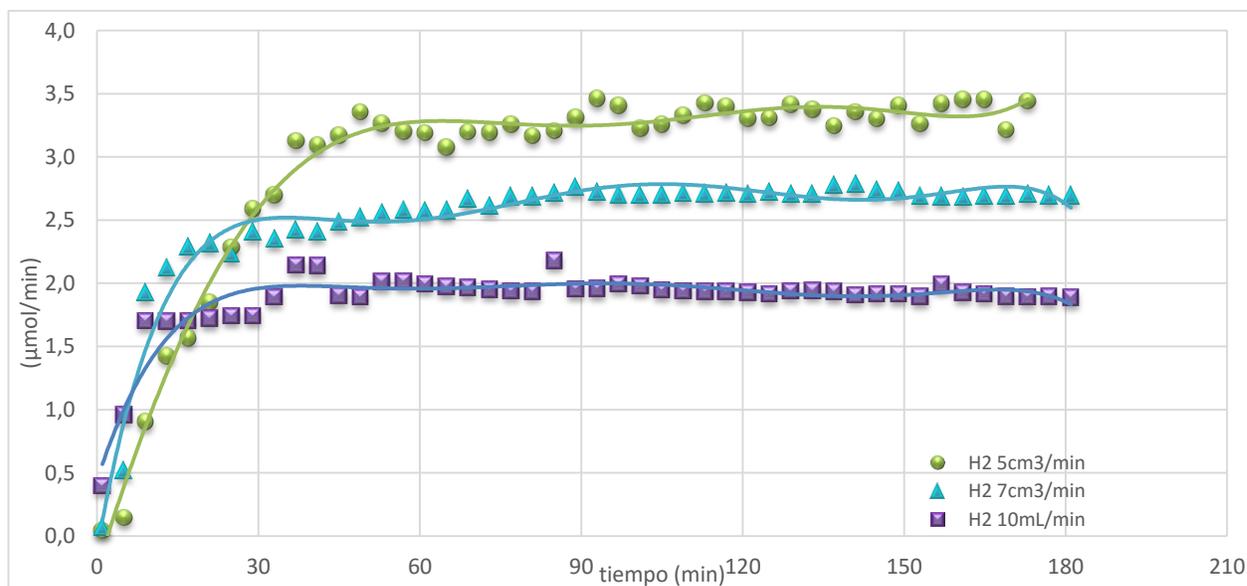


Figura 16. Grafica comparativa de la Producción de Hidrógeno en función del tiempo, **variando el flujo del gas de arrastre**. Se emplearon los siguientes parámetros: $1,5\text{g}/\text{L}$ de TiO_2 puro en 230 ml de H_2O , 70mL de EtOH , 180 min de reacción.

Luego, como se pudo observar en las figuras de la 13 a la 16. La máxima cantidad de gases obtenida en cada sistema es alcanzada en las dos primeras horas de reacción, por lo que se seleccionó como tiempo de reacción fotocatalítica, un total de 180 minutos (3 horas) y con esto garantizar un tiempo suficiente para comparar los sistemas y que garantizara además la presencia de agente de sacrificio en el medio de reacción.

Una vez establecidas las condiciones de burbujeo y tiempo de reacción, se procedió a variar la masa del catalizador. En la figura 17 se grafica la máxima cantidad de hidrógeno y oxígeno obtenidas en función de la concentración del catalizador colocado en suspensión. A saber, las concentraciones evaluadas fueron: 0,5- 1,0- 1,5- 2,0- 2,5 3g/L de TiO_2 .

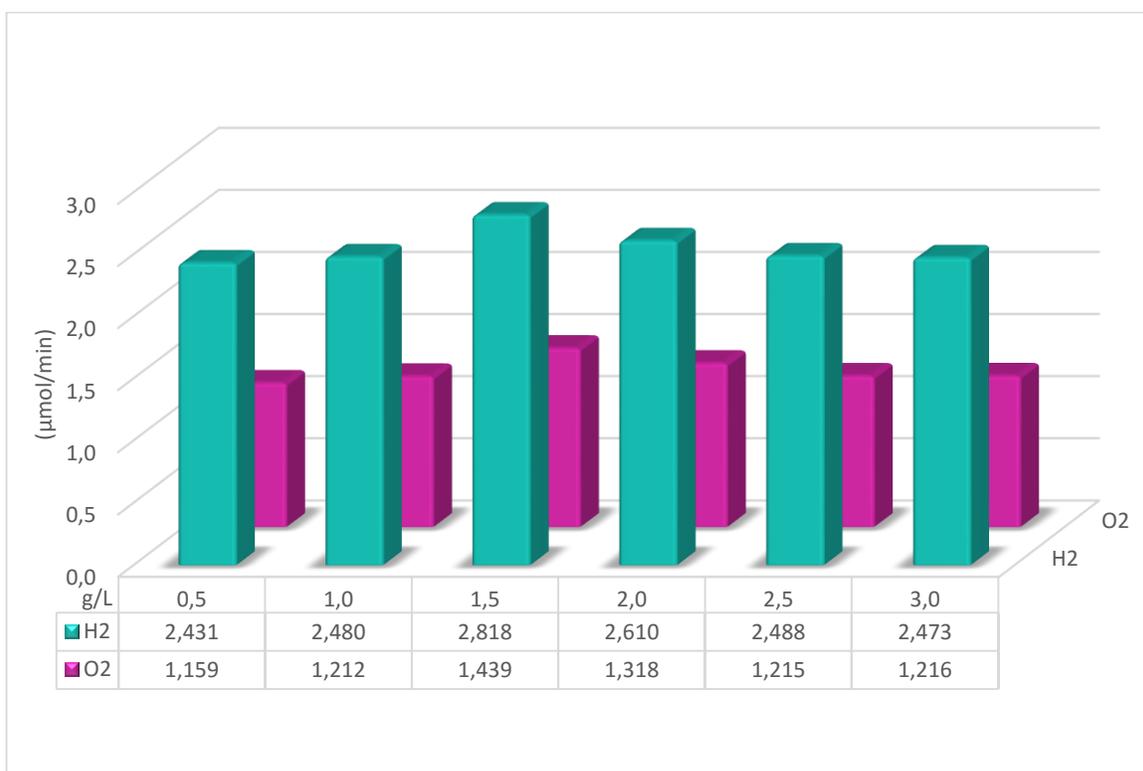


Figura 17. Grafica comparativa de la Máxima cantidad de Hidrógeno y Oxígeno producidos en función del tiempo **Variando la masa del catalizador** (0,5- 1,0- 1,5- 2,0- 2,5 y 3,0 g/L de TiO_2) en 230 ml de H_2O , 70mL de EtOH, 180 min de reacción y flujo de Ar de $7\text{cm}^3/\text{min}$.

Gálvez y col. estudiaron en 2001 la disposición del catalizador dentro de reactores fotocatalíticos [25], reportando que el efecto de la cantidad de catalizador es un factor que depende directamente de la geometría y de las condiciones de trabajo del fotoreactor empleado, concluyendo que para cada tipo de reactor existe una cantidad máxima de catalizador en la que, aproximadamente, todas las partículas están iluminadas.

En la figura 17, se puede apreciar que aunque no hay una variación muy notable en la generación de gases con el aumento de la cantidad de catalizador, se presenta un máximo cuando se trabaja con una concentración de 1,5g/L, luego de este valor la producción de H₂ y O₂ disminuye con el aumento de la cantidad de catalizador. Esto podría indicar, que la potencia de la lámpara empleada es lo bastante alta para garantizar que la mayor parte de las partículas del catalizador se encuentran bien iluminadas, en cualquier instante de tiempo, garantizado así la activación fotoquímica de la reacción. Es posible que por encima de 1,5g/L de catalizador, comience a presentarse un exceso de partículas que apantallan a aquellas partículas que se encuentran más alejadas del centro del reactor y por ende de la fuente de luz. En este caso el mejor resultado, variando la masa de catalizador, se obtiene empleando 0,4509 g de TiO₂ puro suspendidos en un volumen final de 300 mL (1,5 g/L).

6.2 Efecto de agentes de sacrificio en la producción de hidrógeno

Existen agentes donadores y aceptores de electrones que contribuyen con la descomposición fotocatalítica del agua para la formación de H₂ y O₂ respectivamente. En este apartado se presentan los resultados obtenidos de la utilización de etanol como agente dador de electrones y de una mezcla de los iones ferroso y férrico (Fe⁺²/Fe⁺³) como agente aceptor de electrones, esto nos permitirá verificar el efecto de cada tipo de agente de sacrificio sobre la reacción de producción de hidrógeno.

6.2.1 Etanol

Las figuras presentadas a continuación corresponden a la cuantificación de hidrógeno y oxígeno en $\mu\text{mol}/\text{min}$ en función del tiempo de reacción (3 horas); en 1,5g/L de TiO_2 puro suspendidos en una solución de 230ml de H_2O ; 70ml de EtOH y un flujo de Ar de $7\text{cm}^3/\text{min}$.

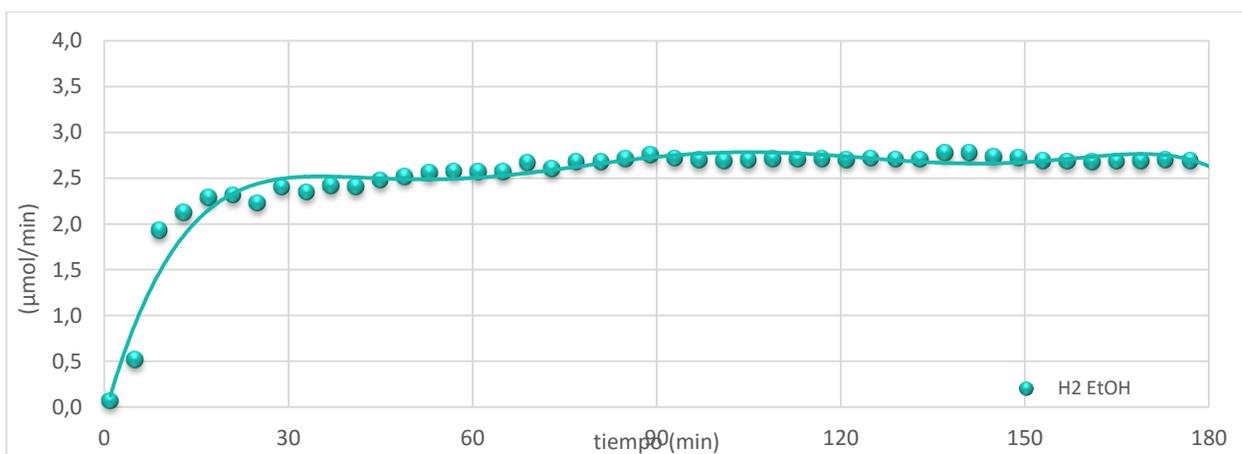


Figura 18. Efecto de agentes de sacrificio EtOH, Producción de Hidrógeno en función del tiempo, empleando los siguientes parámetros: 1,5g/L de TiO_2 puro en 230 ml de H_2O , 70 mL de EtOH, 180min de reacción y flujo de Ar de $7\text{cm}^3/\text{min}$.

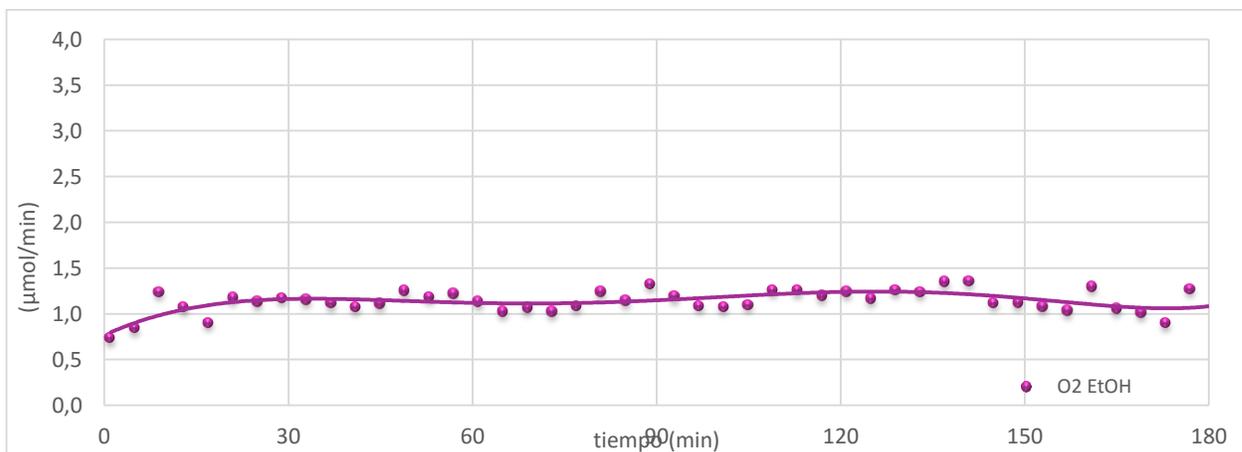


Figura 19. Efecto de agentes de sacrificio EtOH, Producción de Oxígeno en función del tiempo, empleando los siguientes parámetros: 1,5g/L de TiO_2 puro en 230 ml de H_2O , 70 mL de EtOH, 180min de reacción y flujo de Ar de $7\text{cm}^3/\text{min}$.

En las figuras 18 y 19 se observa la formación gradual de hidrógeno y oxígeno respectivamente a medida que es irradiado el TiO_2 , la velocidad de producción de H_2 experimenta un crecimiento exponencial durante los primeros 30 minutos. Este incremento se debe a la acumulación progresiva del H_2 en el reactor. Una vez se ha activado toda la superficie del fotocatalizador la producción de H_2 alcanza un valor casi constante en torno a los $2.7 \mu\text{mol}/\text{min}$ o $6.17 \mu\text{mol}/\text{min} \cdot \text{g}_{\text{cat}}$. Esta producción constante de hidrógeno detectada es comparable a la producción detectada por Tejedor [26], de $2 \mu\text{mol}/\text{min} \cdot \text{g}_{\text{cat}}$ quienes emplearon $1\text{g}/\text{L}$ de catalizador y 10% de agente de sacrificio en condiciones experimentales equivalentes a las de esta investigación.

La secuencia de reacciones de 6.1 hasta 6.4 se puede esquematizar en la siguiente figura:

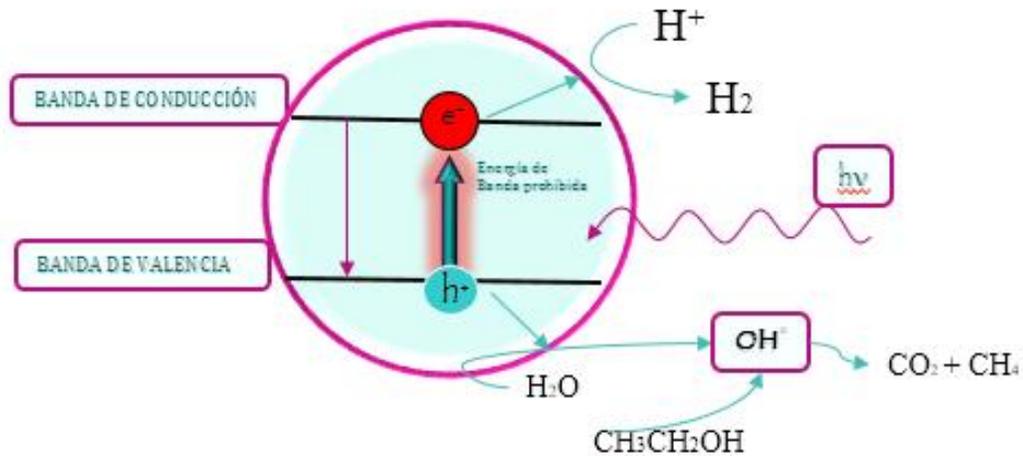


Figura 20. Pasos propuestos que ocurren en la superficie del catalizador durante un proceso fotocatalítico. Adaptación de la referencia [17]

Al incluir un alcohol como agente de sacrificio, se introduce un agente dador de electrones que atrapa los foto-huecos generados en la banda de valencia, oxidándose e impidiendo la formación de oxígeno que pueda recombinarse con el hidrógeno producido. Esto, por tanto favorece la reducción de los protones acuosos por parte de los electrones

fotogenerados. Esto indica que la tasa de producción de hidrógeno depende fuertemente de la naturaleza y concentración del sustrato orgánico empleado como agente de sacrificio. Este proceso recibe el nombre de *photoreforming*, y es termodinámicamente más factible que la descomposición directa del agua [13].

Al mismo tiempo, la descomposición fotoquímica de moléculas orgánicas también puede contribuir a un rendimiento más alto ya que, por lo general el hidrógeno es uno de los productos de descomposición. La reacción de descomposición fotocatalítica del agua para la producción de H₂ utilizando EtOH, tiene como mecanismo propuesto por varios estudios, la formación de diferentes radicales que dan lugar a los subproductos de la reacción que se presentan la siguiente secuencia de reacciones [17,26]:



Por otro lado, el etanol puede mineralizarse y consumir oxígeno, contribuyendo a la formación directa de hidrógeno por desplazamiento del equilibrio de la reacción de descomposición de agua:



De manera que no todo el H₂ obtenido se produce a partir del agua ya que son numerosos los estudios [18, 25, 26, 29] que han determinado que, bajo condiciones de reacción similares, el etanol empleado se puede mineralizar a través de una serie de estados intermedios, como se representa a continuación:



6.2.2 Mezcla de sales de hierro Fe⁺²/Fe⁺³

La ventaja de emplear sistemas del tipo Fe⁺³/Fe⁺² radica en la posibilidad de disponer de un mediador electrónico reversible, es decir, que no se agota durante el curso de la reacción, lo cual abarataría los costos del proceso. En este sentido, se probó la mezcla antes mencionada debido al potencial que presentan en estos sistemas catalíticos. Las figuras a continuación corresponden a la cuantificación de hidrógeno y oxígeno en $\mu\text{mol}/\text{min}$ detectadas por el cromatógrafo en función del tiempo empleando 1,5g/L de TiO₂ puro suspendidos en una solución de 300ml de H₂O; 0,5-1,5 mmol/ Fe⁺²/Fe⁺³ y un flujo de Ar de 7cm³/min.

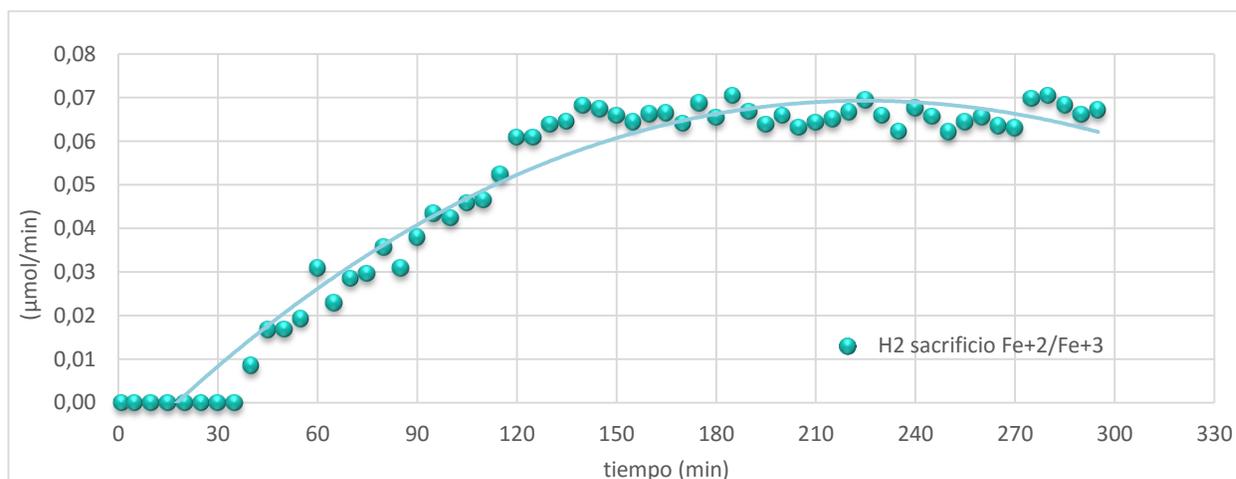


Figura 21. Efecto de agentes de sacrificio, mezcla de sales de hierro Fe⁺²/Fe⁺³, Producción de Hidrógeno en función del tiempo, empleando los siguientes parámetros: 1,5g/L de TiO₂ puro en 300 ml de H₂O, 7 cm³/min Ar, 180 min de reacción y 0,5-1,5mmol/l de Fe⁺²/Fe⁺³,

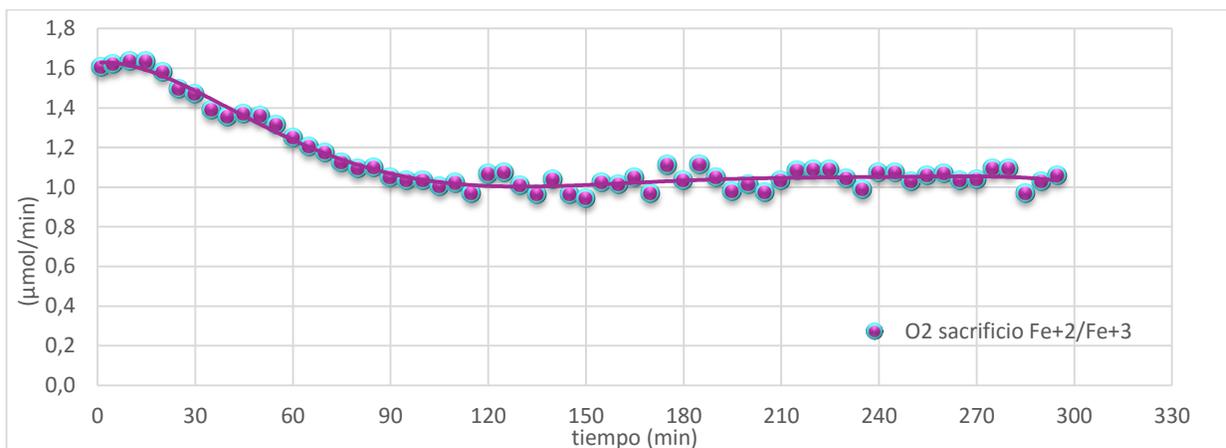


Figura 22. Efecto de agentes de sacrificio mezcla de sales de hierro $\text{Fe}^{+2}/\text{Fe}^{+3}$ 0,5-1,5mmoL/L, Producción de Oxígeno en función del tiempo, empleando los siguientes parámetros: 1,5g/L de TiO_2 puro en 300 ml de H_2O , 7 cm^3/min Ar y 180 min de reacción

Como se puede notar, al observar las figuras 20 y 21, la producción oxígeno es más alta que la producción de hidrógeno y a los 120min se alcanza la máxima producción de ambos gases, es de hacer notar que en los primeros 30min de reacción no se detectó hidrógeno, pero en ese mismo periodo de tiempo la concentración del oxígeno va decayendo, hasta que se estabiliza a un valor casi 15 veces mayor que el obtenido de hidrógeno. Es altamente conocido, que la presencia de iones hierro $\text{Fe}^{+2}/\text{Fe}^{+3}$ es necesaria para prevenir la rápida recombinación de los pares e^- , h^+ en la reacción fotocatalítica. Estudios previos han demostrado la alta funcionalidad de utilizar iones Fe^{3+} como aceptores de electrones eficientes, el cual se reduce a Fe^{+2} favoreciendo la oxidación de agua a O_2 . [32-35]. Sin embargo, el uso de iones Fe^{2+} como donadores de electrones para la producción eficiente fotocatalítica de H_2 no se ha reportado. Ohno y col. [34] han reportado que las propiedades únicas de esta reacción son debidas a la adsorción preferencial de iones de hierro (III) en TiO_2 por encima a la absorción de iones de hierro (II). Por lo que los iones férricos se van reduciendo continuamente a iones ferrosos hasta que se consumen por completo. La disminución en la producción de oxígeno observada en los primeros minutos de reacción pudo ser causada por el consumo de la especie Fe (III).

Sasaki y col. estudiaron el sistema de SrTiO_3 co-dopado con platino y rodio [32], demostrando que es posible la producción de hidrógeno en presencia de especies de Fe (II) como dador electrónico reversible. Cuando la reacción fue iniciada con FeCl_3 , reportan una predominante producción de oxígeno durante las etapas iniciales en una primera corrida, y también observan una disminución gradual de la cantidad de oxígeno obtenida. En una segunda corrida, luego de evacuar toda la fase gaseosa, se observa la producción estequiométrica de H_2 y O_2 . Por otro lado, cuando inician la reacción con FeCl_2 , encuentran una predominante evolución de hidrógeno en la primera corrida y cantidades estequiométricas en la segunda. En su caso, reportan que el estado estacionario se alcanza a concentraciones de 1,5 y 0,5 mmol/L para el Fe^{+3} y Fe^{+2} respectivamente. Este grupo de investigación también sugiere que al emplear una sal de sulfato férrico en lugar del cloruro férrico se logra reducir la velocidad de evolución del oxígeno en un 17%.

En función de lo antes expuesto, queda entonces el trabajo de encontrar las condiciones apropiadas para conseguir que la mezcla $\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+2}$ (en el sistema de reacción instalado) derive en una obtención ya sea estequiométrica de gases o una que favorezca una mayor producción de hidrógeno.

Es importante resaltar que el etanol como agente dador de electrones, promovió una mayor producción de hidrógeno y oxígeno que al utilizar sales de hierro con una relación molar $\text{Fe}^{+2}/\text{Fe}^{+3}$ de 0,5-1,5mmol/L, debido a que el etanol no solo contribuye a impedir la rápida recombinación de los pares de electrones-hueco de manera más eficiente sino que también este puede mineralizarse, consumir oxígeno, y contribuir a la formación directa de hidrógeno. También hay que tener en cuenta que algunos agentes de sacrificio redox, tales como el utilizado en esta investigación $\text{Fe}^{+2}/\text{Fe}^{+3}$, o I^-/IO_3^- , son absorbentes de luz por lo que competirán con el fotocatalizador en la absorción de la luz en determinadas condiciones [33]. Es por esto que se selecciona al EtOH como agente de sacrificio a utilizar en las Pruebas Fotocatalíticas con diferentes TiO_2 modificados.

6.3 Pruebas Fotocatalíticas con diferentes TiO₂ modificados.

Finalmente, se quiso verificar la foto-actividad de distintos sistemas previamente evaluados en el laboratorio, que han resultado altamente eficientes en la degradación de contaminantes orgánicos en agua bajo la misma técnica fotoquímica. Se estudiaron tres grupos de sólidos modificados: a.1. TiO₂ dopado: (Fe/TiO₂, R/TiO₂, MM/TiO₂); a.2. TiO₂ soportado: (TiO₂-SiO₂, TiO₂-C); a.3. Sólido tipo perovskita: SrTiO₃. La figura presentada a continuación corresponde a la máxima cuantificación de hidrógeno y oxígeno total producido $\mu\text{mol/g}$ empleando 1,5g/L de los distintos sólidos modificados de TiO₂, suspendidos en una solución de 230ml de H₂O, 70ml de EtOH y un flujo de Ar de 7cm³/min.

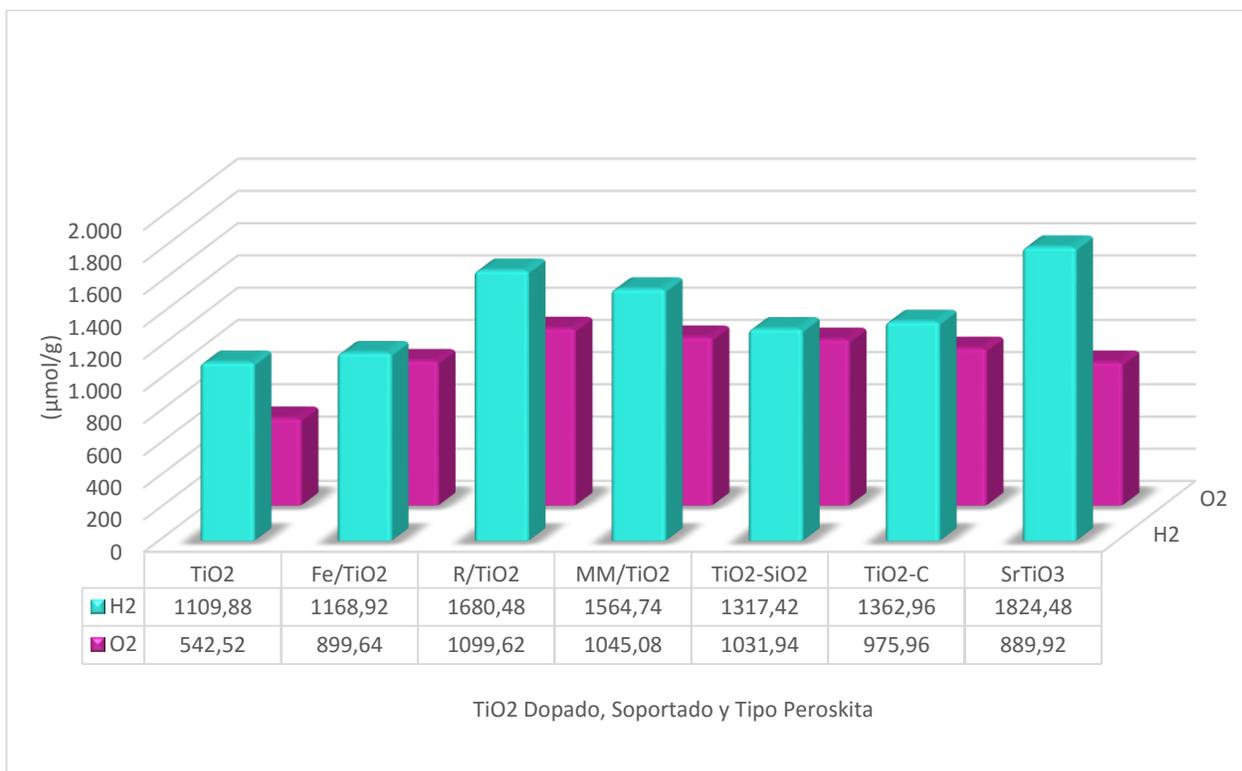


Figura 23. Grafica comparativa de la Máxima cantidad de Hidrógeno y Oxígeno total producido con diferentes TiO₂ modificados en 230 ml de H₂O, 70 mL de EtOH, flujo de Ar de 7cm³/min, 180 min de reacción y 1,5g/L de Catalizador.

A continuación se procederá a describir cada uno de los sólidos modificados para intentar asociar su comportamiento a la naturaleza química del mismo.

1) **Sólidos dopados:** Estos materiales fueron obtenidos a partir de la incorporación de defectos en la estructura cristalina del TiO_2 , lo que provoca una disminución del salto de banda prohibida por incorporación de estados energéticos intermedios. Esto trae como consecuencia, que el material extienda su capacidad de absorción hacia el visible. El material mencionado como Fe/TiO_2 fue preparado impregnando con nitrato ferroso el TiO_2 en su fase anatasa con posterior calcinación a 500°C , esto es conocido como dopaje extrínseco. El material descrito como R/TiO_2 fue preparado reduciendo en atmósfera de hidrógeno TiO_2 en su fase anatasa, proceso conocido como dopaje intrínseco. Por su parte el material mencionado como MM/TiO_2 se obtuvo al combinar de forma mecánica en un mortero proporciones máxicas equivalentes de los sólidos descritos anteriormente, a saber: Fe/TiO_2 y R/TiO_2 .

De estos materiales, como se puede observar en la figura 23, el sólido dopado con hierro permite obtener cantidades equivalentes de hidrógeno y oxígeno, lo cual resulta interesante porque al comparar con lo discutido en la sección anterior, la presencia de Fe (III) en solución favorece la obtención de oxígeno en los primeros minutos de reacción hasta que se reduce completamente a especies Fe (II). Sin embargo, al incorporar el hierro en el catalizador, la mayor parte de estas especies se encuentran en el bulk del material y no superficialmente por lo que su reducción a especies Fe (II) no ocurre tan marcadamente.

Luego, con el sólido reducido se observó una mayor eficiencia en la obtención de hidrógeno, mientras que el material co-dopado casi iguala la efectividad del material reducido.

En este caso, la introducción de vacancias de oxígeno y/o especies Ti^{+3} que causan defectos en la red, parecen ser beneficiosas para este proceso. Esto puede ser debido a que la presencia de estas especies favorece la adsorción de las moléculas orgánicas, como es el caso del etanol empleado como agente de sacrificio. A su vez, al combinar ambos materiales por mezcla mecánica se puede verificar que la actividad obtenida es superior a las esperada teóricamente, es decir, sumando la mitad de los moles obtenidos con cada sólido dopado.

Esto indica que, en esta reacción también se evidencia el mecanismo de transferencia de carga entre ambos materiales, reportado por el grupo de trabajo en procesos fotocatalíticos para la degradación de fenol [10, 27, 38]. Este mecanismo de transferencia puede ser ilustrado en la siguiente imagen:

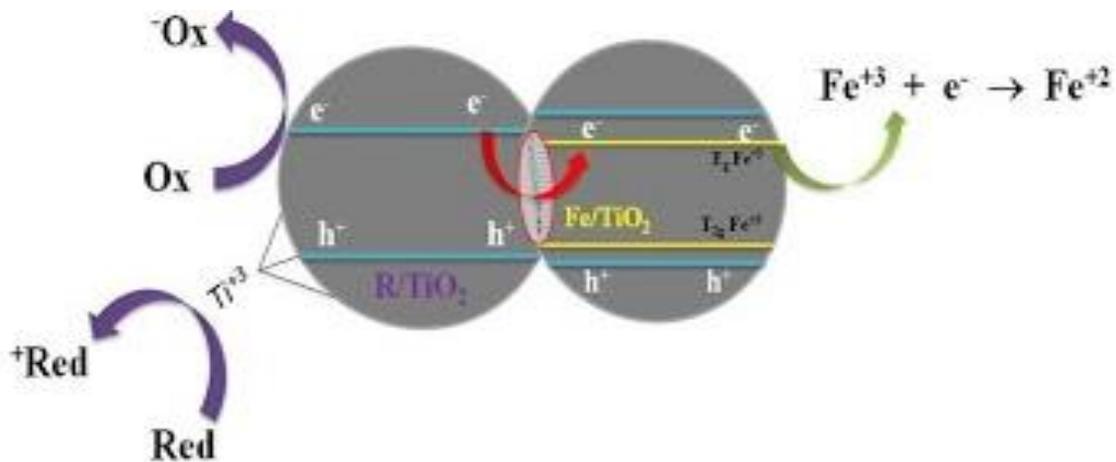


Figura 24. Mecanismo de transferencia de material co-dopado MM/TiO_2 [10, 27, 38]

2) **Sólidos soportados:** Estos materiales se prepararon impregnando tetracloruro de titanio sobre dos tipos de soporte con morfología esférica y tamaño sub-micrométrico, a saber, esferas de SiO_2 y de Carbón. Las esferas de SiO_2 se obtuvieron por el conocido método Stöber-Fink-Bohn ^[39] mientras que las esferas de carbón se prepararon por tratamiento hidrotérmico de soluciones de sacarosa en agua. En la siguiente figura se presenta la imagen de microscopia de barrido de los sólidos mencionados:

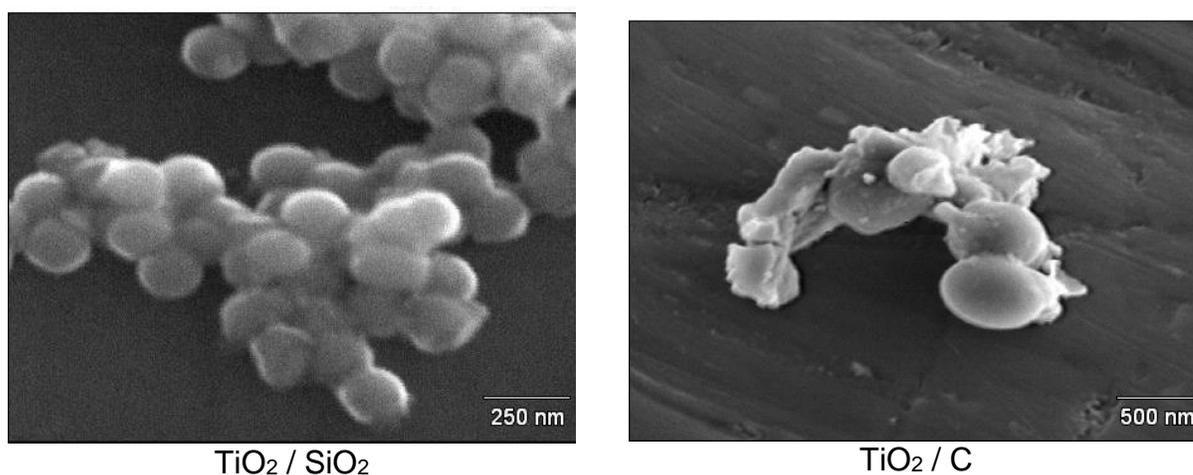


Figura 25. Imágenes de microscopia de barrido de los catalizadores soportados. ^[27]

La particularidad de estos materiales radica en dos aspectos: el primero asociado al tipo de fase cristalina del TiO_2 presente, la cual consiste en rutilo, la fase menos fotoactiva del TiO_2 . Y el segundo, relacionado con el fenómeno de confinamiento, el cual se presenta al hacer interaccionar partículas nanométricas del semiconductor con la fuente de radiación. En estos materiales, fue determinado un tamaño de cristalito de rutilo de 2nm ^[27]. En este sentido, se puede observar como independientemente del soporte, la cantidad de hidrógeno producido supera en un 20% a la obtenida cuando se emplea anatasa pura como fotocatalizador. Esto revela que la combinación de rutilo con este tipo de soportes mejora su actividad hacia reacciones fotocatalíticas.

Por otra parte, la mayor actividad obtenida cuando se emplea carbón como soporte puede ser justificada porque hay que considerar la posible actividad fotoquímica de este soporte, ya sea como sensibilizante o promotor de la generación de radicales oxidantes (como superóxidos, hidroxilos, etc.). Se ha reportado que este efecto es independiente de las características texturales del carbón activado, pero no de sus características químicas, midiéndose una mayor actividad de los carbones con un contenido de oxígeno superficial más alto (ej.: grupos quinona) ^[40]

3) Sólidos tipo perovskita: Este catalizador fue obtenido por reacción en estado sólido. Sometiendo a calentamiento a 1200°C carbonato de estroncio y óxido de titanio durante 12h, esto resulta en una estructura cúbica del tipo ABO_3 . En este tipo de soportes en los que existe una estructura a capas, la cantidad de sitios disponibles para que ocurra la evolución de gases es superior, como resultado de los espacios intercapa. Además, se ha reportado que en materiales en los que dichas capas se encuentren suficientemente separadas las reacciones inversas quedan suprimidas (combinación de H_2 y O_2). La siguiente figura representa la celda unidad y una estructura a capas de las perovskitas ABO_3 , como el $SrTiO_3$.

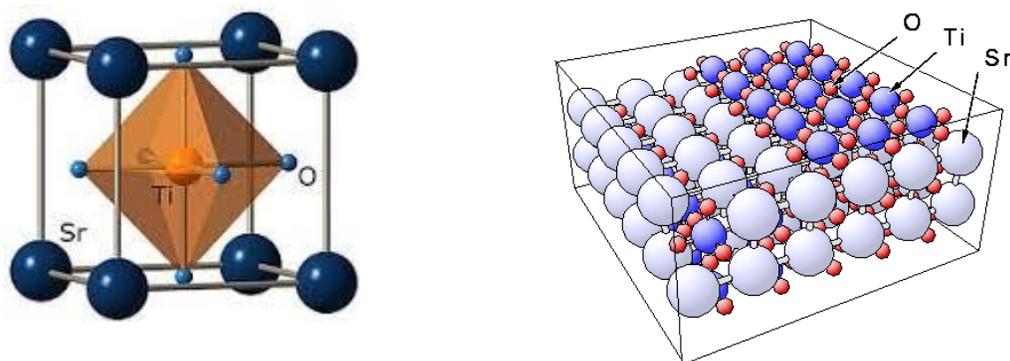


Figura 26. Representación de la estructura cristalina de perovskitas tipos ABO_3 . ^[41,42]

Como se puede ver en la figura 23 la mayor producción de hidrógeno se obtuvo con este fotocatalizador, siendo además la proporción H_2/O_2 estequiométrica. Durante 3 horas de reacción logró acumularse 1824 $\mu\text{mol/g}$ de hidrógeno. Esta observación coincide con lo reportado por otros investigadores, que las perovskitas del tipo $SrTiO_3$ presentan mayor potencial que el TiO_2 y facilita la formación de hidrógeno y oxígeno en proporciones estequiométricas. ^[43].

Estos mismos autores concluyeron que el método de síntesis influye fuertemente en la actividad fotocatalítica del $SrTiO_3$ para la producción de H_2 bajo luz UV. Encontraron que al preparar la perovskita por el método de complejos poliméricos se obtienen partículas de menor tamaño y al trabajar con metanol como agente de sacrificio la máxima producción de hidrógeno obtenida es de 3,2mmol/h*g. Sugiriendo que si se reduce el tamaño de partícula del material empleado en esta investigación podría mejorar su fotoactividad.

7 CONCLUSIONES

- I. Se determinó que las condiciones más efectivas para la descomposición del agua por fotocatalisis heterogénea, en un reactor concéntrico de 300mL de capacidad fueron: $7\text{cm}^3/\text{min}$, tiempo de irradiación de 3 horas y una masa de catalizador de $1,5\text{g/L}$.
- II. El etanol como agente dador de electrones, promovió una mayor producción de hidrógeno y oxígeno en comparación el agente $\text{Fe}^{+2}/\text{Fe}^{+3}$ de $0,5-1,5\text{mmo/L}$, debido a que el etanol no solo contribuye a impedir la rápida recombinación de los pares de electrones-hueco de manera más eficiente sino que también este puede mineralizarse, consumir oxígeno, y contribuir a la formación directa de hidrógeno.
- III. Al utilizar iones de $\text{Fe}^{+2}/\text{Fe}^{+3}$, se genera una mayor eficiencia en la producción de oxígeno que en la producción de hidrógeno debido a la adsorción preferencial de iones de hierro (III) en TiO_2 , los cuales se reducen a especies Fe (II). Cuando estos se consumen disminuye la producción de oxígeno.
- IV. La mayor eficiencia fotocatalítica fue de $1824,4 \mu\text{mol/g}$ de H_2 y se obtuvo con el sólido tipo perovskita: SrTiO_3 , el cual posee una estructura “pilareada”, en la que la cantidad de sitios disponibles para que ocurra la evolución de gases es superior, como resultado de los espacios intercapa.
- V. En el caso de los materiales soportados, la combinación de rutilo, la fase menos fotoactiva del TiO_2 , con soportes esféricos de SiO_2 o carbón resultan en un incremento del 20% de la fotoactividad en comparación con la anatasa pura. Esto puede justificarse por el efecto de confinamiento producido por la interacción de la radiación incidente con los nano-cristalitos de rutilo soportados, efecto que ha sido reportado y estudiado en otros procesos fotocatalíticos empleando los mismos sólidos.

Por su parte, el dopaje intrínseco, generando vacancias aniónicas o catiónicas, parece resultar más beneficioso que el dopaje extrínseco con hierro, debido a que la presencia de estos defectos favorecen la adsorción de las moléculas orgánicas, como es el caso del etanol empleado como agente de sacrificio.

8 RECOMENDACIONES

- ✓ Con la intención de emplear metanol como agente de sacrificio y fijar la temperatura de la reacción, se recomienda fabricar camisa de enfriamiento para la lámpara UV utilizada en el reactor concéntrico.

- ✓ Los alcoholes como agentes de sacrificio contribuyen a la producción de hidrógeno durante su descomposición fotoquímica, por esto se recomienda cuantificar la contribución del EtOH en la cantidad de hidrógeno, realizando un balance de masa a través del análisis de los intermediarios de reacción, empleando HPLC.

- ✓ Realizar un estudio exhaustivo de la mezcla $\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+2}$, optimizando concentraciones y tipos de sales empleadas para conseguir una condición que en el sistema de reacción instalado sea eficiente para la producción de H_2 .

- ✓ Debido al buen rendimiento del fotocatalizador SrTiO_3 , se recomienda extender el estudio con este sistema evaluando parámetros de síntesis como tamaño de partícula o modificaciones superficiales como el dopaje o mezcla de semiconductores, con la intención de incrementar su fotoactividad.

- ✓ Conectar el sistema de reacción a un loop de inyección unido al puerto de entrada del cromatógrafo, que permita introducir la muestra de forma automática y así eliminar los errores causados por la inyección manual, como la fuga de los gases o la inyección de los gases acumulados en la aguja no provenientes de la reacción.

9 REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

[1] Moreno, B; Hernández Y.; Rincón M., Producción **De Hidrógeno A Partir De Agua Sobre Catalizadores De Dióxido De Titanio**, Universidad Industrial De Santander Facultad De Ingenierías Físico – Químicas Escuela De Ingeniería Química Bucaramanga 2005, pág. 12

[2] Mario Aguer Hortal, Ángel Luis Miranda Barrer, **El Hidrógeno: Fundamento de un futuro equilibrado** Editorial Díaz los santos, 2 Edición 2007 pág. 93-97

[3] José Luis G. Fierro, **El hidrógeno: metodologías de producción**, Cuaderno de la Fundación General CSIC. Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, Edición Digital tomo 3 revista lychnos.

[4] Ni M, Leung MKH, Sumathy K, Leung DYC. **Water electrolysis—a bridge between renewable resources and hydrogen**. Proceedings of the International Hydrogen Energy forum, vol. 1, 25–28 May 2004, Beijing, PRC. p. 475–480.

[5] Copyright Air Liquide 2015, **Hydrogen-Energy**, 4 de abril del 2015, Sitio web: http://www.es.airliquide.com/es/oferta-air-liquide/hydrogen-energy/como-funciona-1/produccion-de-hidrogeno.html#.VWf0Es9_Okp

[6] BP **Statistical Review of World Energy** 2014, BP, 4 de Abril del 2015, Sitio web: <http://www.bp.com/en/global/corporate/press/press-releases/bp-and-ge-to-develop-hydrogen-power-plants-and-technologies.html>

[7] Domènech, Xavier; Jardim, Wilson F.; LITTER, Marta I. **Procesos avanzados de oxidación, Fotocatálisis Heterogénea**, cap., 2001, vol. 1. Pág. 12

[8] Matsuoka, M., Kitano, M., Takeuchi, M., Tsujimaru, K., Anpo, M., & Thomas, J. M. (2007). **Photocatalysis for new energy production: recent advances in photocatalytic water splitting reactions for hydrogen production.** *Catalysis Today*, 122(1), 51-61.

[9] Khataee, A. R., & Fathinia, M. (2013). **Recent Advances in Photocatalytic Processes by Nanomaterial's-** Research Laboratory of Advanced Water and Wastewater Treatment Processes, Department of Applied Chemistry, Faculty of Chemistry, University of Tabriz, Iran. Chapter 11. pág. 4,11.

[10] Fuentes, K., Betancourt, P., & Brito, J, **Sólidos co-modificados de TiO₂ empleados en la degradación de fenoles en un simulador solar.** Universidad Central de Venezuela. Facultad de Ciencias. Escuela de Química. Centro de Catálisis, Petróleo y Petroquímica. Los Chaguaramos. Caracas. AP. CATALISIS 1 (2012) 89-10

[11]. A. Fujishama, K. Honda. **Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode.** *Nature* 1972

[12] Villa Gómez, Katherine. **Estudio de la producción de hidrógeno mediante fotocatalisis heterogénea.** Universitat Autònoma de Barcelona. Tesis doctoral 2013. Pag., 9, 96,117,136

[13] Meng Ni, Michael K.H. Leung, Y.C. Dennis, K. Leung. **A review and recent developments in photocatalytic water-splitting using TiO₂ for hydrogen production.** *Ren Sust Energy Rev* 11 (2007) 401 - 425.

[14] A. Linsebigler, G. Lu, and J. Yates. **Photocatalysis on TiO₂ Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results.** *Chemical Reviews*, 95 (1995), N°3. 735-758.

[15]. DE ORO, Patricia Pizarro. **Desarrollo de Materiales Basados en TiO₂ Mesoestructurados con Aplicaciones Fotocatalíticas.** 2005. Tesis Doctoral. Universidad Rey Juan Carlos.

[16]. PEY CLEMENTE, Jaime. **Aplicación de procesos de oxidación avanzada (Fotocatálisis solar) para el tratamiento y reutilización de efluentes textiles.** 2008. Tesis Doctoral.

[17] Salas, Salvador Escobedo. **Photocatalytic Water Splitting using a Modified Pt-TiO₂. Kinetic Modeling and Hydrogen Production Efficiency.** 2013. Tesis Doctoral. The University of Western Ontario.

[18] WU, Nae-Lih; LEE, Min-Shuei. **Enhanced TiO₂ Photocatalysis by Cu in hydrogen production from aqueous methanol solution.** International Journal of Hydrogen Energy, 2004, vol. 29, no 15, p. 1601-1605.

[19] Riboni, F. **Photocatalytic Reactions for Energy Conversion.** Università Degli Studi Di Milano, Dipartimento Di Chimica, Scuola di Dottorato in Scienze e Tecnologie Chimiche, Corso di Dottorato in Chimica – XXVII Ciclo A.A. 2013-2014

[20] Kumar, Jatinder; BANSAL, Ajay. **Photocatalysis by nanoparticles of titanium dioxide for drinking water purification: a conceptual and state-of-art review.** En Materials Science Fórum. 2013. p. 130-150.

[21] Hernández, M.; Ramírez, R.; **Producción De Hidrógeno Por Degradación De Compuestos Orgánicos En Agua Mediante El Proceso De Fotocatálisis Heterogénea;** Universidad Nacional Autónoma De México Programa De Maestría Y Doctorado En Ingeniería Ambiental – Agua Octubre 2014

[22] M. Kang, H-E. Han, K. Kim. **Enhanced photodecomposition of 4-chlorophenol in aqueous solution by deposition of CdS on TiO₂**. J. Photochem. Photobio. A: Chemistry, 125 (1999), 119-125.

[23]. Shiping Xu, Darren Deal, Sun. **Significant improvement of photocatalytic hydrogen generation rate over TiO₂ with deposited CuO**. Int J Hydrogen Energy 34(2009) 6096-6104.

[24] W. Choi, A. Termin and M. Hoffman. **The role of metal dopants in quantum-sized TiO₂: Correlation between photoreactivity and charge carrier recombination dynamics**. J. Phys. Chem., 98 (1994), 13669-13679.

[25] Gálvez, J. B., Rodríguez, S. M., Peral, J., Sánchez, B., & Cardona, A. I. et al. **Diseño de reactores para fotocátalisis: Evaluación comparativa de las distintas opciones. Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea**. Tesis Doctoral. M., Ed.; CYTED: Madrid, 2001; pp243-266; ISBN: 987-43-3809-1

[26] Tejedor, Miguel, et al. **Producción de H₂ mediante descomposición fotocatalítica de agua: Estudio de catalizadores Cu-TiO₂ y Ni-TiO₂**. 2010. Tesis Doctoral. Pág. 20-57 2010. México D.F.

[27] Fuentes, K. **Degradación De Fenoles En Un Reactor Solar Empleando Nanopartículas De Óxido De Titanio Dopado Soportadas Sobre Sólidos Fotónicos**. Tesis doctoral Facultad de Ingeniería Universidad Central de Venezuela, 2015

[28] U Sulaeman, S Yin, T Sato. **Effect of Sr/Ti Ratio on the Photocatalytic Properties of SrTiO₃**. Materials Science and Engineering 18 (2011) 032018 doi:10.1088/1757-899X/18/3/032018.

- [29] Troy K. Townsend, Nigel D. Browning, and Frank E. Osterloh. **Nanoscale Strontium Titanate Photocatalysts for Overall Water Splitting**. ACSNano 6, 8 (2012) 7420-7426.
- [30] J. C. Hilborn and j. L. Monkman. **Gas Chromatographic Analysis of Calibration Gas Mixtures**. The Science of the Total Environment, 4 (1975) 97-106.
- [31] Galinska, Anna, & Jerzy Walendziewski. **Photocatalytic Water Splitting over Pt-TiO₂ in the Presence of Sacrificial Reagents**. Energy & Fuels, 2005, vol. 19, no 3, p. 1143-1147.
- [32] Sasaki, Y.; Iwase, A.; Kato, H.; Kudo, A. **The effect of co-catalyst for Z-scheme Photocatalysis Systems with an Fe³⁺/Fe²⁺ Electron Mediator on Overall Water Splitting under Visible Light Irradiation**. J. Catal. 2008, 259, 133–137.
- [33] LIAO, Chi-Hung; HUANG, Chao-Wei; WU, Jeffrey. **Hydrogen Production from Semiconductor-Based Photocatalysis via Water Splitting**. Catalysts, 2012, vol. 2, no 4, p. 490-516.
- [34] OHNO, Teruhisa, et al. **Unique Effects of Iron (III) Ions on Photocatalytic and Photoelectrochemical Properties of Titanium Dioxide**. The Journal of Physical Chemistry B, 1997, vol. 101, no 33, p. 6415-6419.
- [35] XING, Jun, et al. **Inorganic Photocatalysts for Overall Water Splitting**. Chemistry–An Asian Journal, 2012, vol. 7, no 4, p. 642-657.
- [36] ISMAIL, Adel A.; ROBBEN, Lars; BAHNEMANN, Detlef W. **Study of the Efficiency of UV and Visible-Light Photocatalytic Oxidation of Methanol on Mesoporous RuO₂–TiO₂ Nanocomposites**. ChemPhysChem, 2011, vol. 12, no 5, p. 982-991.

[37] Larios, Mc Alejandro Pérez. **Producción Fotocatalítica de Hidrógeno Empleando un Óxido Semiconductor Modificado con Metales de Transición**. Tesis Doctoral, Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Iztapalapa 2012.

[38] Torrealba, Y, Fuentes, K., Betancourt, P. **Estudio de Catalizadores Co-Modificados de Óxido de Titanio Preparados por Mezcla Mecánica sobre La Fotodegradación Catalítica De Fenol Y Naranja De Metilo**. Trabajo Especial de Grado Escuela de Química, Universidad Central de Venezuela, 2016.

[39] Stöber, W., Fink, A., & Bohn, E. **Controlled Growth of Monodisperse Silica Spheres in the Micron Size Range**. Journal of colloid and interface science, 1968, vol. 26, no 1, p. 62-69.

[40] Velo-Gala, I., López-Peñalver, J. J., Polo, M. S., & Utrilla, J. R. **El Carbón Activado como Promotor de Especies Altamente Oxidantes en su Interacción Con La Radiación Gamma**. Boletín del Grupo Español del Carbón, 2014, no 31, p. 13-17.

[41] T. Leisegang, H. Stöcker, A. A. Levin, T. Weißbach, M. Zschornak, E. Gutmann, K. Appel, S. Gemming, and D. C. Meyer **Switching Ti Valence in SrTiO₃ by a dc Electric Field**, Phys. Rev. Lett. 102, 087601 (2009).

[42] **Gallery of BALSAC** (and other) pictures by K. Hermann, Theory Department, Fritz-Haber-Institut, Berlin, 25 de Mayo del 2016, Sitio web:
<http://www.fhi-berlin.mpg.de/~hermann/Balsac/pictures.html>

[43] Liu, Y., Xie, L., Li, Y., Yang, R., Qu, J., & Li, X. **Synthesis and High Photocatalytic Hydrogen Production of SrTiO₃ Nanoparticles from Water Splitting Under UV Irradiation**. Journal of Power Sources, 2008, vol. 183, no 2, p. 701-707.

10 APÉNDICE

Apéndice 10.1 Curvas de Calibración:

Tabla 2. Datos para la **Curva de Calibración de Hidrógeno.**

V inyectado (ml)	[μmol]	Área (ua)
0,0025	0,103	101346
0,0250	0,103	101742
0,0025	0,103	99310
0,0050	0,205	137969
0,0050	0,205	122928
0,0050	0,205	129546
0,0075	0,308	188067
0,0075	0,308	175921
0,0075	0,308	175147
0,0100	0,410	213489
0,0100	0,410	215206
0,0100	0,410	227596
0,0125	0,513	250628
0,0125	0,513	275507
0,0125	0,513	274421
0,0150	0,616	318171
0,0150	0,616	311546
0,0150	0,616	304589
0,0225	0,923	431215
0,0225	0,923	436395
0,0225	0,923	430395

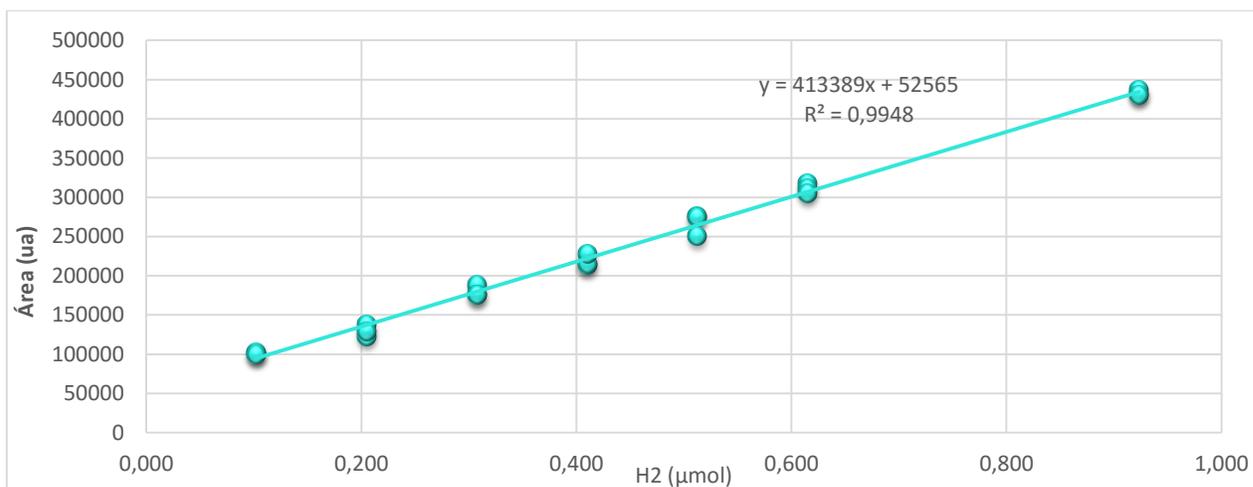
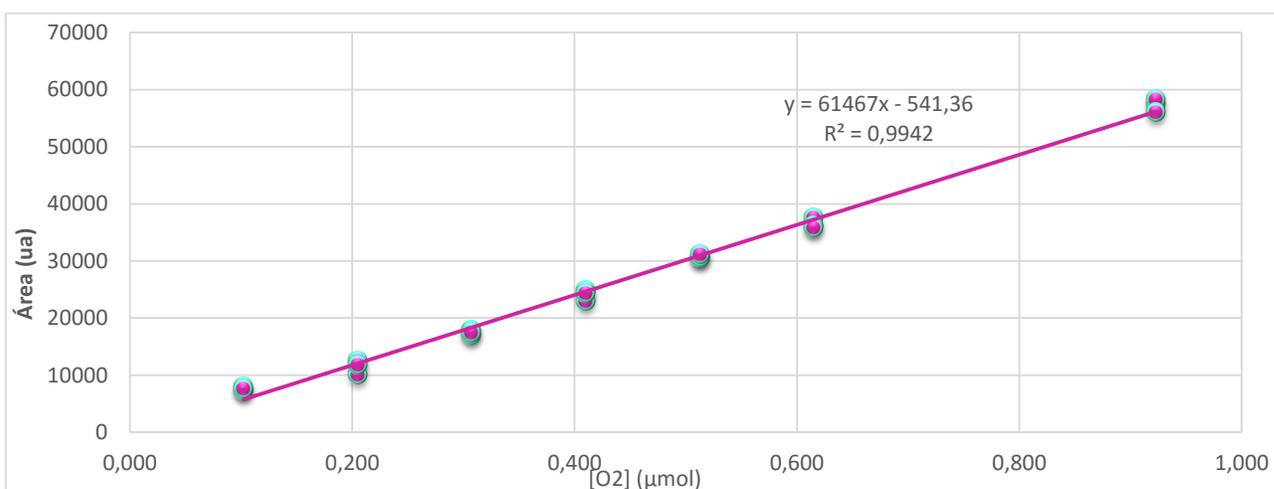


Figura 27: Curva de Calibración de Hidrógeno.

Tabla 3. Datos para la Curva de Calibración de Oxigenó.

V inyectado (ml)	[μmol]	Área (ua)
0,0025	0,103	7375
0,0250	0,103	7953
0,0025	0,103	7642
0,0050	0,205	12578
0,0050	0,205	10152
0,0050	0,205	11746
0,0075	0,308	17000
0,0075	0,308	18000
0,0075	0,308	17532
0,0100	0,410	24836
0,0100	0,410	23015
0,0100	0,410	24411
0,0125	0,513	30713
0,0125	0,513	30671
0,0125	0,513	31098
0,0150	0,616	37554
0,0150	0,616	36254
0,0150	0,616	35865
0,0225	0,923	57535
0,0225	0,923	58280
0,0225	0,923	56014

**Figura 28: Curva de Calibración de Oxigenó.**

Apéndice 10.2: Cálculos de Caudal de Hidrógeno y Oxígeno.

La ecuación de la recta de calibración tanto de Hidrógeno como de Oxígeno permite relaciona el área del pico de hidrógeno en los cromatogramas, con los μmoles que hay en esa área del elemento en la mezcla de gases. Ver apéndice 10.1

Dicha relación permite el cálculo de la **Producción molar de hidrógeno u Oxígeno** en μmolH_2 en 1ml de inyección

$$[H_2 \text{ o } O_2^*] \left(\frac{\mu\text{mol}}{\text{mL}} \right) = \frac{\text{Area (uA)}}{\text{pendiente}} \times Fr^*$$

- *En el caso del oxígeno, $Fr = 0,94$ Factor de respuesta a (60°C) [30].

Concentración volumétrica o Caudal volumétrico de hidrógeno u Oxígeno.

Al no existir perdidas en el sistema se consideró que el caudal volumétrico de gas de salida del reactor se correspondía con el caudal de gas de arrastre 7 ml/min en la mayoría de los casos, entonces:

$$Q_{[H_2 \text{ o } O_2^*]} \left(\frac{\mu\text{mol}}{\text{min}} \right) = [H_2 \text{ o } O_2^*] \left(\frac{\mu\text{mol}}{\text{mL}} \right) \times \text{caudal volumetrico} \left(\frac{\text{mL}}{\text{min}} \right)$$

Si se desea expresar en gramos

$$Q_{[H_2 \text{ o } O_2^*]} \left(\frac{\mu\text{mol}}{\text{min. g}} \right) = \frac{Q_{[H_2 \text{ o } O_2^*]} \left(\frac{\mu\text{mol}}{\text{min.}} \right)}{\text{gramos de catalizador utilizados}}$$

La cantidad de hidrógeno u Oxígeno total producido $\mu\text{mol/g}$.

$$Q_{[H_2 \text{ o } O_2^*]} \left(\frac{\mu\text{mol}}{\text{g}} \right) = \frac{Q_{[H_2 \text{ o } O_2^*]} \left(\frac{\mu\text{mol}}{\text{min.}} \right)}{\text{gramos de catalizador utilizados}} \times 180\text{min}$$

Apéndice 10.3: Tablas y figuras, recolección de datos experimentos fotocatalíticos.

Tabla 4. Datos de la grafica Producción de Hidrógeno y Oxígeno utilizando TiO₂ puro.
Reacción fotocatalítica de 1,5g/L de TiO₂ puro en 300 ml de H₂O.

Tiempo	H ₂	O ₂	H ₂	O ₂	H ₂	O ₂	H ₂	O ₂	H ₂	O ₂
(min)	Área (ua)	Área (ua)	($\mu\text{mol/mL}$)	($\mu\text{mol/mL}$)	($\mu\text{mol/min}$)	($\mu\text{mol/min}$)	($\mu\text{mol/min.g}$)	($\mu\text{mol/min.g}$)	($\mu\text{mol/g}$)	($\mu\text{mol/g}$)
3	0	6435	0,000	0,098	0,000	0,689	0,000	1,528	0,000	274,995
7	0	7575	0,000	0,116	0,000	0,811	0,000	1,798	0,000	323,712
11	0	8044	0,000	0,123	0,000	0,861	0,000	1,910	0,000	343,754
15	855	7497	0,002	0,115	0,014	0,803	0,032	1,780	5,780	320,379
19	978	7497	0,002	0,115	0,017	0,803	0,037	1,780	6,611	320,379
23	997	7591	0,002	0,116	0,017	0,813	0,037	1,802	6,739	324,396
27	1246	8293	0,003	0,127	0,021	0,888	0,047	1,969	8,423	354,395
31	1571	8280	0,004	0,127	0,027	0,886	0,059	1,966	10,620	353,840
35	1648	7182	0,004	0,110	0,028	0,769	0,062	1,705	11,140	306,917
39	1521	7356	0,004	0,112	0,026	0,787	0,057	1,746	10,282	314,353
43	1538	8555	0,004	0,131	0,026	0,916	0,058	2,031	10,397	365,592
47	1755	8407	0,004	0,129	0,030	0,900	0,066	1,996	11,863	359,267
51	1860	8792	0,004	0,134	0,031	0,941	0,070	2,087	12,573	375,720
55	1966	8940	0,005	0,137	0,033	0,957	0,074	2,122	13,290	382,044
59	2049	9102	0,005	0,139	0,035	0,974	0,077	2,161	13,851	388,967
63	1832	8133	0,004	0,124	0,031	0,871	0,069	1,931	12,384	347,558
67	1798	8072	0,004	0,123	0,030	0,864	0,068	1,916	12,154	344,951
71	1818	8199	0,004	0,125	0,031	0,878	0,068	1,947	12,289	350,378
75	1868	7709	0,005	0,118	0,032	0,825	0,070	1,830	12,627	329,438
79	1529	8177	0,004	0,125	0,026	0,875	0,057	1,941	10,336	349,438
83	1713	7998	0,004	0,122	0,029	0,856	0,064	1,899	11,579	341,789
87	1635	7917	0,004	0,121	0,028	0,848	0,061	1,880	11,052	338,327
91	1643	7810	0,004	0,119	0,028	0,836	0,062	1,854	11,106	333,755
95	1589	7231	0,004	0,111	0,027	0,774	0,060	1,717	10,741	309,011
99	1890	9091	0,005	0,139	0,032	0,973	0,071	2,158	12,776	388,497
103	1799	8770	0,004	0,134	0,030	0,939	0,068	2,082	12,161	374,779
107	1811	9084	0,004	0,139	0,031	0,972	0,068	2,157	12,242	388,198
111	1610	7732	0,004	0,118	0,027	0,828	0,060	1,836	10,883	330,421
121	1440	7168	0,003	0,110	0,024	0,767	0,054	1,702	9,734	306,319
126	1785	9128	0,004	0,140	0,030	0,977	0,067	2,167	12,066	390,078
131	1634	7592	0,004	0,116	0,028	0,813	0,061	1,802	11,045	324,438
134	1676	7974	0,004	0,122	0,028	0,854	0,063	1,893	11,329	340,763

138	1553	7426	0,004	0,114	0,026	0,795	0,058	1,763	10,498	317,345
142	1682	8003	0,004	0,122	0,028	0,857	0,063	1,900	11,370	342,002
145	1710	8352	0,004	0,128	0,029	0,894	0,064	1,983	11,559	356,917
149	1860	8712	0,004	0,133	0,031	0,933	0,070	2,068	12,573	372,301
152	1483	7889	0,004	0,121	0,025	0,845	0,056	1,873	10,025	337,131
158	1879	8872	0,005	0,136	0,032	0,950	0,071	2,106	12,702	379,138
162	1655	8584	0,004	0,131	0,028	0,919	0,062	2,038	11,187	366,831
166	1610	7632	0,004	0,117	0,027	0,817	0,060	1,812	10,883	326,148
170	1740	8007	0,004	0,122	0,029	0,857	0,065	1,901	11,762	342,173
174	1698	8171	0,004	0,125	0,029	0,875	0,064	1,940	11,478	349,182
178	1718	7513	0,004	0,115	0,029	0,804	0,065	1,784	11,613	321,062
182	1697	7514	0,004	0,115	0,029	0,804	0,064	1,784	11,471	321,105
186	1652	8406	0,004	0,129	0,028	0,900	0,062	1,996	11,167	359,224
190	1802	7406	0,004	0,113	0,031	0,793	0,068	1,758	12,181	316,490
194	1569	8071	0,004	0,123	0,027	0,864	0,059	1,916	10,606	344,908
198	1686	7864	0,004	0,120	0,029	0,842	0,063	1,867	11,397	336,062
202	1336	6591	0,003	0,101	0,023	0,706	0,050	1,565	9,031	281,661
206	1686	7826	0,004	0,120	0,029	0,838	0,063	1,858	11,397	334,438
210	1622	7638	0,004	0,117	0,027	0,818	0,061	1,813	10,964	326,404
214	1636	7448	0,004	0,114	0,028	0,797	0,061	1,768	11,059	318,285
218	1762	7189	0,004	0,110	0,030	0,770	0,066	1,707	11,911	307,217
222	1665	7775	0,004	0,119	0,028	0,832	0,063	1,846	11,255	332,259
226	1748	7416	0,004	0,113	0,030	0,794	0,066	1,761	11,816	316,917
230	1573	7467	0,004	0,114	0,027	0,799	0,059	1,773	10,633	319,097
234	1758	8382	0,004	0,128	0,030	0,897	0,066	1,990	11,884	358,199
237	1336	6591	0,003	0,101	0,023	0,706	0,050	1,565	9,031	281,661
240	1686	7826	0,004	0,120	0,029	0,838	0,063	1,858	11,397	334,438

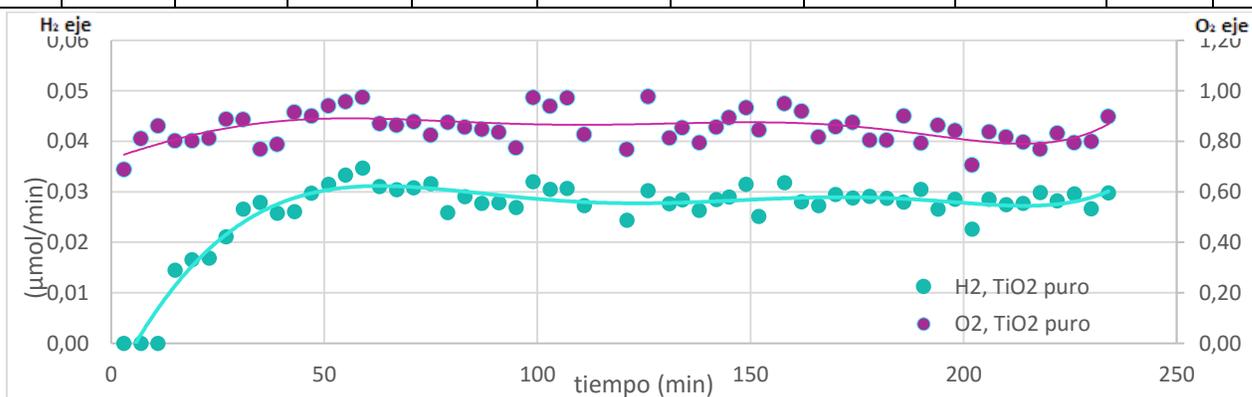


Figura 12. Producción de hidrógeno y oxígeno en función del tiempo, empleando los siguientes parámetros: 1,5g/L de TiO_2 puro en 300 ml de H_2O , 240min de reacción y flujo de Ar de $7\text{cm}^3/\text{min}$.

Tabla 5. Datos de la grafica **Variación de Flujo de Argón.** Producción de hidrógeno y oxígeno en función del tiempo, empleando los siguientes parámetros: 1,5g/L de TiO₂ puro en 230 ml de H₂O, 70mL de EtOH, 180 min de reacción y 5 cm³/min Ar.

Tiempo	H ₂	O ₂								
min	Área (ua)	Área (ua)	(μmol/mL)	(μmol/mL)	(μmol/min)	(μmol/min)	(μmol/min.g)	(μmol/min.g)	(μmol/g)	(μmol/g)
1	3693	21284	0,009	0,325	0,045	1,627	0,099	3,609	17,8	649,7
5	11947	21235	0,029	0,325	0,145	1,624	0,320	3,601	57,7	648,2
9	74821	21841	0,181	0,334	0,905	1,670	2,007	3,704	361,3	666,7
13	118070	19866	0,286	0,304	1,428	1,519	3,167	3,369	570,1	606,4
17	129745	22002	0,314	0,336	1,569	1,682	3,480	3,731	626,5	671,6
21	152859	19203	0,370	0,294	1,849	1,468	4,100	3,256	738,1	586,2
25	189281	19249	0,458	0,294	2,289	1,472	5,077	3,264	913,9	587,6
29	213868	20701	0,517	0,317	2,587	1,583	5,737	3,510	1032,6	631,9
33	223122	21398	0,540	0,327	2,699	1,636	5,985	3,629	1077,3	653,2
37	258665	20628	0,626	0,315	3,129	1,577	6,939	3,498	1248,9	629,7
41	255520	20483	0,618	0,313	3,091	1,566	6,854	3,474	1233,8	625,2
45	262173	19493	0,634	0,298	3,171	1,491	7,033	3,306	1265,9	595,0
49	277517	21516	0,671	0,329	3,357	1,645	7,444	3,649	1340,0	656,8
53	269860	21181	0,653	0,324	3,264	1,620	7,239	3,592	1303,0	646,5
57	264834	19370	0,641	0,296	3,203	1,481	7,104	3,285	1278,7	591,3
61	263975	19957	0,639	0,305	3,193	1,526	7,081	3,384	1274,6	609,2
65	254267	18108	0,615	0,277	3,075	1,385	6,821	3,071	1227,7	552,7
69	264486	21289	0,640	0,326	3,199	1,628	7,095	3,610	1277,0	649,8
73	264121	19146	0,639	0,293	3,195	1,464	7,085	3,247	1275,3	584,4
77	269459	21105	0,652	0,323	3,259	1,614	7,228	3,579	1301,1	644,2
81	261736	19636	0,633	0,300	3,166	1,501	7,021	3,330	1263,8	599,4
85	265235	21424	0,642	0,328	3,208	1,638	7,115	3,633	1280,7	654,0
89	273929	21625	0,663	0,331	3,313	1,654	7,348	3,667	1322,6	660,1
93	286145	22202	0,692	0,340	3,461	1,698	7,676	3,765	1381,6	677,7
97	281829	21982	0,682	0,336	3,409	1,681	7,560	3,728	1360,8	671,0
101	266597	21801	0,645	0,333	3,225	1,667	7,151	3,697	1287,2	665,5
105	269456	21571	0,652	0,330	3,259	1,649	7,228	3,658	1301,0	658,4
109	275270	20989	0,666	0,321	3,329	1,605	7,384	3,559	1329,1	640,7
113	283278	21959	0,685	0,336	3,426	1,679	7,599	3,724	1367,8	670,3
117	280906	21465	0,680	0,328	3,398	1,641	7,535	3,640	1356,3	655,2

121	273257	21320	0,661	0,326	3,305	1,630	7,330	3,615	1319,4	650,8
125	273533	19644	0,662	0,300	3,308	1,502	7,337	3,331	1320,7	599,6
129	282471	20839	0,683	0,319	3,417	1,593	7,577	3,534	1363,9	636,1
133	279296	19971	0,676	0,305	3,378	1,527	7,492	3,387	1348,6	609,6
137	268284	17842	0,649	0,273	3,245	1,364	7,197	3,026	1295,4	544,6
141	277693	20126	0,672	0,308	3,359	1,539	7,449	3,413	1340,8	614,3
145	273148	19070	0,661	0,292	3,304	1,458	7,327	3,234	1318,9	582,1
149	281735	21047	0,682	0,322	3,408	1,609	7,557	3,569	1360,3	642,4
153	269793	18832	0,653	0,288	3,263	1,440	7,237	3,194	1302,7	574,8
157	282969	20529	0,685	0,314	3,423	1,570	7,590	3,481	1366,3	626,6
161	285686	20717	0,691	0,317	3,455	1,584	7,663	3,513	1379,4	632,4
165	285486	20081	0,691	0,307	3,453	1,535	7,658	3,405	1378,4	613,0
169	265819	18816	0,643	0,288	3,215	1,439	7,130	3,191	1283,5	574,3
173	284765	19766	0,689	0,302	3,444	1,511	7,639	3,352	1375,0	603,3
177	275270	20989	0,666	0,321	3,329	1,605	7,384	3,559	1329,1	640,7
181	283278	21959	0,685	0,336	3,426	1,679	7,599	3,724	1367,8	670,3

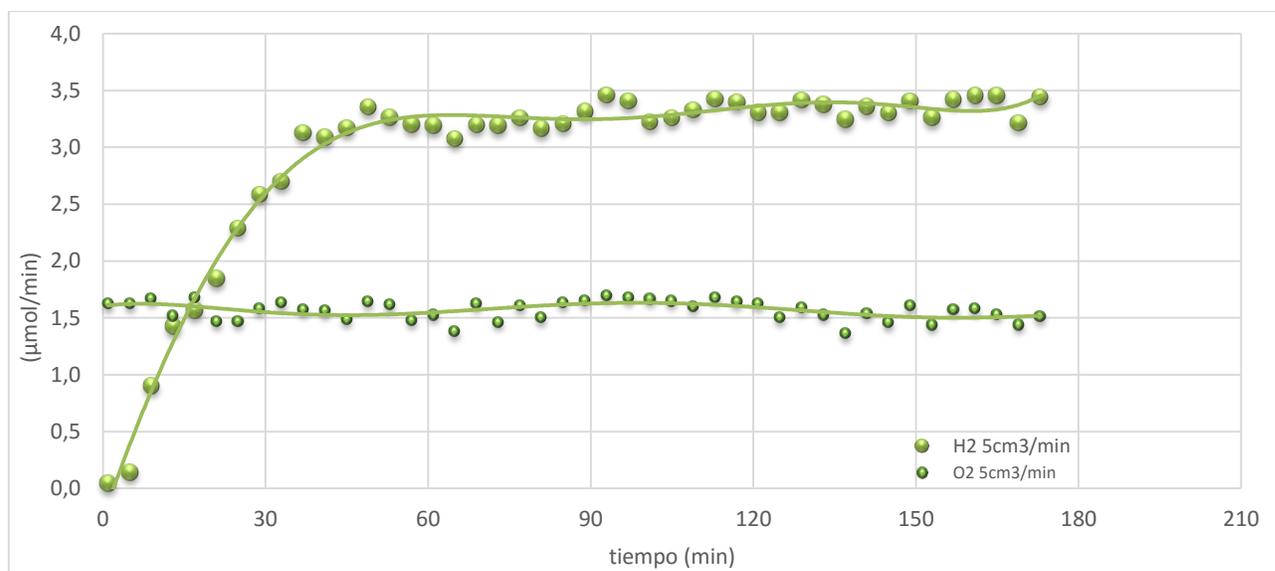


Figura 13: Variación de Flujo de Argón. Producción de hidrógeno y oxígeno en función del tiempo, empleando los siguientes parámetros: 1,5g/L de TiO₂ puro en 230 ml de H₂O, 70mL de EtOH, 180 min de reacción y 5 cm³/min Ar.

Tabla 6. Datos de la grafica **Variación de Flujo de Argón.** Producción de hidrógeno y oxígeno en función del tiempo, empleando los siguientes parámetros: 1,5g/L de TiO₂ puro en 230 ml de H₂O, 70mL de EtOH, 180 min de reacción y 7 cm³/min Ar.

Tiempo	H ₂	O ₂								
min	Área (ua)	Área (ua)	(μmol/mL)	(μmol/mL)	(μmol/min)	(μmol/min)	(μmol/min.g)	μmol/min.g)	(μmol/g)	(μmol/g)
1	3995	6880	0,010	0,105	0,068	0,736	0,150	1,633	27,0	294,0
5	30589	7874	0,074	0,120	0,518	0,843	1,149	1,869	206,8	336,5
9	113901	11537	0,276	0,176	1,929	1,235	4,277	2,739	769,9	493,0
13	125334	10038	0,303	0,154	2,122	1,075	4,707	2,383	847,2	429,0
17	135062	8439	0,327	0,129	2,287	0,903	5,072	2,004	913,0	360,6
21	136792	11014	0,331	0,168	2,316	1,179	5,137	2,615	924,7	470,7
25	131713	10588	0,319	0,162	2,230	1,133	4,946	2,514	890,3	452,5
29	141997	10962	0,343	0,168	2,404	1,173	5,333	2,603	959,9	468,5
33	138743	10809	0,336	0,165	2,349	1,157	5,210	2,566	937,9	461,9
37	142840	10427	0,346	0,159	2,419	1,116	5,364	2,476	965,6	445,6
41	142311	10019	0,344	0,153	2,410	1,073	5,344	2,379	962,0	428,2
45	146541	10384	0,354	0,159	2,481	1,112	5,503	2,465	990,6	443,8
49	148744	11706	0,360	0,179	2,519	1,253	5,586	2,779	1005,5	500,2
53	151105	11077	0,366	0,169	2,559	1,186	5,675	2,630	1021,4	473,4
57	152354	11421	0,369	0,175	2,580	1,223	5,722	2,711	1029,9	488,1
61	151909	10581	0,367	0,162	2,572	1,133	5,705	2,512	1026,9	452,2
65	152004	9576	0,368	0,146	2,574	1,025	5,708	2,273	1027,5	409,2
69	157598	10002	0,381	0,153	2,669	1,071	5,918	2,375	1065,3	427,4
73	153954	9566	0,372	0,146	2,607	1,024	5,782	2,271	1040,7	408,8
77	158580	10110	0,384	0,155	2,685	1,082	5,955	2,400	1072,0	432,0
81	158576	11574	0,384	0,177	2,685	1,239	5,955	2,748	1071,9	494,6
85	160346	10692	0,388	0,164	2,715	1,145	6,022	2,538	1083,9	456,9
89	162859	12349	0,394	0,189	2,758	1,322	6,116	2,932	1100,9	527,7
93	160568	11133	0,388	0,170	2,719	1,192	6,030	2,643	1085,4	475,8
97	159509	10162	0,386	0,155	2,701	1,088	5,990	2,413	1078,2	434,3
101	159176	10042	0,385	0,154	2,695	1,075	5,978	2,384	1076,0	429,1
105	159474	10268	0,386	0,157	2,700	1,099	5,989	2,438	1078,0	438,8
109	160074	11788	0,387	0,180	2,711	1,262	6,011	2,799	1082,1	503,8
113	160008	11752	0,387	0,180	2,709	1,258	6,009	2,790	1081,6	502,2
117	160246	11209	0,388	0,171	2,713	1,200	6,018	2,661	1083,2	479,0

121	159667	11588	0,386	0,177	2,704	1,240	5,996	2,751	1079,3	495,2
125	160561	10891	0,388	0,167	2,719	1,166	6,030	2,586	1085,4	465,4
129	159820	11793	0,387	0,180	2,706	1,262	6,002	2,800	1080,3	504,0
133	159859	11567	0,387	0,177	2,707	1,238	6,003	2,746	1080,6	494,3
137	164105	12639	0,397	0,193	2,779	1,353	6,163	3,001	1109,3	540,1
141	164196	12697	0,397	0,194	2,780	1,359	6,166	3,014	1109,9	542,6
145	161482	10461	0,391	0,160	2,734	1,120	6,064	2,484	1091,6	447,0
149	160970	10486	0,389	0,160	2,726	1,123	6,045	2,490	1088,1	448,1
153	158886	10090	0,384	0,154	2,690	1,080	5,967	2,395	1074,0	431,2
157	158665	9679	0,384	0,148	2,687	1,036	5,959	2,298	1072,5	413,6
161	158380	12151	0,383	0,186	2,682	1,301	5,948	2,885	1070,6	519,3
165	158762	9897	0,384	0,151	2,688	1,059	5,962	2,350	1073,2	422,9
169	158971	9479	0,385	0,145	2,692	1,015	5,970	2,250	1074,6	405,1
173	159703	8392	0,386	0,128	2,704	0,898	5,998	1,992	1079,6	358,6
177	159047	11879	0,385	0,182	2,693	1,272	5,973	2,820	1075,1	507,6
181	159014	9663	0,385	0,148	2,693	1,034	5,972	2,294	1074,9	412,9

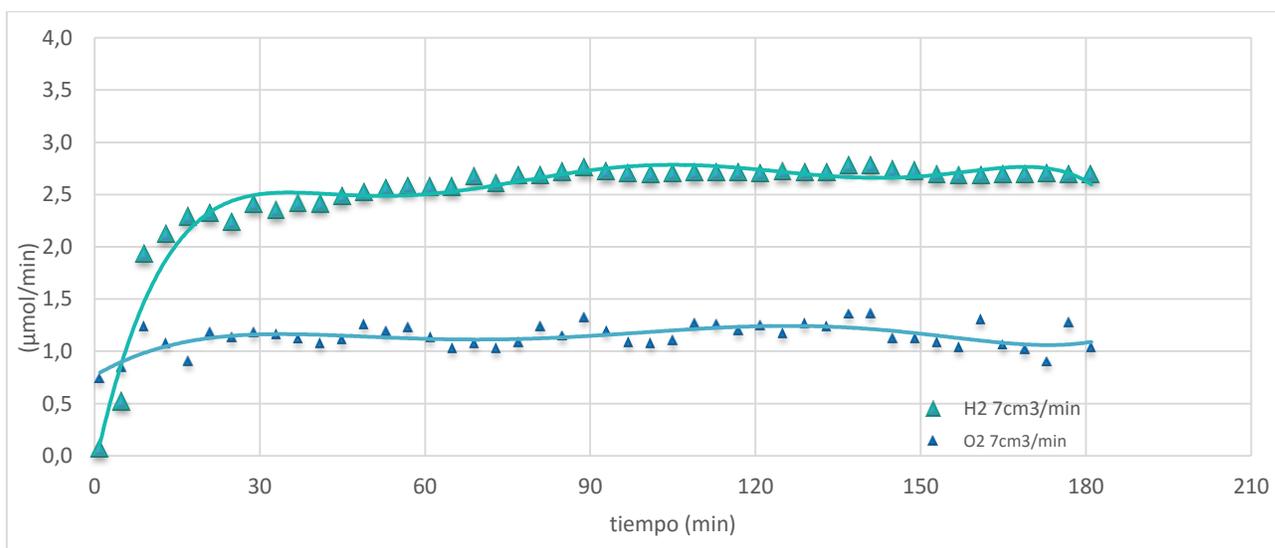


Figura 14. Variación de Flujo de Argón. Producción de hidrógeno y oxígeno en función del tiempo, empleando los siguientes parámetros: 1,5g/L de TiO₂ puro en 230 ml de H₂O, 70mL de EtOH, 180 min de reacción y **Ar 7 cm³/min.**

Tabla 7. Datos de la grafica **Variación de Flujo de Argón.** Producción de hidrógeno y oxígeno en función del tiempo, empleando los siguientes parámetros: 1,5g/L de TiO₂ puro en 230 ml de H₂O, 70mL de EtOH, 180 min de reacción y **10 cm³/min Ar.**

Tiempo	H ₂	O ₂	H ₂	O ₂	H ₂	O ₂	H ₂	O ₂	H ₂	O ₂
min	Área (ua)	Área (ua)	($\mu\text{mol/mL}$)	($\mu\text{mol/mL}$)	($\mu\text{mol/min}$)	($\mu\text{mol/min}$)	($\mu\text{mol/min.g}$)	($\mu\text{mol/min.g}$)	($\mu\text{mol/g}$)	($\mu\text{mol/g}$)
1	16586	4493	0,040	0,069	0,401	0,481	0,890	1,067	160,2	192,0
5	39755	4713	0,096	0,072	0,962	0,721	2,133	1,598	383,9	287,7
9	70444	4772	0,170	0,073	1,704	0,730	3,779	1,618	680,3	291,3
13	70351	5266	0,170	0,081	1,702	0,805	3,774	1,786	679,4	321,5
17	70424	5394	0,170	0,082	1,704	0,825	3,778	1,829	680,1	329,3
21	71289	5164	0,172	0,079	1,725	0,790	3,825	1,751	688,4	315,3
25	72121	4515	0,174	0,069	1,745	0,690	3,869	1,531	696,5	275,6
29	72128	5768	0,174	0,088	1,745	0,882	3,870	1,956	696,5	352,1
33	78299	4911	0,189	0,075	1,894	0,751	4,201	1,666	756,1	299,8
37	88708	6047	0,215	0,092	2,146	0,925	4,759	2,051	856,6	369,2
41	88482	6002	0,214	0,092	2,140	0,918	4,747	2,036	854,5	366,4
45	78685	5239	0,190	0,080	1,903	0,801	4,221	1,777	759,8	319,8
49	78266	5252	0,189	0,080	1,893	0,803	4,199	1,781	755,8	320,6
53	83272	5086	0,201	0,078	2,014	0,778	4,467	1,725	804,1	310,5
57	83466	5069	0,202	0,078	2,019	0,775	4,478	1,719	806,0	309,5
61	82565	5159	0,200	0,079	1,997	0,789	4,430	1,750	797,3	315,0
65	81642	4636	0,197	0,071	1,975	0,709	4,380	1,572	788,4	283,0
69	81303	4572	0,197	0,070	1,967	0,699	4,362	1,551	785,1	279,1
73	80771	4916	0,195	0,075	1,954	0,752	4,333	1,667	780,0	300,1
77	80200	4786	0,194	0,073	1,940	0,732	4,303	1,623	774,5	292,2
81	80125	4975	0,194	0,076	1,938	0,761	4,299	1,687	773,8	303,7
85	90189	6045	0,218	0,092	2,182	0,924	4,839	2,050	870,9	369,0
89	80879	4154	0,196	0,064	1,956	0,635	4,339	1,409	781,0	253,6
93	80982	4606	0,196	0,070	1,959	0,704	4,345	1,562	782,0	281,2
97	82474	3959	0,200	0,061	1,995	0,605	4,425	1,343	796,4	241,7
101	81777	4020	0,198	0,061	1,978	0,615	4,387	1,363	789,7	245,4
105	80585	4392	0,195	0,067	1,949	0,672	4,323	1,490	778,2	268,1
109	80197	4356	0,194	0,067	1,940	0,666	4,302	1,477	774,4	265,9
113	80047	4339	0,194	0,066	1,936	0,664	4,294	1,472	773,0	264,9
117	80015	4270	0,194	0,065	1,936	0,653	4,293	1,448	772,7	260,7

121	79838	4114	0,193	0,063	1,931	0,629	4,283	1,395	771,0	251,2
125	79167	4184	0,192	0,064	1,915	0,640	4,247	1,419	764,5	255,4
129	80182	4165	0,194	0,064	1,940	0,637	4,302	1,413	774,3	254,3
133	80441	3740	0,195	0,057	1,946	0,572	4,316	1,268	776,8	228,3
137	80048	4472	0,194	0,068	1,936	0,684	4,294	1,517	773,0	273,0
141	79012	4455	0,191	0,068	1,911	0,681	4,239	1,511	763,0	272,0
145	79285	3974	0,192	0,061	1,918	0,608	4,254	1,348	765,6	242,6
149	79192	3901	0,192	0,060	1,916	0,597	4,249	1,323	764,7	238,2
153	78460	4194	0,190	0,064	1,898	0,641	4,209	1,422	757,7	256,0
157	82409	4485	0,199	0,069	1,993	0,686	4,421	1,521	795,8	273,8
161	79722	4952	0,193	0,076	1,928	0,757	4,277	1,680	769,9	302,3
165	79151	3430	0,191	0,052	1,915	0,525	4,246	1,163	764,3	209,4
169	78340	4663	0,190	0,071	1,895	0,713	4,203	1,582	756,5	284,7
173	78211	4505	0,189	0,069	1,892	0,689	4,196	1,528	755,3	275,0
177	78440	4477	0,190	0,068	1,897	0,685	4,208	1,518	757,5	273,3
181	78035	4523	0,189	0,069	1,888	0,692	4,186	1,534	753,6	276,1

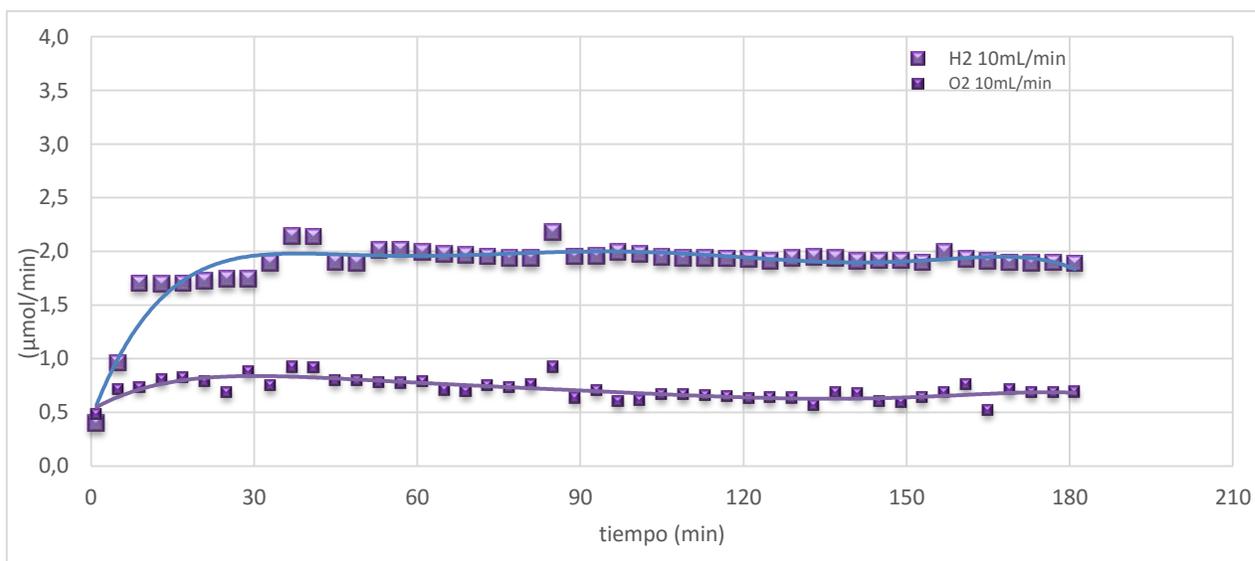


Figura 14. Variación de Flujo de Argón. Producción de hidrógeno y oxígeno en función del tiempo, empleando los siguientes parámetros: 1,5g/L de TiO_2 puro en 230 ml de H_2O , 70mL de EtOH, 180 min de reacción y **Ar 10 cm^3/min** .

Tabla 8. Datos de la grafica Producción de Hidrógeno y Oxígeno producidos en función del tiempo en 230 ml de H₂O, 70mL de EtOH, 180 min de reacción, flujo de Ar de 7cm³/min y Variando la masa del catalizador a 0,5 g/L de TiO₂.

Tiempo	H ₂	O ₂	H ₂	O ₂	H ₂	O ₂	H ₂	O ₂
(min)	Área (ua)	Área (ua)	(μ mol/mL)	(μ mol/mL)	(μ mol/min)	(μ mol/min)	(μ mol)	(μ mol)
1	421	10480	0,000	0,160	0,000	1,122	0,000	201,938
5	836	10490	0,002	0,160	0,014	1,123	2,548	202,131
10	8032	10765	0,019	0,165	0,136	1,152	24,481	207,429
15	42019	10560	0,102	0,161	0,712	1,130	128,073	203,479
20	92891	10508	0,225	0,161	1,573	1,125	283,130	202,477
25	116971	10510	0,283	0,161	1,981	1,125	356,525	202,516
30	121041	10511	0,293	0,161	2,050	1,125	368,930	202,535
35	125373	10114	0,303	0,155	2,123	1,083	382,134	194,885
40	129363	10422	0,313	0,159	2,191	1,116	394,295	200,820
45	132423	10300	0,320	0,158	2,242	1,103	403,622	198,469
50	135457	10411	0,328	0,159	2,294	1,114	412,870	200,608
55	136981	10278	0,331	0,157	2,320	1,100	417,515	198,046
60	139402	10860	0,337	0,166	2,361	1,163	424,894	209,260
65	140351	10694	0,340	0,164	2,377	1,145	427,787	206,061
70	140450	10665	0,340	0,163	2,378	1,142	428,088	205,503
75	141075	11128	0,341	0,170	2,389	1,191	429,993	214,424
80	139573	10860	0,338	0,166	2,363	1,163	425,415	209,260
85	141850	11460	0,343	0,175	2,402	1,227	432,355	220,821
90	139561	10642	0,338	0,163	2,363	1,139	425,379	205,059
95	140932	10681	0,341	0,163	2,386	1,143	429,557	205,811
100	140811	10679	0,341	0,163	2,384	1,143	429,189	205,772
105	140896	10682	0,341	0,163	2,386	1,144	429,448	205,830
110	143591	10831	0,347	0,166	2,431	1,159	437,662	208,701
115	142879	10769	0,346	0,165	2,419	1,153	435,492	207,507
120	141677	10646	0,343	0,163	2,399	1,140	431,828	205,136
125	142632	10970	0,345	0,168	2,415	1,174	434,739	211,380
130	142822	10914	0,345	0,167	2,418	1,168	435,318	210,301

135	143240	11089	0,347	0,170	2,426	1,187	436,592	213,673
140	141446	10693	0,342	0,164	2,395	1,145	431,124	206,042
145	141944	10710	0,343	0,164	2,404	1,146	432,642	206,370
150	141944	10621	0,343	0,162	2,404	1,137	432,642	204,655
155	143244	10653	0,347	0,163	2,426	1,140	436,604	205,271
160	143371	10614	0,347	0,162	2,428	1,136	436,991	204,520
165	142298	10300	0,344	0,158	2,410	1,103	433,721	198,469
170	140113	10341	0,339	0,158	2,373	1,107	427,061	199,259
175	143009	10449	0,346	0,160	2,422	1,119	435,888	201,340
180	141944	10394	0,343	0,159	2,404	1,113	432,642	200,281

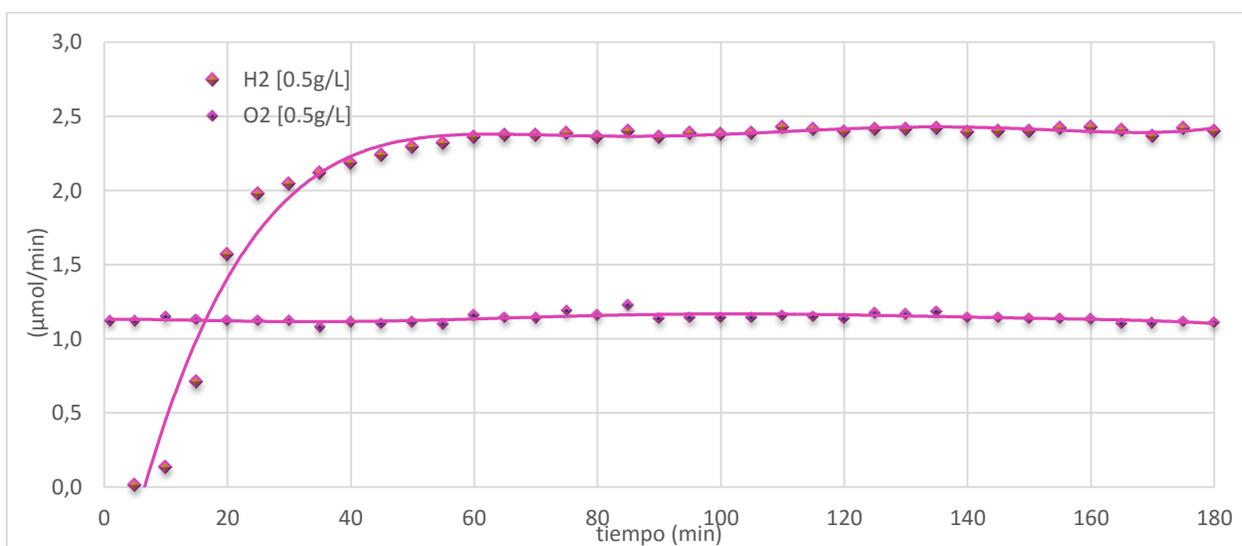


Figura 29. Producción de Hidrógeno y Oxígeno producidos en función del tiempo en 230 ml de H_2O , 70mL de EtOH, 180 min de reacción, flujo de Ar de $7\text{cm}^3/\text{min}$ y **Variando la masa del catalizador a 0,5 g/L de TiO_2 .**

Tabla 9. Datos de la grafica Producción de Hidrógeno y Oxígeno producidos en función del tiempo en 230 ml de H₂O, 70mL de EtOH, 180 min de reacción, flujo de Ar de 7cm³/min y Variando la masa del catalizador a 1,0 g/L de TiO₂.

Tiempo	H ₂	O ₂						
(min)	Área (ua)	Área (ua)	(μmol/mL)	(μmol/mL)	(μmol/min)	(μmol/min)	(μmol)	μmol)
1	1024	9520	0,002	0,022	0,017	1,019	3,121	183,440
4	4935	9575	0,012	0,022	0,084	1,025	15,042	184,499
8	8715	10513	0,021	0,024	0,148	1,125	26,563	202,574
11	11283	10625	0,027	0,024	0,191	1,137	34,390	204,732
15	66329	10317	0,160	0,023	1,123	1,104	202,169	198,797
19	86288	10942	0,209	0,025	1,461	1,171	263,004	210,840
23	99724	10189	0,241	0,023	1,689	1,091	303,956	196,331
27	103244	10200	0,250	0,023	1,748	1,092	314,685	196,543
31	112800	10200	0,273	0,023	1,910	1,092	343,812	196,543
35	125183	10500	0,303	0,024	2,120	1,124	381,555	202,323
39	128906	10565	0,312	0,024	2,183	1,131	392,902	203,576
43	139559	10524	0,338	0,024	2,363	1,127	425,373	202,786
47	139453	10525	0,337	0,024	2,361	1,127	425,049	202,805
51	136195	10564	0,329	0,024	2,306	1,131	415,119	203,556
55	137904	10643	0,334	0,024	2,335	1,139	420,328	205,079
59	142769	10879	0,345	0,025	2,418	1,165	435,157	209,626
63	144482	11261	0,350	0,026	2,447	1,205	440,378	216,987
67	144118	11168	0,349	0,025	2,440	1,196	439,268	215,195
71	144374	11161	0,349	0,025	2,445	1,195	440,049	215,060
75	141539	10985	0,342	0,025	2,397	1,176	431,408	211,669
79	143393	11055	0,347	0,025	2,428	1,183	437,059	213,017
83	144276	11072	0,349	0,025	2,443	1,185	439,750	213,345
87	144397	10746	0,349	0,024	2,445	1,150	440,119	207,063
91	144692	10592	0,350	0,024	2,450	1,134	441,018	204,096
95	144998	10757	0,351	0,024	2,455	1,152	441,951	207,275
99	145329	11448	0,352	0,026	2,461	1,226	442,959	220,590
103	143956	10858	0,348	0,025	2,438	1,162	438,775	209,221
107	144214	11196	0,349	0,025	2,442	1,199	439,561	215,734
111	144522	11107	0,350	0,025	2,447	1,189	440,500	214,019

115	146058	10730	0,353	0,024	2,473	1,149	445,181	206,755
119	144912	10595	0,351	0,024	2,454	1,134	441,688	204,154
123	144851	10466	0,350	0,024	2,453	1,120	441,502	201,668
127	144922	10296	0,351	0,023	2,454	1,102	441,719	198,392
131	145464	10342	0,352	0,024	2,463	1,107	443,371	199,279
135	146446	11322	0,354	0,026	2,480	1,212	446,364	218,162
139	146798	10903	0,355	0,025	2,486	1,167	447,437	210,089
143	145698	10812	0,352	0,025	2,467	1,157	444,084	208,335
147	146094	10872	0,353	0,025	2,474	1,164	445,291	209,491
151	144394	10642	0,349	0,024	2,445	1,139	440,110	205,059
155	145889	10814	0,353	0,025	2,470	1,158	444,666	208,374
159	145998	10603	0,353	0,024	2,472	1,135	444,998	204,308
163	146349	10661	0,354	0,024	2,478	1,141	446,068	205,425
168	146094	10581	0,353	0,024	2,474	1,133	445,291	203,884
173	144394	10489	0,349	0,024	2,445	1,123	440,110	202,111
176	146094	10872	0,353	0,025	2,474	1,164	445,291	209,491
180	144394	10642	0,349	0,024	2,445	1,139	440,110	205,059

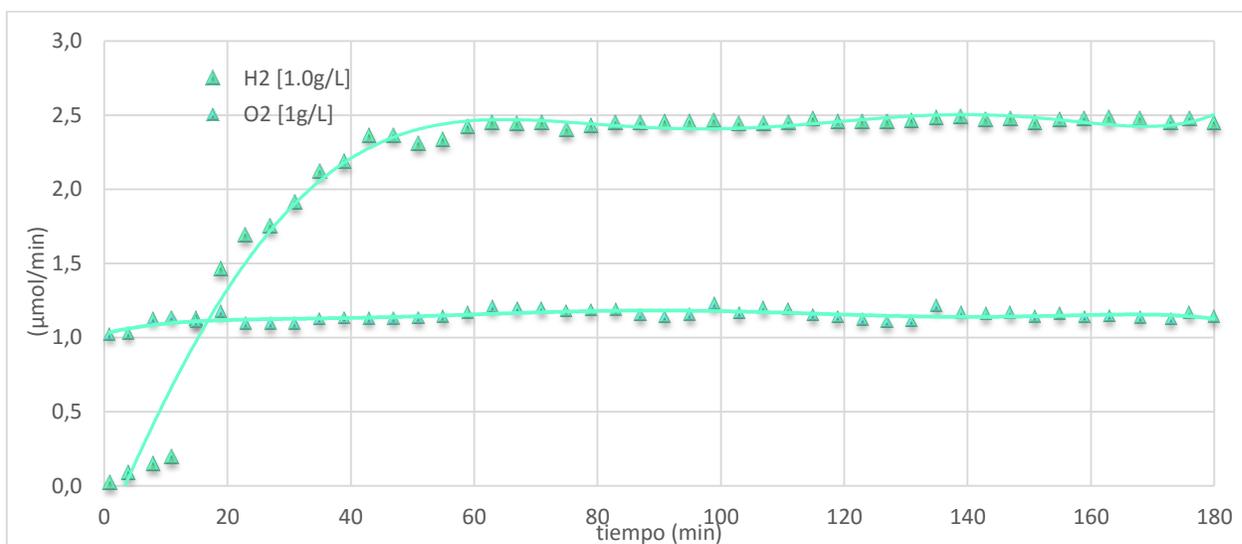


Figura 30. Producción de Hidrógeno y Oxígeno producidos en función del tiempo en 230 ml de H₂O, 70mL de EtOH, 180 min de reacción, flujo de Ar de 7cm³/min y **Variando la masa del catalizador a 1,0 g/L de TiO₂.**

Tabla 10. Datos de la grafica Producción de Hidrógeno y Oxígeno producidos en función del tiempo en 230 ml de H₂O, 70mL de EtOH, 180 min de reacción, flujo de Ar de 7cm³/min y Variando la masa del catalizador a 1,5 g/L de TiO₂.

Tiempo	H ₂	O ₂						
(min)	Área (ua)	Área (ua)	(μmol/mL)	(μmol/mL)	(μmol/min)	(μmol/min)	(μmol)	μmol)
1	2207	10825	0,005	0,000	0,037	1,159	6,727	208,586
5	28431	11708	0,069	0,000	0,481	1,253	86,657	225,600
9	76434	11940	0,185	0,000	1,294	1,278	232,969	230,070
14	92871	10836	0,225	0,000	1,573	1,160	283,069	208,798
19	109765	11992	0,266	0,000	1,859	1,284	334,561	231,072
24	120514	12016	0,292	0,000	2,041	1,286	367,324	231,535
29	133552	12541	0,323	0,000	2,261	1,343	407,063	241,651
34	143910	12901	0,348	0,000	2,437	1,381	438,634	248,588
39	155810	12994	0,377	0,000	2,638	1,391	474,905	250,380
44	159790	12970	0,387	0,000	2,706	1,388	487,036	249,917
49	161659	12922	0,391	0,000	2,737	1,383	492,733	248,992
54	162977	12956	0,394	0,000	2,760	1,387	496,750	249,648
59	162064	12743	0,392	0,000	2,744	1,364	493,967	245,543
64	162172	13045	0,392	0,000	2,746	1,396	494,296	251,362
69	162886	13207	0,394	0,000	2,758	1,414	496,473	254,484
80	162040	13086	0,392	0,000	2,744	1,401	493,894	252,153
85	165525	13453	0,400	0,000	2,803	1,440	504,516	259,224
90	165708	13461	0,401	0,000	2,806	1,441	505,074	259,378
95	162054	12741	0,392	0,000	2,744	1,364	493,937	245,505
100	162171	13046	0,392	0,000	2,746	1,397	494,293	251,382
105	162769	13266	0,394	0,000	2,756	1,420	496,116	255,621
110	163855	13479	0,396	0,000	2,775	1,443	499,426	259,725
115	162431	13398	0,393	0,000	2,750	1,434	495,086	258,164
120	165950	13441	0,401	0,000	2,810	1,439	505,812	258,993
125	164300	13334	0,397	0,000	2,782	1,427	500,783	256,931
130	162455	13221	0,393	0,000	2,751	1,415	495,159	254,754
145	166422	13328	0,403	0,000	2,818	1,427	507,250	256,816
150	166424	13447	0,403	0,000	2,818	1,439	507,256	259,109
155	162786	13268	0,394	0,000	2,756	1,420	496,168	255,659

160	163850	13489	0,396	0,000	2,775	1,444	499,411	259,918
165	162088	13259	0,392	0,000	2,745	1,419	494,040	255,486
170	161998	13102	0,392	0,000	2,743	1,403	493,766	252,461
175	158699	12609	0,384	0,000	2,687	1,350	483,711	242,961
180	161621	13541	0,391	0,000	2,737	1,450	492,617	260,920

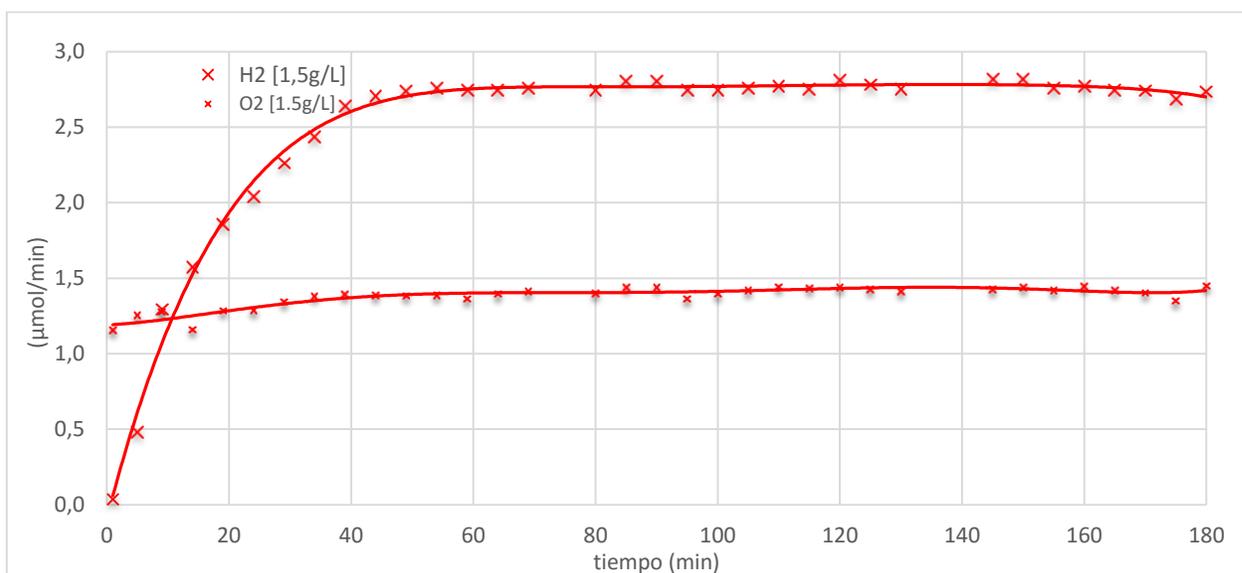


Figura 31. Producción de Hidrógeno y Oxígeno producidos en función del tiempo en 230 ml de H₂O, 70mL de EtOH, 180 min de reacción, flujo de Ar de 7cm³/min y **Variando la masa del catalizador a 1,5 g/L de TiO₂.**

Tabla 11. Datos de la grafica Producción de Hidrógeno y Oxígeno producidos en función del tiempo en 230 ml de H₂O, 70mL de EtOH, 180 min de reacción, flujo de Ar de 7cm³/min y Variando la masa del catalizador a 2,0 g/L de TiO₂.

Tiempo	H ₂	O ₂						
(min)	Área (ua)	Área (ua)	(μmol/mL)	(μmol/mL)	(μmol/min)	(μmol/min)	(μmol)	μmol)
1	1813	11144	0,004	0,025	0,031	1,193	5,526	214,732
2	45976	11288	0,111	0,026	0,779	1,208	140,134	217,507
3	76040	11324	0,184	0,026	1,288	1,212	231,768	218,201
5	106958	11928	0,259	0,027	1,811	1,277	326,005	229,839
10	107087	11927	0,259	0,027	1,813	1,277	326,399	229,820
15	116607	12053	0,282	0,027	1,975	1,290	355,415	232,248
20	128574	11959	0,311	0,027	2,177	1,280	391,891	230,436
25	135234	11941	0,327	0,027	2,290	1,278	412,190	230,090
30	142078	11930	0,344	0,027	2,406	1,277	433,050	229,878
35	146282	12135	0,354	0,028	2,477	1,299	445,864	233,828
40	149098	12142	0,361	0,028	2,525	1,300	454,447	233,963
45	151159	12151	0,366	0,028	2,560	1,301	460,729	234,136
50	151129	12210	0,366	0,028	2,559	1,307	460,638	235,273
55	151168	12100	0,366	0,028	2,560	1,295	460,757	233,153
60	149319	11902	0,361	0,027	2,528	1,274	455,121	229,338
65	149201	11614	0,361	0,026	2,526	1,243	454,761	223,789
70	150079	11590	0,363	0,026	2,541	1,241	457,437	223,326
75	153843	12105	0,372	0,028	2,605	1,296	468,910	233,250
80	150189	11891	0,363	0,027	2,543	1,273	457,773	229,126
85	148967	11842	0,360	0,027	2,522	1,268	454,048	228,182
90	154160	12315	0,373	0,028	2,610	1,318	469,876	237,296
95	154158	12340	0,373	0,028	2,610	1,321	469,870	237,778
100	151012	12114	0,365	0,028	2,557	1,297	460,281	233,423
105	151370	12098	0,366	0,028	2,563	1,295	461,372	233,115
110	152719	12104	0,369	0,028	2,586	1,296	465,484	233,230
115	150299	12242	0,364	0,028	2,545	1,310	458,108	235,890
120	150742	12268	0,365	0,028	2,553	1,313	459,458	236,391
125	153374	12485	0,371	0,028	2,597	1,337	467,480	240,572
130	152081	12372	0,368	0,028	2,575	1,324	463,539	238,395

135	152718	12762	0,369	0,029	2,586	1,366	465,481	245,909
140	150818	12659	0,365	0,029	2,554	1,355	459,690	243,925
145	152277	12394	0,368	0,028	2,579	1,327	464,137	238,818
150	149104	12087	0,361	0,027	2,525	1,294	454,466	232,903
155	148892	12011	0,360	0,027	2,521	1,286	453,819	231,438
160	149723	11709	0,362	0,027	2,535	1,253	456,352	225,619
165	150080	12012	0,363	0,027	2,541	1,286	457,440	231,458
170	148433	11433	0,359	0,026	2,513	1,224	452,420	220,301
175	152940	12192	0,370	0,028	2,590	1,305	466,158	234,926
180	148108	11540	0,358	0,026	2,508	1,235	451,430	222,363
183	145428	10996	0,352	0,025	2,463	1,177	443,261	211,881

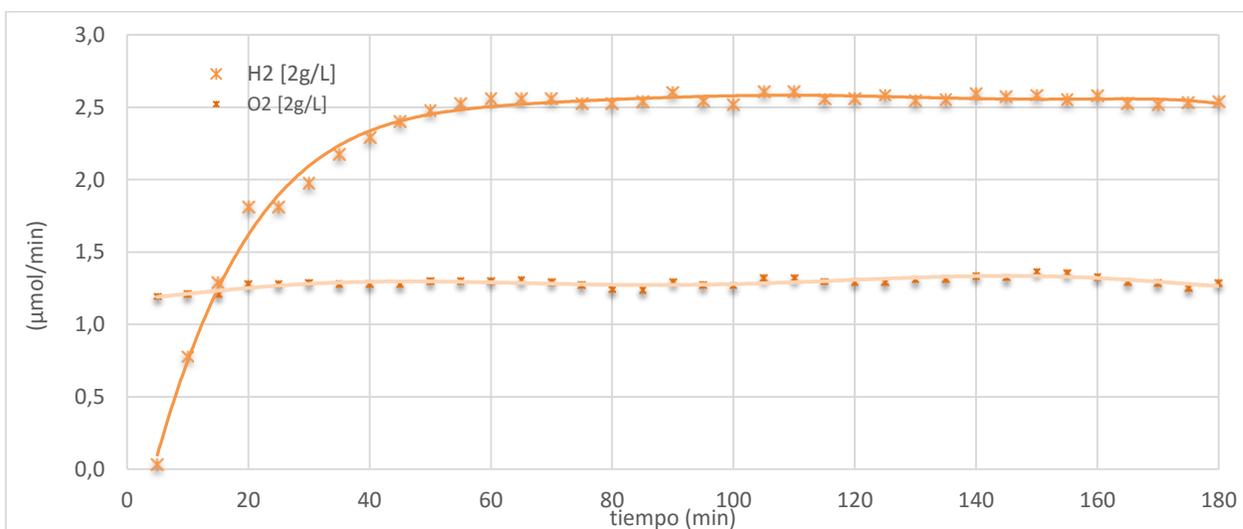


Figura 32. Producción de Hidrógeno y Oxígeno producidos en función del tiempo en 230 ml de H₂O, 70mL de EtOH, 180 min de reacción, flujo de Ar de 7cm³/min y **Variando la masa del catalizador a 2,0 g/L de TiO₂.**

Tabla 12. Datos de la grafica Producción de Hidrógeno y Oxígeno producidos en función del tiempo en 230 ml de H₂O, 70mL de EtOH, 180 min de reacción, flujo de Ar de 7cm³/min y Variando la masa del catalizador a 2,5 g/L de TiO₂.

Tiempo	H ₂	O ₂						
(min)	Área (ua)	Área (ua)	(μmol/mL)	(μmol/mL)	(μmol/min)	(μmol/min)	(μmol)	μmol)
1	1765	9524	0,004	0,022	0,030	1,020	5,380	183,517
5	6390	9620	0,015	0,022	0,108	1,030	19,477	185,367
10	16424	10200	0,040	0,023	0,278	1,092	50,060	196,543
15	55630	10300	0,135	0,023	0,942	1,103	169,559	198,469
20	81782	10200	0,198	0,023	1,385	1,092	249,270	196,543
25	92572	10400	0,224	0,024	1,568	1,113	282,157	200,396
30	117875	10303	0,285	0,023	1,996	1,103	359,280	198,527
35	121493	10003	0,294	0,023	2,057	1,071	370,308	192,747
40	127681	9986	0,309	0,023	2,162	1,069	389,169	192,419
45	139711	10610	0,338	0,024	2,366	1,136	425,836	204,443
50	140011	10600	0,339	0,024	2,371	1,135	426,750	204,250
55	142452	10052	0,345	0,023	2,412	1,076	434,190	193,691
60	142163	10432	0,344	0,024	2,407	1,117	433,309	201,013
65	141889	10629	0,343	0,024	2,403	1,138	432,474	204,809
70	143891	10681	0,348	0,024	2,437	1,143	438,576	205,811
75	142996	10114	0,346	0,023	2,421	1,083	435,848	194,885
80	142576	10514	0,345	0,024	2,414	1,126	434,568	202,593
85	141982	10792	0,343	0,025	2,404	1,155	432,758	207,950
90	145856	11770	0,353	0,027	2,470	1,260	444,566	226,795
95	145529	10837	0,352	0,025	2,464	1,160	443,569	208,817
100	146464	9962	0,354	0,023	2,480	1,066	446,419	191,957
105	144619	9971	0,350	0,023	2,449	1,067	440,795	192,130
110	144811	10812	0,350	0,025	2,452	1,157	441,381	208,335
115	144136	10155	0,349	0,023	2,441	1,087	439,323	195,675
120	146942	11352	0,355	0,026	2,488	1,215	447,876	218,740
125	146742	10112	0,355	0,023	2,485	1,082	447,266	194,847
130	144537	9972	0,350	0,023	2,447	1,067	440,545	192,149
135	144891	10242	0,350	0,023	2,453	1,096	441,624	197,352
140	142611	10191	0,345	0,023	2,415	1,091	434,675	196,369

145	146464	11487	0,354	0,026	2,480	1,230	446,419	221,342
150	144529	10837	0,350	0,025	2,447	1,160	440,521	208,817
155	146964	9962	0,356	0,023	2,489	1,066	447,943	191,957
160	146619	9971	0,355	0,023	2,483	1,067	446,891	192,130
165	145811	10812	0,353	0,025	2,469	1,157	444,429	208,335
170	145136	10155	0,351	0,023	2,458	1,087	442,371	195,675
175	146289	10635	0,354	0,024	2,477	1,138	445,885	204,924
180	146623	9997	0,355	0,023	2,483	1,070	446,903	192,631

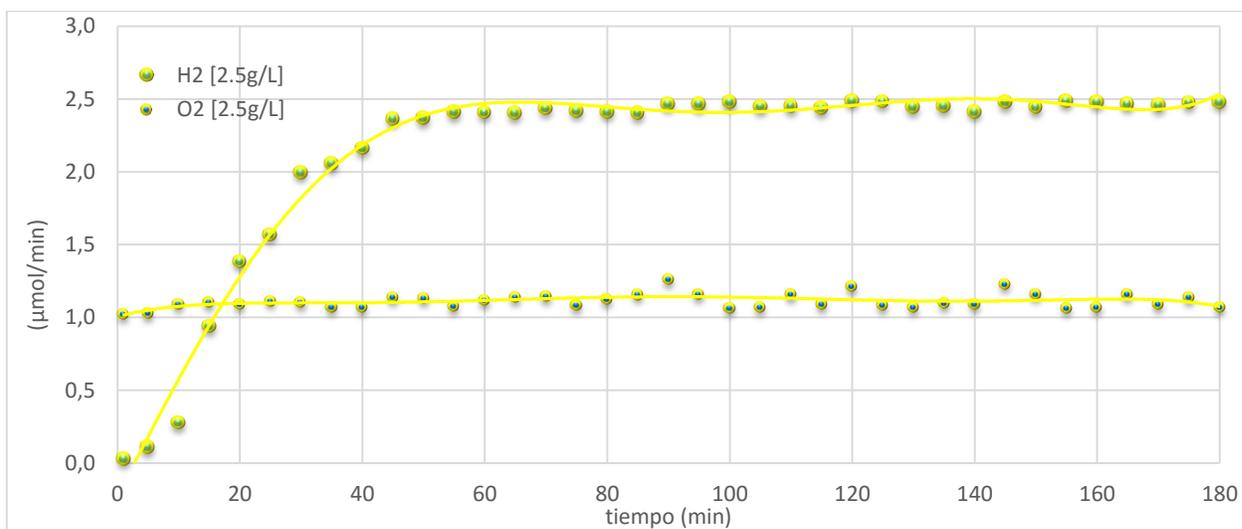


Figura 33. Producción de Hidrógeno y Oxígeno producidos en función del tiempo en 230 ml de H₂O, 70mL de EtOH, 180 min de reacción, flujo de Ar de 7cm³/min y **Variando la masa del catalizador a 2,5 g/L de TiO₂.**

Tabla 13. Datos de la grafica Producción de Hidrógeno y Oxígeno producidos en función del tiempo en 230 ml de H₂O, 70mL de EtOH, 180 min de reacción, flujo de Ar de 7cm³/min y Variando la masa del catalizador a 3,0 g/L de TiO₂.

Tiempo	H ₂	O ₂						
(min)	Área (ua)	Área (ua)	(μmol/mL)	(μmol/mL)	(μmol/min)	(μmol/min)	(μmol)	μmol)
1	1820	9656	0,004	0,022	0,031	1,034	5,547	186,060
5	5680	10311	0,014	0,023	0,096	1,104	17,313	198,681
10	9985	10230	0,024	0,023	0,169	1,095	30,434	197,121
14	33880	10415	0,082	0,024	0,574	1,115	103,265	200,685
18	66750	10791	0,161	0,025	1,130	1,155	203,452	207,930
22	89642	10939	0,217	0,025	1,518	1,171	273,227	210,782
26	107201	10204	0,259	0,023	1,815	1,092	326,746	196,620
30	113767	10300	0,275	0,023	1,926	1,103	346,759	198,469
34	119583	10400	0,289	0,024	2,025	1,113	364,486	200,396
38	126376	10829	0,306	0,025	2,140	1,159	385,191	208,663
42	135895	10812	0,329	0,025	2,301	1,157	414,205	208,335
46	137231	10977	0,332	0,025	2,324	1,175	418,277	211,514
50	138561	10841	0,335	0,025	2,346	1,161	422,331	208,894
54	137107	10900	0,332	0,025	2,322	1,167	417,899	210,031
58	137987	10870	0,334	0,025	2,337	1,164	420,581	209,453
62	137627	10841	0,333	0,025	2,330	1,161	419,484	208,894
66	138714	11420	0,336	0,026	2,349	1,223	422,797	220,051
70	141135	11388	0,341	0,026	2,390	1,219	430,176	219,434
74	143196	11456	0,346	0,026	2,425	1,226	436,458	220,744
78	141239	11538	0,342	0,026	2,392	1,235	430,493	222,324
82	141462	11346	0,342	0,026	2,395	1,215	431,173	218,625
86	142701	11291	0,345	0,026	2,416	1,209	434,949	217,565
90	142181	11121	0,344	0,025	2,408	1,190	433,364	214,289
94	139982	10591	0,339	0,024	2,370	1,134	426,662	204,077
98	144109	11601	0,349	0,026	2,440	1,242	439,241	223,538
102	145196	11661	0,351	0,027	2,459	1,248	442,554	224,694
106	142320	11385	0,344	0,026	2,410	1,219	433,788	219,376
110	141370	11228	0,342	0,026	2,394	1,202	430,892	216,351
114	139111	11021	0,337	0,025	2,356	1,180	424,007	212,362

118	140117	11391	0,339	0,026	2,373	1,219	427,073	219,492
122	142345	11591	0,344	0,026	2,410	1,241	433,864	223,346
126	144174	11108	0,349	0,025	2,441	1,189	439,439	214,039
130	144854	11190	0,350	0,025	2,453	1,198	441,512	215,619
134	146344	11142	0,354	0,025	2,478	1,193	446,053	214,694
138	144802	11503	0,350	0,026	2,452	1,231	441,353	221,650
142	146052	11356	0,353	0,026	2,473	1,216	445,163	218,817
146	146144	11322	0,354	0,026	2,475	1,212	445,443	218,162
150	141149	10908	0,341	0,025	2,390	1,168	430,219	210,185
154	143244	11190	0,347	0,025	2,426	1,198	436,604	215,619
158	143171	11442	0,346	0,026	2,424	1,225	436,382	220,474
162	143444	11390	0,347	0,026	2,429	1,219	437,214	219,472
166	143591	11491	0,347	0,026	2,431	1,230	437,662	221,419
170	142879	11201	0,346	0,025	2,419	1,199	435,492	215,831
175	144854	11190	0,350	0,025	2,453	1,198	441,512	215,619
180	144853	11189	0,350	0,025	2,453	1,198	441,509	215,599

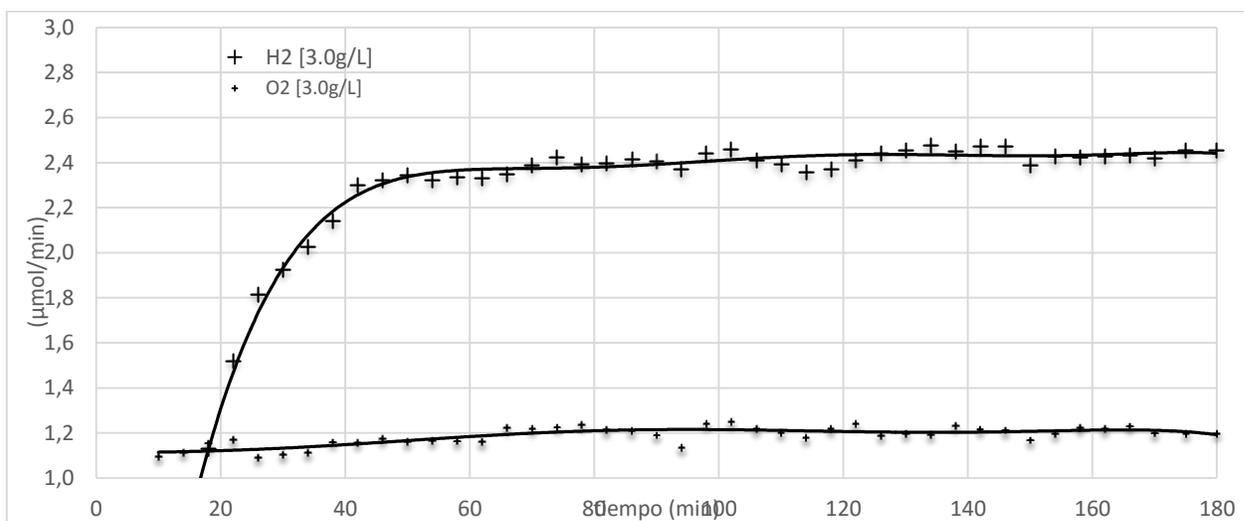


Figura 34. Producción de Hidrógeno y Oxígeno producidos en función del tiempo en 230 ml de H₂O, 70mL de EtOH, 180 min de reacción, flujo de Ar de 7cm³/min y **Variando la masa del catalizador a 3,0 g/L de TiO₂.**

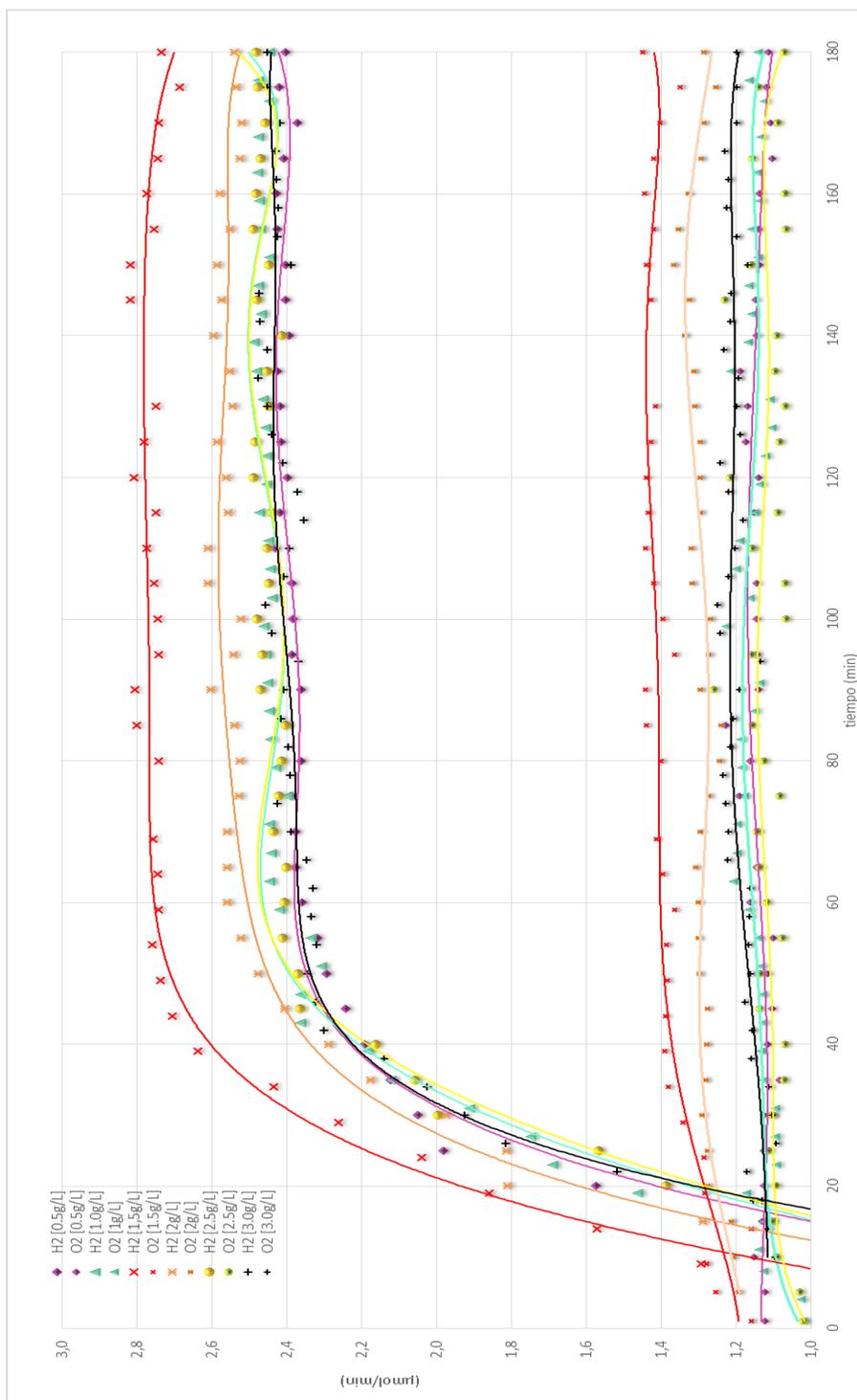


Figura 35. Grafica comparativa de la Producción de Hidrógeno y Oxígeno producidos a diferentes masas del catalizador: (0,5- 1,0- 1,5- 2,0- 2,5 y 3,0 g/L) TiO_2 en función del tiempo en 230 ml de H_2O , 70mL de EtOH, 180 min de reacción, flujo de Ar de $7\text{cm}^3/\text{min}$.

Tabla 14. Datos de la grafica Producción de Hidrógeno y Oxígeno analizando el **Efecto de agente de sacrificio EtOH** en función del tiempo, empleando los siguientes parámetros: 1,5g/L de TiO₂ puro en 230 ml de H₂O, 70 mL de EtOH, 180min de reacción y flujo de Ar de 7cm³/min.

Tiempo	H ₂	O ₂	H ₂	O ₂	H ₂	O ₂	H ₂	O ₂	H ₂	O ₂
min	Área (ua)	Área (ua)	($\mu\text{mol/mL}$)	($\mu\text{mol/mL}$)	($\mu\text{mol/min}$)	($\mu\text{mol/min}$)	($\mu\text{mol/min.g}$)	($\mu\text{mol/min.g}$)	($\mu\text{mol/g}$)	($\mu\text{mol/g}$)
1	3995	6880	0,010	0,105	0,068	0,736	0,150	1,633	27,0	294,0
5	30589	7874	0,074	0,120	0,518	0,843	1,149	1,869	206,8	336,5
9	113901	11537	0,276	0,176	1,929	1,235	4,277	2,739	769,9	493,0
13	125334	10038	0,303	0,154	2,122	1,075	4,707	2,383	847,2	429,0
17	135062	8439	0,327	0,129	2,287	0,903	5,072	2,004	913,0	360,6
21	136792	11014	0,331	0,168	2,316	1,179	5,137	2,615	924,7	470,7
25	131713	10588	0,319	0,162	2,230	1,133	4,946	2,514	890,3	452,5
29	141997	10962	0,343	0,168	2,404	1,173	5,333	2,603	959,9	468,5
33	138743	10809	0,336	0,165	2,349	1,157	5,210	2,566	937,9	461,9
37	142840	10427	0,346	0,159	2,419	1,116	5,364	2,476	965,6	445,6
41	142311	10019	0,344	0,153	2,410	1,073	5,344	2,379	962,0	428,2
45	146541	10384	0,354	0,159	2,481	1,112	5,503	2,465	990,6	443,8
49	148744	11706	0,360	0,179	2,519	1,253	5,586	2,779	1005,5	500,2
53	151105	11077	0,366	0,169	2,559	1,186	5,675	2,630	1021,4	473,4
57	152354	11421	0,369	0,175	2,580	1,223	5,722	2,711	1029,9	488,1
61	151909	10581	0,367	0,162	2,572	1,133	5,705	2,512	1026,9	452,2
65	152004	9576	0,368	0,146	2,574	1,025	5,708	2,273	1027,5	409,2
69	157598	10002	0,381	0,153	2,669	1,071	5,918	2,375	1065,3	427,4
73	153954	9566	0,372	0,146	2,607	1,024	5,782	2,271	1040,7	408,8
77	158580	10110	0,384	0,155	2,685	1,082	5,955	2,400	1072,0	432,0
81	158576	11574	0,384	0,177	2,685	1,239	5,955	2,748	1071,9	494,6
85	160346	10692	0,388	0,164	2,715	1,145	6,022	2,538	1083,9	456,9
89	162859	12349	0,394	0,189	2,758	1,322	6,116	2,932	1100,9	527,7
93	160568	11133	0,388	0,170	2,719	1,192	6,030	2,643	1085,4	475,8
97	159509	10162	0,386	0,155	2,701	1,088	5,990	2,413	1078,2	434,3
101	159176	10042	0,385	0,154	2,695	1,075	5,978	2,384	1076,0	429,1
105	159474	10268	0,386	0,157	2,700	1,099	5,989	2,438	1078,0	438,8
109	160074	11788	0,387	0,180	2,711	1,262	6,011	2,799	1082,1	503,8
113	160008	11752	0,387	0,180	2,709	1,258	6,009	2,790	1081,6	502,2

117	160246	11209	0,388	0,171	2,713	1,200	6,018	2,661	1083,2	479,0
121	159667	11588	0,386	0,177	2,704	1,240	5,996	2,751	1079,3	495,2
125	160561	10891	0,388	0,167	2,719	1,166	6,030	2,586	1085,4	465,4
129	159820	11793	0,387	0,180	2,706	1,262	6,002	2,800	1080,3	504,0
133	159859	11567	0,387	0,177	2,707	1,238	6,003	2,746	1080,6	494,3
137	164105	12639	0,397	0,193	2,779	1,353	6,163	3,001	1109,3	540,1
141	164196	12697	0,397	0,194	2,780	1,359	6,166	3,014	1109,9	542,6
145	161482	10461	0,391	0,160	2,734	1,120	6,064	2,484	1091,6	447,0
149	160970	10486	0,389	0,160	2,726	1,123	6,045	2,490	1088,1	448,1
153	158886	10090	0,384	0,154	2,690	1,080	5,967	2,395	1074,0	431,2
157	158665	9679	0,384	0,148	2,687	1,036	5,959	2,298	1072,5	413,6
161	158380	12151	0,383	0,186	2,682	1,301	5,948	2,885	1070,6	519,3
165	158762	9897	0,384	0,151	2,688	1,059	5,962	2,350	1073,2	422,9
169	158971	9479	0,385	0,145	2,692	1,015	5,970	2,250	1074,6	405,1
173	159703	8392	0,386	0,128	2,704	0,898	5,998	1,992	1079,6	358,6
177	159047	11879	0,385	0,182	2,693	1,272	5,973	2,820	1075,1	507,6
181	159014	9663	0,385	0,148	2,693	1,034	5,972	2,294	1074,9	412,9

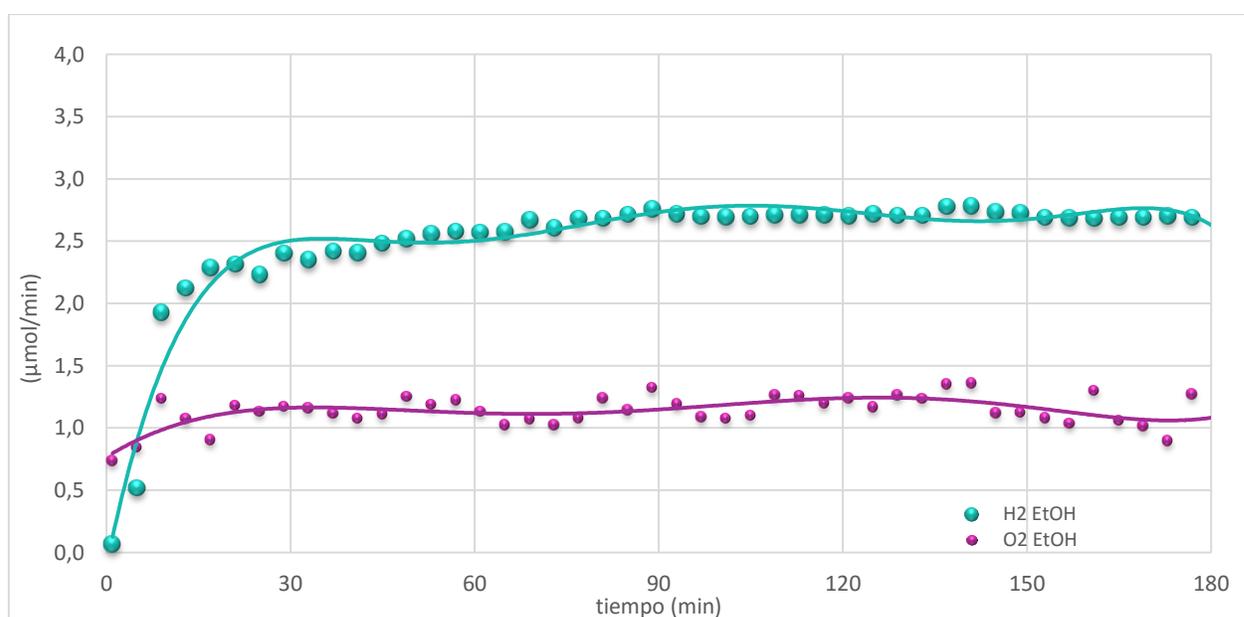


Figura 36. Producción de Hidrógeno y Oxígeno analizando el **Efecto de agente de sacrificio EtOH** en función del tiempo, empleando los siguientes parámetros: 1,5g/L de TiO_2 puro en 230 ml de H_2O , 70 mL de EtOH, 180min de reacción y flujo de Ar de $7\text{cm}^3/\text{min}$.

Tabla 15. Datos de la grafica Producción de Hidrógeno y Oxígeno analizando el **Efecto de agentes de sacrificio de Sales de Fe⁺²/Fe⁺³** (0,5-1,5mmol/L), en función del tiempo, empleando los parámetros 1,5g/L de TiO₂ puro en 300 ml de H₂O, 7 cm³/min Ar, 180 min.

Tiempo	H ₂	O ₂								
(min)	Área (ua)	Área (ua)	(μmol/mL)	(μmol/mL)	(μmol/min)	(μmol/min)	(μmol/min.g)	(μmol/min.g)	(μmol/g)	(μmol/g)
1	0	15016	0,000	0,230	0,000	1,607	0,000	3,570	0,000	642,553
5	0	15144	0,000	0,232	0,000	1,621	0,000	3,600	0,000	648,030
10	0	15287	0,000	0,234	0,000	1,636	0,000	3,634	0,000	654,149
15	0	15255	0,000	0,233	0,000	1,633	0,000	3,627	0,000	652,780
20	0	14784	0,000	0,226	0,000	1,583	0,000	3,515	0,000	632,625
25	0	13963	0,000	0,214	0,000	1,495	0,000	3,319	0,000	597,493
30	0	13729	0,000	0,210	0,000	1,470	0,000	3,264	0,000	587,480
35	0	12989	0,000	0,199	0,000	1,390	0,000	3,088	0,000	555,815
40	501	12683	0,001	0,194	0,008	1,358	0,019	3,015	3,391	542,721
45	990	12809	0,002	0,196	0,017	1,371	0,037	3,045	6,701	548,112
50	997	12703	0,002	0,194	0,017	1,360	0,037	3,020	6,748	543,577
55	1140	12300	0,003	0,188	0,019	1,317	0,043	2,924	7,716	526,332
60	1829	11673	0,004	0,179	0,031	1,250	0,069	2,775	12,380	499,502
65	1359	11264	0,003	0,172	0,023	1,206	0,051	2,678	9,199	482,000
70	1685	10985	0,004	0,168	0,029	1,176	0,063	2,611	11,405	470,061
75	1752	10509	0,004	0,161	0,030	1,125	0,066	2,498	11,859	449,693
80	2112	10202	0,005	0,156	0,036	1,092	0,079	2,425	14,296	436,556
85	1829	10246	0,004	0,157	0,031	1,097	0,069	2,436	12,380	438,439
90	2245	9825	0,005	0,150	0,038	1,052	0,084	2,336	15,196	420,424
95	2565	9656	0,006	0,148	0,043	1,034	0,096	2,296	17,362	413,192
100	2504	9689	0,006	0,148	0,042	1,037	0,094	2,303	16,949	414,604
105	2710	9400	0,007	0,144	0,046	1,006	0,102	2,235	18,343	402,237
110	2751	9555	0,007	0,146	0,047	1,023	0,103	2,271	18,621	408,870
115	3093	9043	0,007	0,138	0,052	0,968	0,116	2,150	20,936	386,961
120	3596	9971	0,009	0,152	0,061	1,067	0,135	2,370	24,340	426,671
125	3596	10063	0,009	0,154	0,061	1,077	0,135	2,392	24,340	430,608
130	3773	9409	0,009	0,144	0,064	1,007	0,142	2,237	25,539	402,622
135	3811	9005	0,009	0,138	0,065	0,964	0,143	2,141	25,796	385,335
140	4026	9711	0,010	0,149	0,068	1,040	0,151	2,309	27,251	415,545
145	3983	9015	0,010	0,138	0,067	0,965	0,150	2,143	26,960	385,763
150	3893	8822	0,009	0,135	0,066	0,944	0,146	2,097	26,351	377,504
155	3807	9567	0,009	0,146	0,064	1,024	0,143	2,274	25,769	409,383
160	3917	9479	0,009	0,145	0,066	1,015	0,147	2,253	26,513	405,618
165	3934	9802	0,010	0,150	0,067	1,049	0,148	2,330	26,628	419,439
170	3787	9034	0,009	0,138	0,064	0,967	0,142	2,148	25,633	386,576

175	4064	10381	0,010	0,159	0,069	1,111	0,153	2,468	27,508	444,215
180	3866	9647	0,009	0,148	0,065	1,033	0,145	2,293	26,168	412,807
185	4167	10404	0,010	0,159	0,071	1,114	0,157	2,473	28,205	445,200
190	3948	9809	0,010	0,150	0,067	1,050	0,148	2,332	26,723	419,739
195	3773	9150	0,009	0,140	0,064	0,980	0,142	2,175	25,539	391,539
200	3900	9460	0,009	0,145	0,066	1,013	0,147	2,249	26,398	404,805
205	3734	9118	0,009	0,139	0,063	0,976	0,140	2,168	25,275	390,170
210	3797	9652	0,009	0,148	0,064	1,033	0,143	2,295	25,701	413,021
215	3847	10126	0,009	0,155	0,065	1,084	0,145	2,407	26,039	433,304
220	3944	10180	0,010	0,156	0,067	1,090	0,148	2,420	26,696	435,614
225	4107	10192	0,010	0,156	0,070	1,091	0,154	2,423	27,799	436,128
230	3900	9739	0,009	0,149	0,066	1,043	0,147	2,315	26,398	416,743
235	3682	9232	0,009	0,141	0,062	0,988	0,138	2,195	24,923	395,048
240	3996	10036	0,010	0,153	0,068	1,074	0,150	2,386	27,048	429,452
245	3881	10035	0,009	0,153	0,066	1,074	0,146	2,386	26,270	429,410
250	3674	9613	0,009	0,147	0,062	1,029	0,138	2,285	24,868	411,352
255	3806	9890	0,009	0,151	0,064	1,059	0,143	2,351	25,762	423,205
260	3877	9987	0,009	0,153	0,066	1,069	0,146	2,374	26,243	427,356
265	3754	9653	0,009	0,148	0,064	1,033	0,141	2,295	25,410	413,063
270	3730	9694	0,009	0,148	0,063	1,038	0,140	2,305	25,248	414,818
275	4125	10238	0,010	0,157	0,070	1,096	0,155	2,434	27,921	438,096
280	4166	10231	0,010	0,156	0,071	1,095	0,157	2,432	28,199	437,797
285	4038	9068	0,010	0,139	0,068	0,971	0,152	2,156	27,332	388,031
290	3909	9610	0,009	0,147	0,066	1,029	0,147	2,285	26,459	411,223
295	3969	9899	0,010	0,151	0,067	1,060	0,149	2,353	26,865	423,590

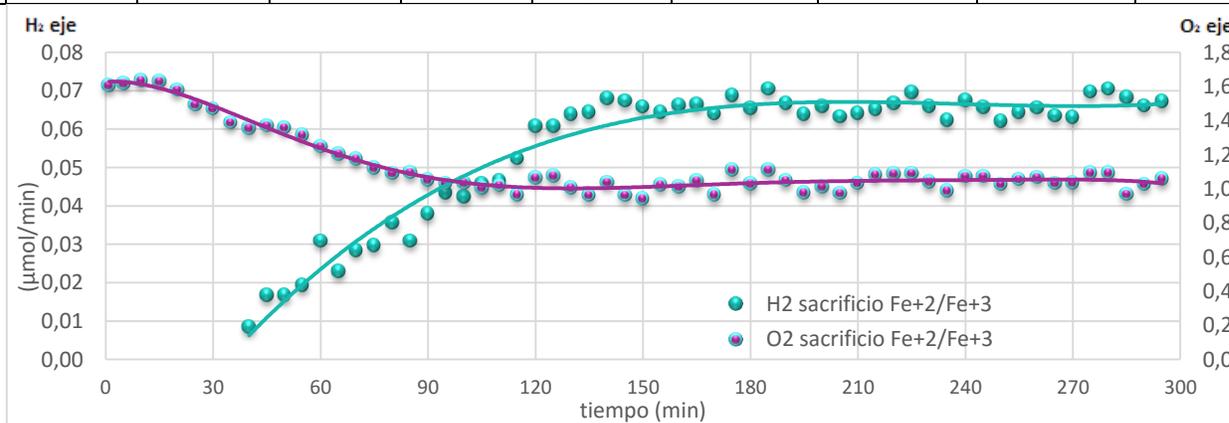


Figura 37. Producción de Hidrógeno y Oxígeno analizando el **Efecto de agentes de sacrificio de Sales de Fe^{+2}/Fe^{+3}** (0,5-1,5mmoL/L), en función del tiempo, empleando los parámetros 1,5g/L de TiO_2 puro en 300 ml de H_2O , 7 cm^3/min Ar, 180 min.

Tabla 16. Datos de la grafica Producción Hidrógeno y Oxígeno con diferentes TiO_2 modificados en 230 ml de H_2O , 70 mL de EtOH, flujo de Ar de $7\text{cm}^3/\text{min}$ en 180 min de reacción. Catalizador: **TiO_2 dopado: (Fe/ TiO_2).**

Tiempo	H_2	O_2	H_2	O_2	H_2	O_2	H_2	O_2	H_2	O_2
(min)	Área (ua)	Área (ua)	($\mu\text{mol}/\text{mL}$)	($\mu\text{mol}/\text{mL}$)	($\mu\text{mol}/\text{min}$)	($\mu\text{mol}/\text{min}$)	($\mu\text{mol}/\text{min.g}$)	($\mu\text{mol}/\text{min.g}$)	($\mu\text{mol}/\text{g}$)	($\mu\text{mol}/\text{g}$)
1	24749	15969	0,060	0,036	0,419	1,709	0,929	3,791	167,3	682,4
10	154574	18940	0,374	0,043	2,617	2,028	5,805	4,497	1044,9	809,4
20	175730	20820	0,425	0,047	2,976	2,229	6,599	4,943	1187,9	889,7
30	173834	20154	0,421	0,046	2,944	2,157	6,528	4,785	1175,1	861,3
40	172478	20198	0,417	0,046	2,921	2,162	6,477	4,795	1165,9	863,1
50	169499	19452	0,410	0,044	2,870	2,082	6,365	4,618	1145,8	831,3
60	170964	20089	0,414	0,046	2,895	2,151	6,420	4,769	1155,7	858,5
70	171769	20463	0,416	0,047	2,909	2,191	6,451	4,858	1161,1	874,5
80	172181	20613	0,417	0,047	2,916	2,207	6,466	4,894	1163,9	880,9
90	172913	21050	0,418	0,048	2,928	2,253	6,494	4,998	1168,9	899,6
100	171201	20425	0,414	0,046	2,899	2,186	6,429	4,849	1157,3	872,8
110	171982	20936	0,416	0,048	2,912	2,241	6,459	4,970	1162,6	894,7
120	171642	20921	0,415	0,048	2,906	2,240	6,446	4,967	1160,3	894,0
130	170121	19253	0,412	0,044	2,881	2,061	6,389	4,571	1150,0	822,8
140	171839	19920	0,416	0,045	2,910	2,132	6,453	4,729	1161,6	851,3
150	171592	20014	0,415	0,046	2,906	2,142	6,444	4,752	1159,9	855,3
160	171953	20210	0,416	0,046	2,912	2,163	6,458	4,798	1162,4	863,7
170	172027	20986	0,416	0,048	2,913	2,247	6,460	4,982	1162,9	896,8
180	171715	20805	0,415	0,047	2,908	2,227	6,449	4,939	1160,8	889,1
190	172117	20906	0,416	0,048	2,914	2,238	6,464	4,963	1163,5	893,4
200	171969	20869	0,416	0,047	2,912	2,234	6,458	4,955	1162,5	891,8
210	171674	20663	0,415	0,047	2,907	2,212	6,447	4,906	1160,5	883,0
220	172741	21110	0,418	0,048	2,925	2,260	6,487	5,012	1167,7	902,1
230	171705	21178	0,415	0,048	2,908	2,267	6,448	5,028	1160,7	905,0

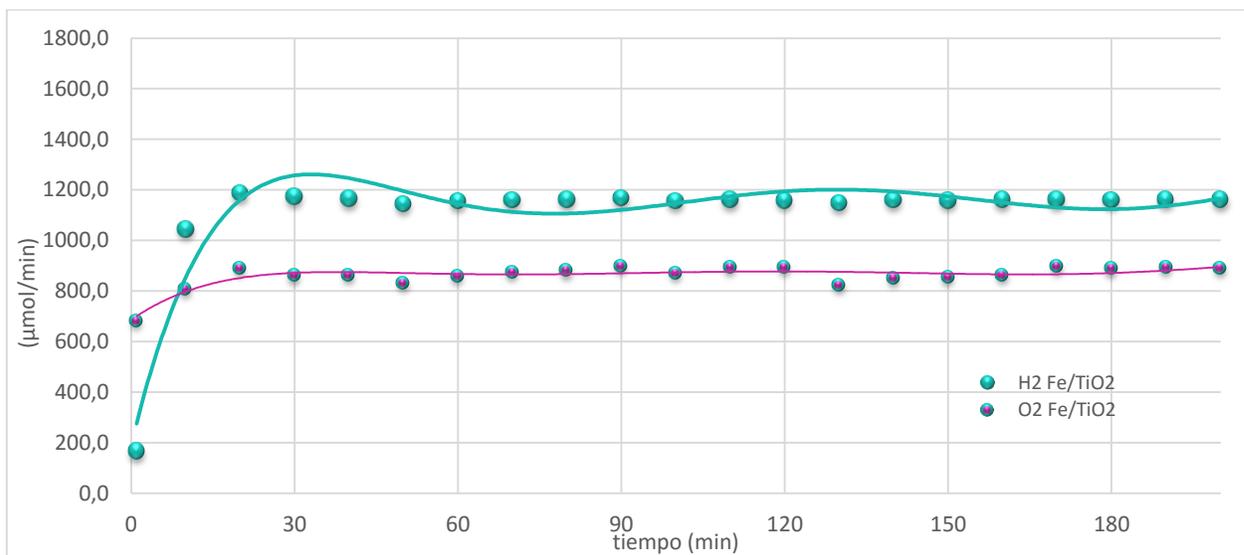


Figura 38. Producción Hidrógeno y Oxígeno con diferentes TiO₂ modificados en 230 ml de H₂O, 70 mL de EtOH, flujo de Ar de 7cm³/min en 180 min de reacción. Catalizador: TiO₂ dopado: (Fe/TiO₂).

Tabla 17. Datos de la grafica Producción Hidrógeno y Oxígeno con diferentes TiO₂ modificados en 230 ml de H₂O, 70 mL de EtOH, flujo de Ar de 7cm³/min en 180 min de reacción. Catalizador: **TiO₂ dopado: (R/TiO₂).**

Tiempo	H ₂	O ₂								
(min)	Área (ua)	Área (ua)	(μmol/mL)	(μmol/mL)	(μmol/min)	(μmol/min)	(μmol/min.g)	(μmol/min.g)	(μmol/g)	(μmol/g)
1	14583	8452	0,035	0,019	0,247	0,905	0,548	2,008	98,6	361,4
10	105630	15814	0,256	0,036	1,789	1,693	3,969	3,756	714,4	676,1
20	146125	22868	0,353	0,052	2,474	2,448	5,490	5,432	988,2	977,7
30	165914	22406	0,401	0,051	2,809	2,399	6,234	5,322	1122,0	957,9
40	177827	23931	0,430	0,054	3,011	2,562	6,681	5,684	1202,6	1023,1
50	195981	24602	0,474	0,056	3,319	2,634	7,363	5,843	1325,4	1051,8
60	223905	25490	0,542	0,058	3,791	2,729	8,412	6,054	1514,2	1089,8
70	243632	25371	0,589	0,058	4,125	2,716	9,153	6,026	1647,6	1084,7
80	248796	25498	0,602	0,058	4,213	2,730	9,347	6,056	1682,5	1090,1
90	240691	25963	0,582	0,059	4,076	2,779	9,043	6,167	1627,7	1110,0
100	240618	25296	0,582	0,058	4,074	2,708	9,040	6,008	1627,2	1081,5
110	239813	24369	0,580	0,055	4,061	2,609	9,010	5,788	1621,8	1041,9
120	248488	25722	0,601	0,058	4,208	2,754	9,336	6,109	1680,5	1099,7
130	237699	24452	0,575	0,056	4,025	2,618	8,931	5,808	1607,5	1045,4
140	237801	24552	0,575	0,056	4,027	2,628	8,934	5,832	1608,2	1049,7
150	238584	24882	0,577	0,057	4,040	2,664	8,964	5,910	1613,5	1063,8
160	237089	24290	0,574	0,055	4,015	2,600	8,908	5,769	1603,4	1038,5
170	236818	24914	0,573	0,057	4,010	2,667	8,897	5,918	1601,5	1065,2
180	236631	24842	0,572	0,056	4,007	2,659	8,890	5,900	1600,3	1062,1
190	237544	24941	0,575	0,057	4,022	2,670	8,925	5,924	1606,5	1066,3
200	241088	24024	0,583	0,055	4,082	2,572	9,058	5,706	1630,4	1027,1
210	240979	24190	0,583	0,055	4,081	2,590	9,054	5,746	1629,7	1034,2
220	240631	24004	0,582	0,055	4,075	2,570	9,041	5,701	1627,3	1026,2
230	243941	24439	0,590	0,056	4,131	2,616	9,165	5,805	1649,7	1044,8
240	242792	24110	0,587	0,055	4,111	2,581	9,122	5,727	1641,9	1030,8
250	242311	23892	0,586	0,054	4,103	2,558	9,104	5,675	1638,7	1021,5

260	241623	23613	0,584	0,054	4,091	2,528	9,078	5,609	1634,0	1009,5
270	241243	23372	0,584	0,053	4,085	2,502	9,064	5,551	1631,5	999,2
280	241014	22879	0,583	0,052	4,081	2,449	9,055	5,434	1629,9	978,2
290	240841	22276	0,583	0,051	4,078	2,385	9,049	5,291	1628,8	952,4

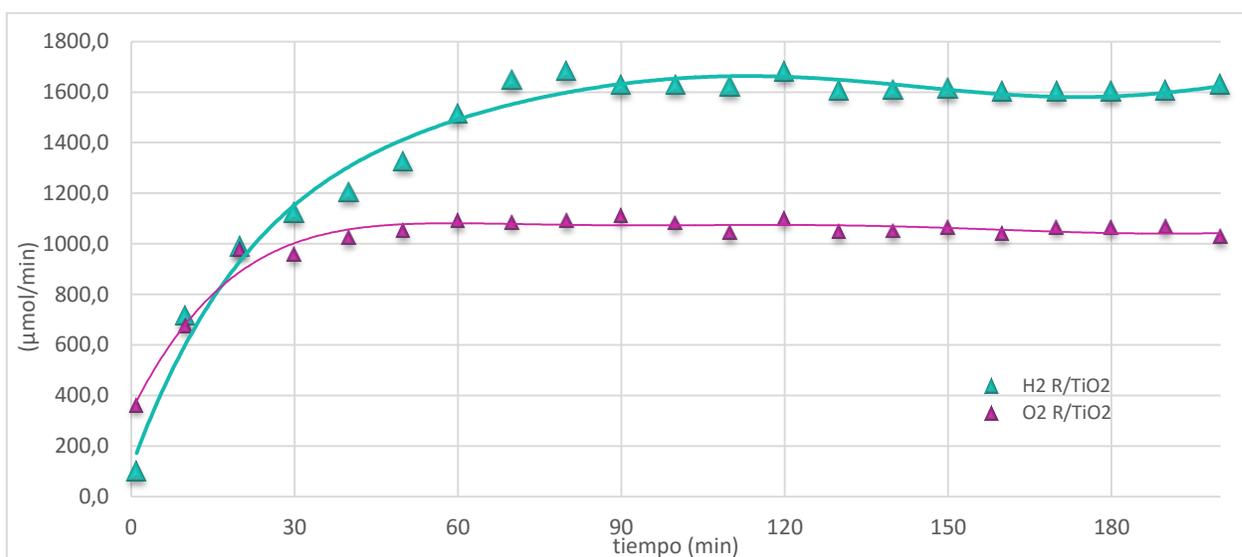


Figura 39. Producción Hidrógeno y Oxígeno con diferentes TiO_2 modificados en 230 ml de H_2O , 70 mL de EtOH, flujo de Ar de $7\text{cm}^3/\text{min}$ en 180 min de reacción. Catalizador: TiO_2 dopado: (R/ TiO_2).

Tabla 18. Datos de la grafica Producción Hidrógeno y Oxígeno con diferentes TiO₂ modificados en 230 ml de H₂O, 70 mL de EtOH, flujo de Ar de 7cm³/min en 180 min de reacción. Catalizador: **TiO₂ dopado: (MM/TiO₂)**.

Tiempo	H ₂	O ₂								
(min)	Área (ua)	Área (ua)	(μmol/mL)	(μmol/mL)	(μmol/min)	(μmol/min)	(μmol/min.g)	(μmol/min.g)	(μmol/g)	(μmol/g)
1	76921	19587	0,186	0,045	1,303	2,231	2,889	4,947	520,0	890,5
5	148265	19409	0,359	0,044	2,511	2,210	5,568	4,902	1002,2	882,4
15	160626	20790	0,389	0,047	2,720	2,368	6,032	5,251	1085,8	945,2
20	169524	20816	0,410	0,047	2,871	2,371	6,366	5,257	1145,9	946,3
30	175342	21839	0,424	0,050	2,969	2,487	6,585	5,516	1185,3	992,8
40	181910	21655	0,440	0,049	3,080	2,466	6,831	5,469	1229,7	984,5
50	206542	21940	0,500	0,050	3,497	2,499	7,757	5,541	1396,2	997,4
65	226117	22014	0,547	0,050	3,829	2,507	8,492	5,560	1528,5	1000,8
80	231063	22959	0,559	0,052	3,913	2,615	8,677	5,799	1561,9	1043,8
95	227153	22714	0,549	0,052	3,846	2,587	8,531	5,737	1535,5	1032,6
110	223225	21691	0,540	0,049	3,780	2,470	8,383	5,478	1508,9	986,1
125	224598	21757	0,543	0,049	3,803	2,478	8,435	5,495	1518,2	989,1
140	220473	21460	0,533	0,049	3,733	2,444	8,280	5,420	1490,3	975,6
155	231491	22987	0,560	0,052	3,920	2,618	8,693	5,806	1564,8	1045,0
170	223571	21226	0,541	0,048	3,786	2,417	8,396	5,361	1511,3	965,0
185	223453	21726	0,541	0,049	3,784	2,474	8,392	5,487	1510,5	987,7
200	224514	21443	0,543	0,049	3,802	2,442	8,431	5,416	1517,7	974,8
230	224686	21750	0,544	0,049	3,805	2,477	8,438	5,493	1518,8	988,8
245	228551	22551	0,553	0,051	3,870	2,568	8,583	5,696	1545,0	1025,2
260	226359	21815	0,548	0,050	3,833	2,484	8,501	5,510	1530,1	991,8
275	226197	21649	0,547	0,049	3,830	2,465	8,495	5,468	1529,0	984,2
290	230771	22941	0,558	0,052	3,908	2,613	8,666	5,794	1560,0	1042,9

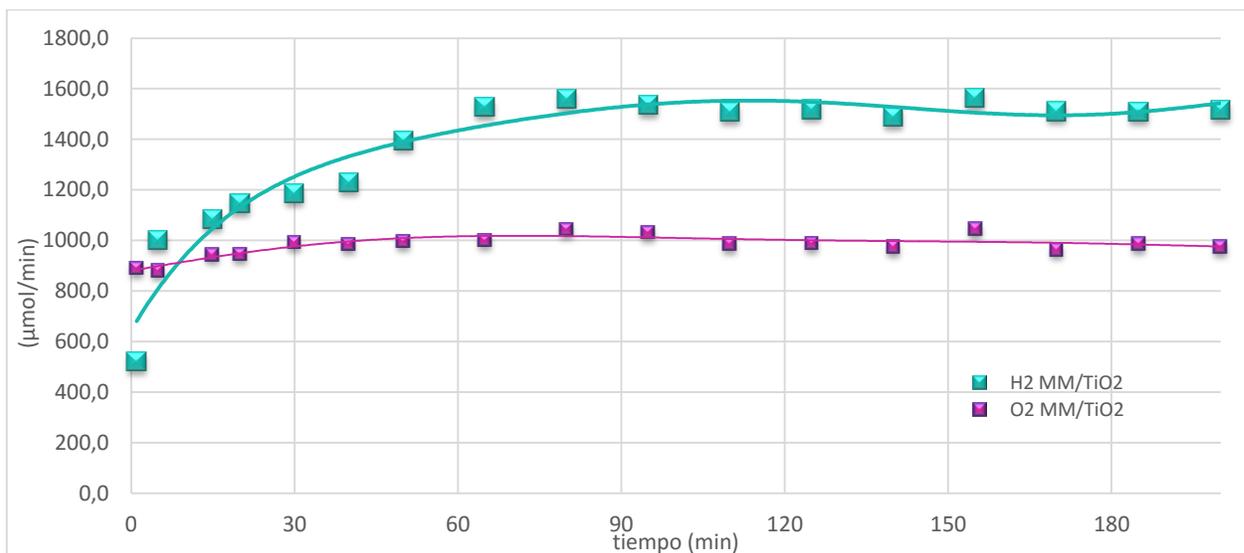


Figura 40. Producción Hidrógeno y Oxígeno con diferentes TiO_2 modificados en 230 ml de H_2O , 70 mL de EtOH, flujo de Ar de $7\text{cm}^3/\text{min}$ en 180 min de reacción. Catalizador: TiO_2 dopado: (MM/ TiO_2).

Tabla 19. Datos de la grafica Producción Hidrógeno y Oxígeno con diferentes TiO_2 modificados en 230 ml de H_2O , 70 mL de EtOH, flujo de Ar de $7\text{cm}^3/\text{min}$ en 180 min de reacción. Catalizador: **TiO_2 soportado: ($\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$).**

Tiempo	H_2	O_2	H_2	O_2	H_2	O_2	H_2	O_2	H_2	O_2
(min)	Área (ua)	Área (ua)	($\mu\text{mol}/\text{mL}$)	($\mu\text{mol}/\text{mL}$)	($\mu\text{mol}/\text{min}$)	($\mu\text{mol}/\text{min}$)	($\mu\text{mol}/\text{min.g}$)	($\mu\text{mol}/\text{min.g}$)	($\mu\text{mol}/\text{g}$)	($\mu\text{mol}/\text{g}$)
1	6243	20912	0,015	0,048	0,106	2,239	0,267	5,657	48,1	1.018,3
5	13468	20867	0,033	0,047	0,228	2,234	0,576	5,645	103,7	1.016,1
15	47689	20803	0,115	0,047	0,808	2,227	2,041	5,628	367,3	1.013,0
25	80151	19752	0,194	0,045	1,357	2,114	3,430	5,344	617,4	961,8
35	109883	19652	0,266	0,045	1,861	2,104	4,702	5,316	846,4	957,0
45	123752	19825	0,299	0,045	2,096	2,122	5,296	5,363	953,2	965,4
55	129927	20155	0,314	0,046	2,200	2,158	5,560	5,453	1.000,8	981,5
65	143568	20130	0,347	0,046	2,431	2,155	6,144	5,446	1.105,9	980,2
75	162627	20072	0,393	0,046	2,754	2,149	6,959	5,430	1.252,7	977,4
85	161758	20105	0,391	0,046	2,739	2,152	6,922	5,439	1.246,0	979,0
95	160370	20023	0,388	0,046	2,716	2,143	6,863	5,417	1.235,3	975,0
105	164253	20972	0,397	0,048	2,781	2,245	7,029	5,674	1.265,2	1.021,2
115	168765	21026	0,408	0,048	2,858	2,251	7,222	5,688	1.300,0	1.023,9
125	169891	21143	0,411	0,048	2,877	2,263	7,270	5,720	1.308,6	1.029,6
135	171036	21192	0,414	0,048	2,896	2,269	7,319	5,733	1.317,4	1.032,0
145	170642	21085	0,413	0,048	2,890	2,257	7,302	5,704	1.314,4	1.026,7
155	168902	20894	0,409	0,048	2,860	2,237	7,228	5,652	1.301,0	1.017,4
165	165762	20452	0,401	0,047	2,807	2,189	7,093	5,533	1.276,8	995,9
175	167109	20381	0,404	0,046	2,830	2,182	7,151	5,514	1.287,2	992,5
195	166840	20661	0,404	0,047	2,825	2,212	7,140	5,589	1.285,1	1.006,1
215	163654	19973	0,396	0,045	2,771	2,138	7,003	5,403	1.260,6	972,6
235	167011	20244	0,404	0,046	2,828	2,167	7,147	5,477	1.286,4	985,8

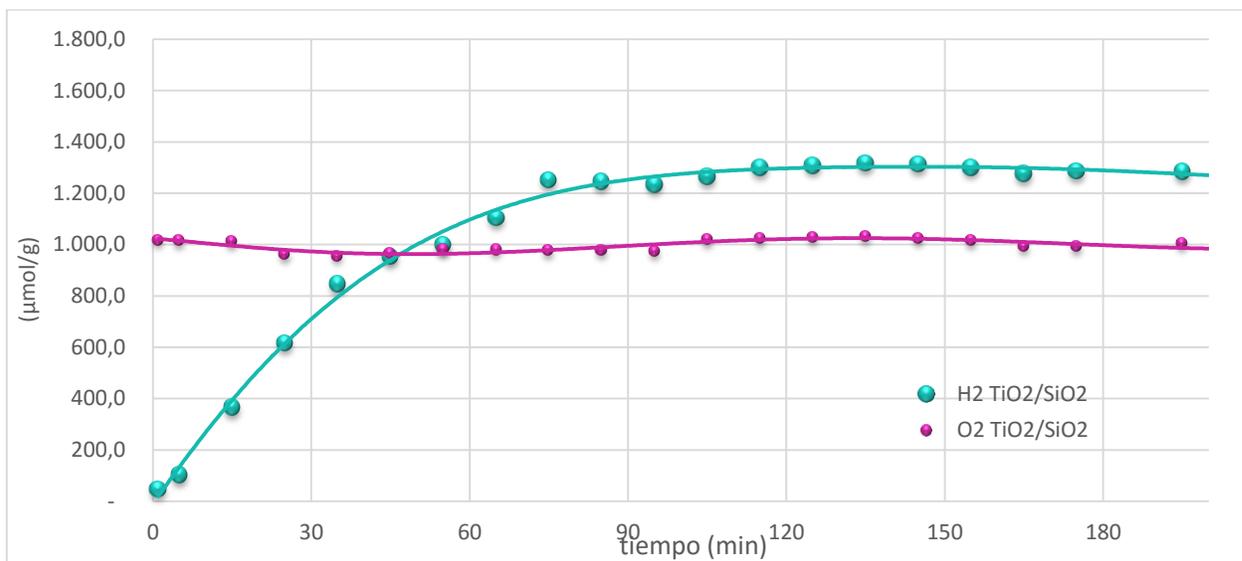


Figura 41. Producción Hidrógeno y Oxígeno con diferentes TiO₂ modificados en 230 ml de H₂O, 70 mL de EtOH, flujo de Ar de 7cm³/min en 180 min de reacción. Catalizador: TiO₂ soportado: (TiO₂-SiO₂).

Tabla 20. Datos de la grafica Producción Hidrógeno y Oxígeno con diferentes TiO₂ modificados en 230 ml de H₂O, 70 mL de EtOH, flujo de Ar de 7cm³/min en 180 min de reacción. Catalizador: **TiO₂ soportado: (TiO₂-SiO₂, TiO₂-C).**

Tiempo	H ₂	O ₂								
(min)	Área (ua)	Área (ua)	(μmol/mL)	(μmol/mL)	(μmol/min)	(μmol/min)	(μmol/min.g)	(μmol/min.g)	(μmol/g)	(μmol/g)
1	11642	20931	0,028	0,048	0,197	2,241	0,437	4,971	78,7	894,9
10	56348	20834	0,136	0,047	0,954	2,230	2,117	4,948	381,1	890,7
20	96487	20822	0,233	0,047	1,634	2,229	3,625	4,946	652,5	890,2
30	126560	20799	0,306	0,047	2,143	2,227	4,755	4,940	855,9	889,2
40	133748	21381	0,324	0,049	2,265	2,289	5,025	5,078	904,5	914,1
50	133912	21020	0,324	0,048	2,268	2,250	5,031	4,993	905,6	898,7
60	134351	21140	0,325	0,048	2,275	2,263	5,048	5,021	908,6	903,8
70	146824	20496	0,355	0,047	2,486	2,194	5,516	4,868	992,9	876,3
80	152676	20492	0,369	0,047	2,585	2,194	5,736	4,867	1.032,5	876,1
90	152710	20391	0,369	0,046	2,586	2,183	5,737	4,843	1.032,7	871,8
100	151807	21632	0,367	0,049	2,571	2,316	5,704	5,138	1.026,6	924,8
110	168734	22768	0,408	0,052	2,857	2,437	6,339	5,408	1.141,1	973,4
120	193727	22742	0,469	0,052	3,280	2,435	7,278	5,402	1.310,1	972,3
130	201534	22828	0,488	0,052	3,413	2,444	7,572	5,422	1.362,9	976,0
140	198143	22764	0,479	0,052	3,355	2,437	7,444	5,407	1.340,0	973,2
150	198866	22248	0,481	0,051	3,367	2,382	7,472	5,284	1.344,9	951,2
160	199572	22453	0,483	0,051	3,379	2,404	7,498	5,333	1.349,7	959,9
170	199495	22975	0,483	0,052	3,378	2,459	7,495	5,457	1.349,1	982,3
180	200986	22871	0,486	0,052	3,403	2,448	7,551	5,432	1.359,2	977,8
200	200979	22813	0,486	0,052	3,403	2,442	7,551	5,418	1.359,2	975,3
215	201316	22506	0,487	0,051	3,409	2,409	7,564	5,346	1.361,5	962,2
230	201356	22695	0,487	0,052	3,410	2,429	7,565	5,390	1.361,7	970,3

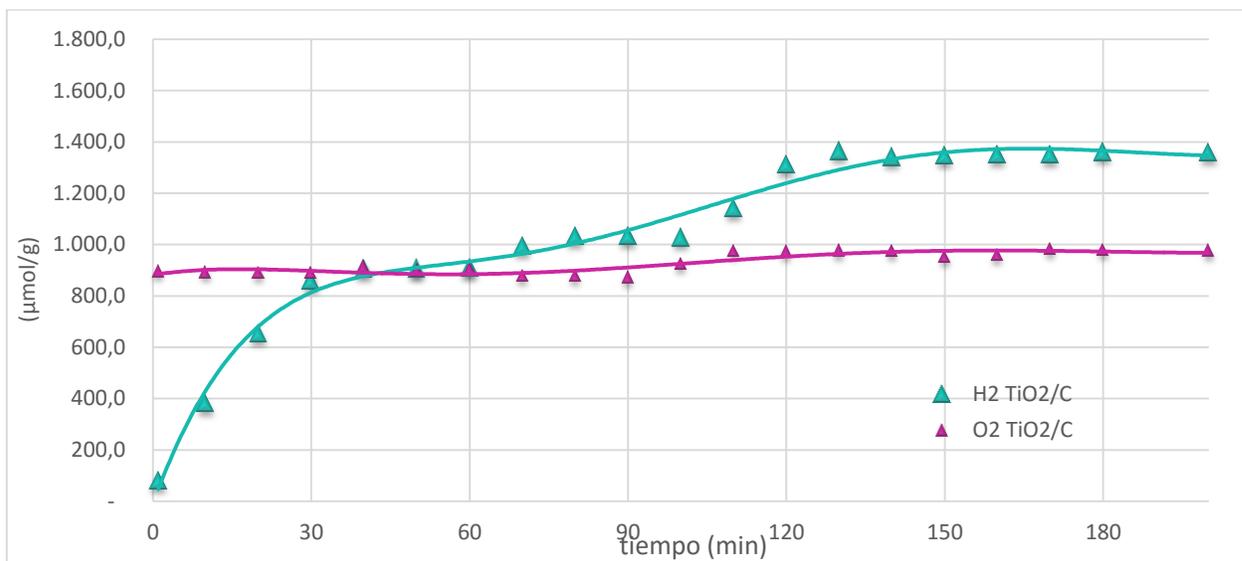


Figura 42. Producción Hidrógeno y Oxígeno con diferentes TiO₂ modificados en 230 ml de H₂O, 70 mL de EtOH, flujo de Ar de 7cm³/min en 180 min de reacción. Catalizador: TiO₂ soportado: (TiO₂-SiO₂, TiO₂-C).

Tabla 21. Datos de la grafica Producción Hidrógeno y Oxígeno con diferentes TiO₂ modificados en 230 ml de H₂O, 70 mL de EtOH, flujo de Ar de 7cm³/min en 180 min de reacción. Catalizador: **Sólido tipo perovskita: SrTiO₃.**

Tiempo	H ₂	O ₂	H ₂	O ₂	H ₂	O ₂	H ₂	O ₂	H ₂	O ₂
(min)	Área (ua)	Área (ua)	($\mu\text{mol/mL}$)	($\mu\text{mol/mL}$)	($\mu\text{mol/min}$)	($\mu\text{mol/min}$)	($\mu\text{mol/min.g}$)	($\mu\text{mol/min.g}$)	($\mu\text{mol/g}$)	($\mu\text{mol/g}$)
1	1504	16012	0,004	0,036	0,025	1,714	0,056	3,802	10,2	684,4
3	71869	15989	0,174	0,036	1,217	1,712	2,700	3,797	485,9	683,4
7	158289	16954	0,383	0,039	2,680	1,815	5,946	4,026	1070,2	724,7
11	184234	16654	0,446	0,038	3,120	1,783	6,920	3,955	1245,7	711,9
15	185022	16770	0,448	0,038	3,133	1,795	6,950	3,982	1251,0	716,8
19	184891	16878	0,447	0,038	3,131	1,807	6,945	4,008	1250,1	721,4
23	183543	16546	0,444	0,038	3,108	1,771	6,894	3,929	1241,0	707,2
27	186588	17617	0,451	0,040	3,160	1,886	7,009	4,183	1261,6	753,0
31	209437	18072	0,507	0,041	3,546	1,935	7,867	4,291	1416,1	772,5
35	217819	19024	0,527	0,043	3,688	2,037	8,182	4,518	1472,7	813,2
39	217784	18724	0,527	0,043	3,688	2,004	8,181	4,446	1472,5	800,3
43	216815	18218	0,524	0,041	3,671	1,950	8,144	4,326	1465,9	778,7
47	222176	19043	0,537	0,043	3,762	2,039	8,345	4,522	1502,2	814,0
51	219991	18968	0,532	0,043	3,725	2,031	8,263	4,504	1487,4	810,8
55	215400	18177	0,521	0,041	3,647	1,946	8,091	4,316	1456,4	777,0
59	216456	18757	0,524	0,043	3,665	2,008	8,131	4,454	1463,5	801,7
63	234332	20260	0,567	0,046	3,968	2,169	8,802	4,811	1584,4	866,0
67	257794	20791	0,624	0,047	4,365	2,226	9,683	4,937	1743,0	888,7
71	257497	20748	0,623	0,047	4,360	2,221	9,672	4,927	1741,0	886,8
75	261053	20600	0,631	0,047	4,420	2,205	9,806	4,892	1765,0	880,5
79	261002	20622	0,631	0,047	4,420	2,208	9,804	4,897	1764,7	881,5
83	260721	19739	0,631	0,045	4,415	2,113	9,793	4,687	1762,8	843,7
87	260346	20077	0,630	0,046	4,408	2,149	9,779	4,768	1760,3	858,2
91	260886	20318	0,631	0,046	4,418	2,175	9,800	4,825	1763,9	868,5
95	259471	19609	0,628	0,045	4,394	2,099	9,746	4,656	1754,4	838,2
99	262707	19763	0,635	0,045	4,448	2,116	9,868	4,693	1776,2	844,7
103	265206	20760	0,642	0,047	4,491	2,222	9,962	4,930	1793,1	887,4
107	263715	19759	0,638	0,045	4,466	2,115	9,906	4,692	1783,0	844,6
111	262629	19781	0,635	0,045	4,447	2,118	9,865	4,697	1775,7	845,5
115	263829	19875	0,638	0,045	4,467	2,128	9,910	4,720	1783,8	849,5
119	261912	19432	0,634	0,044	4,435	2,080	9,838	4,614	1770,9	830,6

123	263244	19693	0,637	0,045	4,458	2,108	9,888	4,676	1779,9	841,8
127	265120	20780	0,641	0,047	4,489	2,224	9,959	4,935	1792,5	888,2
131	263893	20329	0,638	0,046	4,469	2,176	9,912	4,827	1784,2	868,9
135	262930	19751	0,636	0,045	4,452	2,114	9,876	4,690	1777,7	844,2
139	262176	19061	0,634	0,043	4,439	2,040	9,848	4,526	1772,6	814,7
143	263169	19207	0,637	0,044	4,456	2,056	9,885	4,561	1779,4	821,0
147	264737	20068	0,640	0,046	4,483	2,148	9,944	4,765	1790,0	857,8
151	261261	18897	0,632	0,043	4,424	2,023	9,814	4,487	1766,5	807,7
155	269838	20820	0,653	0,047	4,569	2,229	10,136	4,944	1824,4	889,9
159	262264	19643	0,634	0,045	4,441	2,103	9,851	4,665	1773,2	839,6
163	264704	20313	0,640	0,046	4,482	2,174	9,943	4,824	1789,7	868,3
167	263830	20083	0,638	0,046	4,467	2,150	9,910	4,769	1783,8	858,4
171	260721	19739	0,631	0,045	4,415	2,113	9,793	4,687	1762,8	843,7
175	260346	20077	0,630	0,046	4,408	2,149	9,779	4,768	1760,3	858,2
179	264737	20068	0,640	0,046	4,483	2,148	9,944	4,765	1790,0	857,8

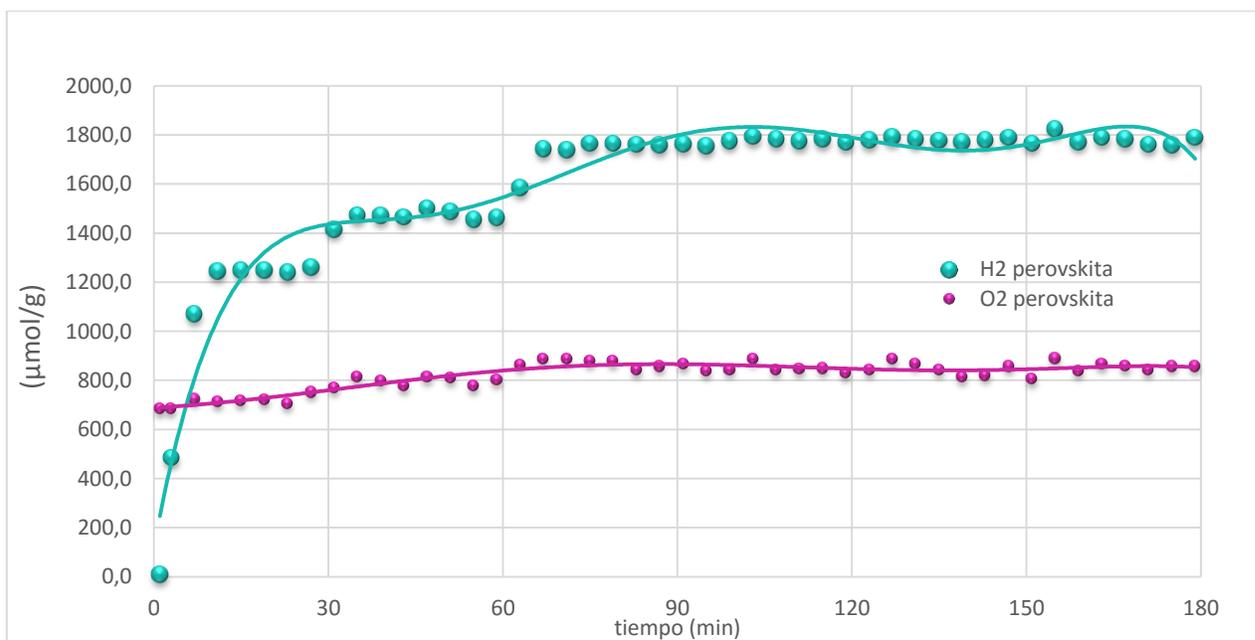


Figura 43. Producción Hidrógeno y Oxígeno con diferentes TiO₂ modificados en 230 ml de H₂O, 70 mL de EtOH, flujo de Ar de 7cm³/min en 180 min de reacción. Catalizador: Sólido tipo perovskita: SrTiO₃.