

**UNIVERSIDAD DE CIENCIAS  
Y ARTES DE CHIAPAS**

**INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS Y  
APLICADAS**

**TESIS**

**“HIDROGENACIÓN FOTOCATALÍTICA  
DEL DIÓXIDO DE CARBONO DEL  
BIOGÁS MEDIANTE DIÓXIDO DE  
TITANIO”**

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:**

**MAESTRO EN MATERIALES Y  
SISTEMAS ENERGÉTICOS  
RENOVABLES**

**PRESENTA**

**ING. MARIO ALBERTO ALVARADO DE LA VEGA**

**DIRECTOR**

**DR. JOSÉ FRANCISCO POLA ALBORES**

**Tuxtla Gutiérrez, Chiapas. Marzo 2017**

# AGRADECIMIENTOS

Al Dr. José Francisco Pola Albores por compartirme su experiencia y el apoyo brindado como director de esta tesis.

Dr. Miguel Angel Valenzuela Zapata por darme la oportunidad de la estancia realizada y nutrir este trabajo para el cierre exitoso.

Dr. Jeremías Martínez Salcedo, por su paciencia en la evaluación final del sistema desarrollado.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, CONACYT por la beca otorgada para la realización de esta maestría.

Al Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Energías Renovables, CIDTER, de la Universidad de Ciencias y Artes de Chiapas, UNICACH, por facilitar las instalaciones para el desarrollo del prototipo.

A la escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas, ESIQIE-IPN, por facilitar el uso del laboratorio.

Al Consejo de Ciencia y Tecnología del Estado de Chiapas, COCYTECH, por el apoyo económico brindado.

# DEDICATORIA

Dedico este proyecto a mi esposa María del Carmen, compañera de mi vida, quien incondicionalmente me ha brindado todo su apoyo.

A mis hijas Ana Cristina, María José y Andrea Berenice, gracias por su paciencia y comprensión.

A la memoria de mis padres, a quienes sigo extrañando...

A Dios, que todo lo hace posible.

# Índice general

Lista de figuras	IX
Lista de tablas	XIII
Nomenclatura	XV
RESUMEN	XIX
ABSTRACT	XXI
INTRODUCCION	XXIII
<b>1. ANTECEDENTES</b>	<b>1</b>
1.1. INTRODUCCIÓN	1
1.2. PRODUCCIÓN METANO-METANOL POR FOTOCATÁLISIS DEL CO <sub>2</sub>	2
1.3. REDUCCIÓN DE GASES DE COMBUSTIÓN	7
1.4. SISTEMAS EXPERIMENTALES DE FOTOCATÁLISIS	10
1.5. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	16
1.6. JUSTIFICACION	17
1.7. OBJETIVOS	18
1.7.1. Objetivo general	18
1.7.2. Objetivos particulares	18
<b>2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS</b>	<b>19</b>
2.1. INTRODUCCIÓN	19
2.2. REDUCCIÓN DEL CO <sub>2</sub>	21
2.2.1. Dióxido de carbono y energía.	21
2.2.2. Principios básicos de la reducción fotocatalítica del CO <sub>2</sub>	21
2.2.3. Reducción del CO <sub>2</sub>	22
2.3. SEMICONDUCTORES	24
2.3.1. Teoría de bandas	24
2.3.2. Recombinación e-h	24
2.3.3. Dopaje	25
2.3.4. Dióxido de titanio	27
2.3.5. Propiedades fotocatalíticas del TiO <sub>2</sub>	29
2.3.6. Reducción y oxidación del agua	29
2.4. INTRODUCCIÓN A LA FOTOCATÁLISIS	30
2.4.1. Procesos de oxidación avanzada	30

2.4.2.	Fundamentos de fotocatalisis . . . . .	31
2.4.3.	Fotocatalisis Heterogenea . . . . .	32
2.4.4.	Parámetros que influyen la fotocatalisis . . . . .	33
2.4.5.	Procesos REDOX . . . . .	36
2.4.6.	Mecanismos de reacción . . . . .	37
2.4.7.	Captura de portadores . . . . .	39
2.4.8.	Agentes de sacrificio . . . . .	41
2.5.	REACTORES FOTOCATALÍTICOS . . . . .	42
2.5.1.	Reactores . . . . .	42
2.5.2.	Tipos de reactores . . . . .	42
<b>3.</b>	<b>METODOLOGÍA</b> . . . . .	<b>49</b>
3.1.	INTRODUCCIÓN . . . . .	49
3.2.	MATERIALES . . . . .	50
3.2.1.	Dióxido de carbono . . . . .	50
3.2.2.	Hidrógeno . . . . .	50
3.2.3.	Dióxido de titanio . . . . .	50
3.2.4.	Agua destilada . . . . .	51
3.3.	TÉCNICAS INSTRUMENTALES . . . . .	52
3.3.1.	Difracción de rayos X (DRX) . . . . .	52
3.3.2.	Fluorescencia de rayos X . . . . .	53
3.3.3.	Tamaño de partícula . . . . .	54
3.3.4.	Espectroscopía Infraroja . . . . .	55
3.3.5.	Espectroscopía UV-Visible-NIR . . . . .	57
3.3.6.	Determinación de pH . . . . .	59
3.3.7.	Análisis de gases . . . . .	59
3.3.8.	Balanza analítica . . . . .	59
3.3.9.	Cromatógrafo de gases . . . . .	60
3.4.	METODOLOGIA ANALITICA . . . . .	62
3.4.1.	Determinación de metanol . . . . .	62
3.5.	REACTOR FOTOCATALÍTICO . . . . .	63
3.5.1.	Reactor de tubo concéntrico . . . . .	63
3.5.2.	Lámpara de luz ultravioleta . . . . .	64
3.5.3.	Medidor de radiación UV . . . . .	64
3.5.4.	Termopar . . . . .	65
3.5.5.	Distribución de gas . . . . .	65
3.5.6.	Agitador magnético . . . . .	65
3.5.7.	Sistema de enfriamiento con agua . . . . .	66
3.6.	BALANCE DE ENERGÍA . . . . .	67
3.7.	ENERGÍA DE ACTIVACIÓN . . . . .	70
3.8.	DESCRIPCIÓN DEL PROCEDIMIENTO . . . . .	73
3.8.1.	Hidrogenación molecular . . . . .	73
3.8.2.	Hidrógeno <i>in situ</i> . . . . .	73
3.8.3.	Reacción sin modificación del medio . . . . .	73
3.8.4.	Reacción con exceso de OH <sup>-</sup> . . . . .	74
3.8.5.	Reacción con agente de sacrificio . . . . .	74
3.8.6.	Ciclos de reuso del TiO <sub>2</sub> . . . . .	74
3.8.7.	Diagrama de flujo y esquemas propuestos . . . . .	74

<b>4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b>	<b>77</b>
4.1. CARACTERIZACIÓN DEL DIÓXIDO DE TITANIO . . . . .	77
4.1.1. Dióxido de titanio en DRX . . . . .	77
4.1.2. Dióxido de Titanio en XRF . . . . .	78
4.1.3. Tamaño de partícula . . . . .	80
4.2. EVALUACIÓN DEL REACTOR . . . . .	81
4.2.1. Proceso de arranque del reactor . . . . .	81
4.2.2. Evaluación del proceso CO <sub>2</sub> -Titanio . . . . .	82
4.2.3. Proceso con excedentes de iones OH <sup>-</sup> procedentes de NaOH . . . . .	84
4.2.4. Fotocatálisis con agente de sacrificio . . . . .	89
4.3. ANALISIS DE RESULTADOS . . . . .	91
4.3.1. Análisis de planteamientos de reducción del CO <sub>2</sub> . . . . .	91
4.3.2. Optimización del proceso REDOX con secuestradores de huecos . . . . .	92
4.3.3. Aplicación de ciclos de reuso del catalizador . . . . .	97
4.3.4. Análisis de la solución acuosa . . . . .	97
4.3.5. Eficiencia energética . . . . .	102
<b>5. CONCLUSIONES</b>	<b>105</b>
<b>BIBLIOGRAFÍA</b>	<b>107</b>



# Índice de figuras

1.1. Rendimiento de metanol de la reacción fotocatalítica del CO <sub>2</sub> bajo irradiación de luz visible ( $\lambda > 515$ nm) [10]. . . . .	5
1.2. Reducción fotocatalítica del CO <sub>2</sub> , usando TiO <sub>2</sub> (a) y Pd (1 %) – TiO <sub>2</sub> (b) [11].	6
1.3. Evolución de hidrocarburos despues de 5 h de irradiación [12]. . . . .	6
1.4. Evolucion fotocatalítica de las producciones de metanol, etanol y CO [14].	8
1.5. Intensidad de luz y rendimientos [18]. . . . .	12
1.6. Catalizador preparado por impregnación de óxido de aluminio . . . . .	13
1.7. Catalizador sobre superficie permeable de fibra de cuarzo [19]. . . . .	13
2.1. Posibles configuraciones del CO <sub>2</sub> adsorbido sobre la superficie del fotocatalizador [22]. . . . .	22
2.2. Ancho de banda de semiconductores mas comunes [26]. . . . .	25
2.3. Recombinación del par electrón-hueco [28]. . . . .	26
2.4. Cuatro polimorfos principales del TiO <sub>2</sub> y parámetros estructurales [32]. . .	27
2.5. Estructura cristalina del TiO <sub>2</sub> en diferentes fases. (a) anatasa, (b) rutilo, (c) brokita y (d) TiO <sub>2</sub> B [32] . . . . .	28
2.6. Diagrama de banda energética de una partícula esférica de titanio [36]. . .	33
2.7. Efecto del pH en la degradación de los colorantes azul de metileno y rodamina B [54]. . . . .	35
2.8. Absorbancia de UV a 300 nm de solución de 2-cloroanilina en función del pH del medio [55]. . . . .	36
2.9. Decoloración del anaranjado II bajo irradiación UV en presencia de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> a diferentes pH [56]. . . . .	37
2.10. Fotopromoción de un electrón, reducción de oxígeno y oxidación de agua [38].	38
2.11. Representación esquemática de la mecánica de pasos generales en fotocatalisis heterogénea sobre nanopartículas de TiO <sub>2</sub> [41]. . . . .	41
2.12. Reactor de placa plana [42]. . . . .	43
2.13. Reactor monolítico [42]. . . . .	43
2.14. Reactor de lecho fluidizado [42]. . . . .	44
2.15. Reactor de membrana de fibra [42]. . . . .	44
2.16. Reactor de fibra óptica [79]. . . . .	45
2.17. Diferentes configuraciones de fotoreactores anulares [59]. . . . .	45
2.18. Variante de fotoreactores anulares.1)lámpara UV, 2)distribución de fluido y 3)tubos anulares [60]. . . . .	46
2.19. Reactor tipo inmersión [57]. . . . .	47
3.1. Dióxido de titanio en fase anatasa. . . . .	51
3.2. Nicolet iS50 FT-IR. . . . .	57
3.4. Detectores y rangos de medición de espectrofotómetro Shimadzu. . . . .	57



3.3. Sistema óptico y detectores del espectrofotómetro Shimadzu. . . . .	58
3.5. Medidor de pH. . . . .	59
3.6. Equipo multitec para medición de metano. . . . .	60
3.7. Balanza analítica. . . . .	60
3.8. Cromatógrafo de gases. . . . .	61
3.9. Características de columna de cromatógrafo de gases. . . . .	62
3.10. Diagrama de reactor fotocatalítico. . . . .	63
3.11. Reactor fotocatalítico. . . . .	64
3.12. Lámpara UV de 25 W marca Evans. . . . .	64
3.13. BLAK-RAY mod J-221. Medición de intensidad. . . . .	65
3.14. Termopar insertado en termopozo. . . . .	65
3.15. Distribuidor de gases de entrada. . . . .	66
3.16. Agitador magnético marca Thermo. . . . .	66
3.17. Sistema de enfriamiento del reactor tubular. . . . .	66
3.18. Balance macroscópico de radiación emitida por lámpara UV. . . . .	67
3.19. Balance macroscópico de radiación que incide en la suspensión de dióxido de titanio . . . . .	68
3.20. Energía de activación de proceso exotérmico. . . . .	70
3.21. Energía de activación de proceso endotérmico. . . . .	71
3.22. Energía de activación del proceso con hidrógeno. . . . .	72
3.23. Energía de activación del proceso con agua. . . . .	72
3.24. Diagrama de metodología. . . . .	75
4.1. Patrón de difracción de dióxido de titanio en fases rutilo y anatasa. . . . .	77
4.2. Patrón de difracción de dióxido de titanio Aldrich. . . . .	78
4.3. Análisis cualitativo de dióxido de titanio mediante fluorescencia de rayos X. . . . .	79
4.4. Espectrometría de XRF emitida por Rigaku. . . . .	79
4.5. Gráfica de determinación de tamaño de partícula. . . . .	80
4.6. Resultados obtenidos para la reacción CO <sub>2</sub> -Dióxido de titanio. . . . .	82
4.7. Área bajo curva de generación de oxígeno. . . . .	83
4.8. Cromatograma de área de generación de oxígeno a 2.6 min. . . . .	83
4.9. Cromatograma de reacción CO <sub>2</sub> -Dióxido de titanio. . . . .	84
4.10. Producción obtenida a pH 10. Esquema B10. . . . .	85
4.11. Producción obtenida a pH 12. Esquema B12. . . . .	85
4.12. Comparación de producción Vs pH. . . . .	86
4.13. Cromatograma de reacción a pH 10. . . . .	86
4.14. Cromatograma de reacción a pH 12. . . . .	87
4.15. Tamaño de partícula a pH 4, 7, 10 y 12. . . . .	88
4.16. Efecto del pH en el tamaño de partícula. . . . .	89
4.17. Producción con agente de sacrificio y 2 l de dióxido de carbono. Esquema C2. . . . .	90
4.18. Cromatograma de producción con agente de sacrificio y dióxido de carbono. . . . .	90
4.19. Comparación de esquemas de reacción fotocatalítica. . . . .	91
4.20. Gráfica de producción con 1 L de dióxido de carbono. Esquema C1. . . . .	92
4.21. Cromatograma de producción con 1 L de dióxido de carbono. . . . .	93
4.22. Gráfica de producción con 3 L de dióxido de carbono. Esquema C3. . . . .	93
4.23. Cromatograma de producción con 3 L de dióxido de carbono. . . . .	94
4.24. Producción de hidrógeno para cada esquema propuesto. . . . .	94

4.25. Producción de metano para cada esquema propuesto. . . . .	95
4.26. Producción total de combustible para cada esquema propuesto. . . . .	96
4.27. Efecto de encendido-apagado de lámpara UV. . . . .	96
4.28. Producción de hidrógeno y ciclos de reuso del catalizador. . . . .	97
4.29. Producción de metano y ciclos de reuso del catalizador. . . . .	97
4.30. Espectro IR de agua destilada. . . . .	98
4.31. Espectro IR de solución acuosa de dióxido de titanio burbujeado con dióxido de carbono. . . . .	98
4.32. Espectro IR de solución acuosa de isopropanol. . . . .	99
4.33. Espectro IR de metanol. . . . .	99
4.34. Espectro de muestra del reactor con presencia de metanol. . . . .	99
4.35. Estándares de metanol en Nitroprusiato sódico y muestras indicando presencia de metanol. . . . .	100
4.36. Absorbancia y concentración de metanol. . . . .	101
4.37. Absorbancia y concentración de metanol mediante UV-Vis. . . . .	102



# Índice de tablas

1.1.	Reacciones de generacion de combustible y el potencial [8]. . . . .	3
1.2.	Posibles rutas de reacción de fotoreducción del CO <sub>2</sub> [9]. . . . .	4
1.3.	Resumen de producción de combustibles por fotocátalisis de CO <sub>2</sub> . . . . .	9
1.4.	Reducción de CO <sub>2</sub> mediante H <sub>2</sub> con luz de sol simulada [20]. . . . .	14
1.5.	Resumen de producción de combustibles por tipo de reactor. . . . .	15
2.1.	Separación multielectrónica del agua y reducción del CO <sub>2</sub> [23]. . . . .	23
2.2.	Constantes de velocidad (k en L mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ) del radical hidroxilo en comparación con el ozono para algunos compuestos orgánicos [34]. . . . .	31
2.3.	Potenciales de oxidación de diferentes especies [34]. . . . .	31
2.4.	Tabla de reducción del dióxido de carbono a metano [40]. . . . .	39
3.1.	Propiedades fisicoquímicas del dióxido de carbono. . . . .	50
3.2.	Propiedades fisicoquímicas del hidrógeno. . . . .	50
3.3.	Propiedades fisicoquímicas del dióxido de titanio. . . . .	51
3.4.	Condiciones de operación en medición de fase cristalina. . . . .	52
3.5.	Condiciones de operación en medición composición de muestra. . . . .	53
3.6.	Condiciones de operación en medición de tamaño de partícula. . . . .	54
3.7.	Condiciones de operación en análisis de metanol por infrarrojo. . . . .	56
3.8.	Condiciones de operación en análisis de metanol por UV-Vis-NIR. . . . .	58
3.9.	Energía de enlace de moléculas reactantes [71]. . . . .	69
3.10.	Resumen de esquemas de reacción. . . . .	75
4.1.	Intensidad y composición porcentual de dióxido de titanio mediante fluorescencia de rayos X. . . . .	80
4.2.	Resultados de 3 esquemas de reacción. . . . .	91
4.3.	Estándares de metanol Vs absorbancia a 481 nm. . . . .	100



# NOMENCLATURA

<i>BET</i>	— Brunnauer, Emmett y Teller
<i>BC</i>	— Banda de Conducción
<i>BV</i>	— Banda de Valencia
$E^\circ$	— Potencial redox
$E_g$	— Energía de banda prohibida
$E_{ox}^\circ$	— Potencial de oxidación
$E_{red}^\circ$	— Potencial de reducción
$e^-$	— Electrón
<i>EBSD</i>	— Difracción de retrodispersión de electrones
<i>EDS</i>	— Espectrómetro dispersivo de energía
<i>EDTA</i>	— Ácido etilendiamonotetraacético
<i>EPR</i>	— Resonancia paramagnética electrónica
<i>EXAFS</i>	— Espectroscopía extendida de estructura fina por adsorción
$h^+$	— Hueco
$h$	— Constante de Planck
<i>IPCC</i>	— International panel on climate change
<i>LUMO</i>	— Orbital molecular de menor energía desocupado
<i>M</i>	— Concentración molar
<i>NHE</i>	— Electrodo normal de hidrógeno
<i>NIR</i>	— Cercano infrarrojo
<i>P25</i>	— Presentación comercial de dióxido de titanio
<i>pH</i>	— Potencial de hidrógeno
<i>POA</i>	— Procesos de oxidación avanzados
<i>PL</i>	— Fotoluminiscencia
<i>SC</i>	— Semiconductor
<i>SEM</i>	— Microscopio electrónico de barrido
<i>SPR</i>	— Resonancia de superficie de plasma
<i>TEM</i>	— Microscopio electrónico de transmisión
<i>TNP</i>	— Dióxido de titanio en nanopartículas
<i>UV</i>	— Ultravioleta
<i>UVA</i>	— Ultravioleta de 320 a 400 nm
<i>UVC</i>	— Ultravioleta de 200 a 280 nm
<i>UVV</i>	— Ultravioleta al vacío
<i>UV – Vis</i>	— Ultravioleta-visible
<i>TAO</i>	— Tecnología de oxidación avanzada
<i>XPS</i>	— Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X
<i>XRD</i>	— Difracción de rayos X

(A)	—	Molécula aceptora de electrones
(D)	—	Molécula donadora de electrones
$\Delta G^\circ$	—	Energía libre estándar
$\Delta H^\circ$	—	Entalpía estándar
$\Delta G_f^\circ$	—	Energía libre estándar de formación
$\Delta H_f^\circ$	—	Entalpía estándar de formación

### Elementos y compuestos

$Al_2O_3$	—	Óxido de aluminio
$Au$	—	Oro
$CeF_3$	—	Trifluoruro de cerio
$CeO_2$	—	Óxido cérico
$\bullet C$	—	Radical de carbono
$\bullet CH$	—	Radical metilidina
$\bullet CH_2$	—	Radical metileno
$\bullet CH_3$	—	Radical metilo
$Co$	—	Cobalto
$CH_4$	—	Metano
$C_2H_6$	—	Etano
$C_3H_8$	—	Propano
$C_4H_{10}$	—	Butano
$CH_3OH$	—	Metanol
$C_2H_5OH$	—	Etanol
$C=O$	—	Grupo funcional carbonilo
$CO$	—	Monóxido de carbono
$CO_2$	—	Dióxido de carbono
$CO_2^-$	—	Dióxido de carbono reducido
$\bullet CO_2$	—	Radical de dióxido de carbono
$\bullet CO_2^-$	—	Radical de superóxido de dióxido de carbono
$CO_3^{2-}$	—	Ión carbonato
$Cu$	—	Cobre
$CuO$	—	Óxido cúprico
$Cu_2O$	—	Óxido cuproso
$Fe$	—	Hierro
$Fe_2O_3$	—	Óxido férrico
$H^+$	—	Ión hidrógeno
$\bullet H$	—	Radical de hidrógeno
$H_2$	—	Hidrógeno molecular
$H_2O$	—	Agua
$H_2O_2$	—	Peróxido de hidrógeno
$HCHO$	—	Formaldehído
$HCOO^-$	—	Ión formiato
$HCOOH$	—	Ácido fórmico
$MgO$	—	Óxido de magnesio
$NO$	—	Monóxido de nitrógeno
$Ni$	—	Níquel

$NiO$	—	Monóxido de níquel
$TiO_2$	—	Dióxido de titanio
$O_2$	—	Oxígeno
$O_3$	—	Ozono
$OH^-$	—	Ión hidroxilo
$\bullet OH$	—	Radical hidroxilo
$Pd$	—	Paladio
$PdO$	—	Monóxido de paladio
$Pt$	—	Platino
$S$	—	Azufre
$SrZrO_3$	—	Zirconato de estroncio
$WO_3$	—	Trióxido de wolframio
$Zn$	—	Zinc
$CdS$	—	Sulfuro de cadmio
$ZnS$	—	Sulfuro de zinc

### Unidades

$^{\circ}C$	—	grados centígrados
$eV$	—	electrón volt
$fs$	—	fentosegundos
$mmol$	—	milimol
$nm$	—	nanómetros
$K$	—	grados Kelvin
$kJ/mol$	—	kilojoule por mol
$kV$	—	kilo volts
$mA$	—	miliamperios
$p/p$	—	peso sobre peso
$ppb$	—	partes por billón
$ppm$	—	partes por millón
$ps$	—	picosegundos
$V$	—	volts
$W$	—	watts

### Letras griegas

$\lambda$	—	Longitud de onda
$\theta$	—	Ángulo de difracción
$\nu$	—	Frecuencia de radiación





# RESUMEN

En este trabajo se realizó el diseño, construcción y evaluación de un fotorreactor capaz de transformar el dióxido de carbono en metano, mediante fotocatalisis usando dióxido de titanio como semiconductor. Para esto se seleccionaron condiciones de operación influyentes en la promoción de la reacción deseada, entre las cuales están, la temperatura, el pH del medio de reacción, el medio de distribución del gas dióxido de carbono, el mantenimiento de una solución homogénea y la efectividad de los rayos ultravioleta. El material de construcción del fotorreactor, necesariamente debe ser inerte dado las condiciones altamente alcalinas que puedan provocar una reacción no considerada en el sistema.

Debido al alcance radial de la fuente de luz, el fotorreactor anular de tubo concéntrico fue considerado el de mayor adecuación para tener todo el volumen de solución, completamente irradiado. Como fuente de energía se usó una lámpara ultravioleta de 25 watts. La concentración empleada de dióxido de titanio en suspensión fue de 1 g/L. La suspensión de dióxido de titanio se mantuvo homogénea mediante un agitador magnético colocado en el fondo del reactor. La temperatura del medio se mantuvo constante mediante un serpentín de cobre en la superficie exterior del fotorreactor, usando agua como medio de enfriamiento. Como distribuidor de gas, se colocó en el fondo del reactor, un dispositivo de material inerte para lograr una difusión adecuada en el medio de reacción.

Dado que el dióxido de carbono puede ser absorbido en el agua que a su vez se emplea como medio de transporte del catalizador dióxido de titanio, al irradiar esta solución conformada con una fuente de fotones provenientes de luz UV, las reacciones fotocatalíticas son favorecidas produciendo los gases metano e hidrógeno.

Las técnicas de difracción de rayos X (DRX), fluorescencia de rayos X (FRX) y dispersión de luz dinámica (DLS), fueron empleadas para determinar la fase cristalina, la composición del reactivo y el tamaño de partícula del dióxido de titanio comercial marca Aldrich respectivamente. Los resultados indicaron fase anatasa mediante DRX, composición de 99.62 % por FRX y tamaño promedio de partícula de 656.1 nm mediante DLS de dióxido de titanio.

El reactor es capaz de operar bajo tres esquemas de reacción: (esquema A) no hay modificación del pH del medio, (esquema B) con pH alcalino de 10 y 12 y (esquema C) con pH alcalino y alcohol isopropílico como agente de sacrificio. Debido a que el medio fue sometido a diferentes niveles de pH o esquemas de reacción, utilizando NaOH, se observó una variación en el tamaño de partícula causada por la aglomeración como resultado del cambio del nivel de alcalinidad del medio de reacción. De esta manera se obtuvo la producción del gas metano y en menor proporción hidrógeno.

Otra de las variantes de reacción se realizó con alcohol 2-propanol como agente de sacrificio, con el cual se logró obtener la producción de hidrógeno, en menor cantidad gas metano y metanol en la fase líquida del medio de reacción. Los resultados de la producción fueron afectados según el tiempo de adición de dióxido de carbono al fotorreactor mejorando la producción al incrementar el volumen de CO<sub>2</sub> agregado, para obtener 5.95 μmol

de metano, 13.32  $\mu\text{mol}$  de hidrógeno y 2 mmol de metanol en un lapso de 4 h de proceso. En la determinación de los productos obtenidos se emplearon las técnicas cromatografía de gases, espectroscopia de infrarrojo y espectroscopia UV-Vis-NIR.

# ABSTRACT

In this work was designed, built and evaluated an photoreactor to transform carbon dioxide into methane through photocatalysis using titanium dioxide like semiconductor. First were selectioned operation condition to promote the reaction wished, like temperature, pH, gas distribution, solution homogenization and the UV light effectiveness. The material to built the photoreactor must be inert because of the high alkalinity to avoid any reaction unfavorable in the system.

Due to the radiation source, the anular photoreactor with concentric tube was considered the most adecuate to get the completely solution irradiated. UV light of 25 W was used like energy source. The titanium dioxide concentration was 1 g/l and was maintained homogenized through an magnetic stirrier in the reactor bottom. suspension temperature was maintained through a heat exchanger placed in the outside of the photoreactor, using cool water like transfer medium. A gas distributer, was placed in reactor bottom to get an adecuated carbon dioxide distribution in the suspension.

The carbon dioxide that is absorbed in the water and the titanium dioxide, are UV light irradiated to promote the photocatalytic reaction to produce methane and hydrogen.

X ray diffraction, X ray fluorecence and dynamic light scattering, were employed to achieve accurate way the crystal phase, composition and size particle titanium dioxide commercial Aldrich. Titanium dioxide was characterized by anatasa phase, 99.62% composition, and medium particle size 656.1 nm.

The reactor is adecuate to operate under 3 reaction schemes : (A) whitout medium modification, (B) pH 10 and 12 and (C) alkaline pH and isopropilic alcohol like sacrificial reagent. Due to the differente reaction schemes, in alkaline medium was observed a different particle size caused by the alkaline level of the suspension. In this way, the methane production was higher then hydrogen production.

With sacrificial reagent, the hydrogen production was higher than methane production and was produced too methanol in liquid phase. The final results were bettered, increasing volumen of carbon dioxide, and the final products were 5.95  $\mu\text{mol}$  methane, 13.32  $\mu\text{mol}$  hydrogen and 2 mmol methanol during 4 h in process.

Gases chromatography, infrared and UV-Vis-NIR spectroscopy was employed to determination final products.



Los combustibles fósiles son de gran importancia debido a la dependencia del desarrollo humano de esta fuente energética. Es bien sabido que son una fuente no renovable de energía, dado los millones de años requeridos para su formación, las reservas se van agotando más rápido que la formación de ellos. Mientras se continúe con el uso de combustibles fósiles, la problemática energética y ambiental van en constante crecimiento. Las necesidades energéticas a nivel global deben ser visualizadas en la generación de energías renovables. Las principales fuentes renovables como la luz del sol, hidráulica, biomasa, geotermia, eólica y energía nuclear, todas ellas generan electricidad con mínima o nula emisión de dióxido de carbono.

Cada hora, el sol deja sobre la superficie de la tierra, la energía suficiente para satisfacer la necesidad energética de la tierra por un año [1]. El combustible solar actualmente es aprovechado para convertir la luz en energía química, mediante fotosíntesis artificial o reacciones termoquímicas.

El dióxido de carbono en la atmósfera tiene muchas fuentes de origen, sin embargo, la principal en gran medida es el uso de combustibles fósiles destinados a 3 sectores básicos como son: los servicios (electricidad, gas, petróleo), el transporte y la producción industrial. A su vez, la deforestación a nivel global junto con el uso excesivo de combustibles fósiles, han permitido que el balance del contenido de dióxido de carbono en la atmósfera se desplace hacia un incremento en la atmósfera, provocando con esto los innumerables problemas entre ellos los de mayor impacto, la crisis energética y el calentamiento global. El uso de energéticos provenientes de fuentes renovables, con los cuales se consiga una sustitución en alto porcentaje de los combustibles no renovables es uno de los retos más grandes de la comunidad científica de este ramo.

El mejoramiento de los costos de la tecnología de energía solar traerá consigo el incremento de su aplicación y muchos beneficios, entre los que se contemplan la reducción de la contaminación global, reducción del costo de mitigación del cambio climático y disminución del uso de fuentes fósiles de energía.

Por esta razón, la fotocatalisis representa el proceso mediante el cual se puede aprovechar la fuente inagotable de luz solar, como medio energético iniciador de numerosas reacciones en beneficio de la humanidad.

Este trabajo tiene como objetivo la aportación de un prototipo que contribuya a la fuente alternativa de energías mediante la producción de metano, a la vez que se aportaría beneficios al medio ambiente por la mitigación del gas de efecto invernadero al usar  $\text{CO}_2$  como materia prima y la fotocatalisis como proceso de reacción.

# Capítulo 1

## ANTECEDENTES

### 1.1. INTRODUCCIÓN

Actualmente, la cantidad de dióxido de carbono en la atmósfera, crece rápidamente a una tasa de 2.25 ppm por año. El International Panel on Climate Change, IPCC, predice que el nivel de CO<sub>2</sub>, podría superar 590 ppm en el 2100 y el incremento de temperatura podría alcanzar 1.9°C. El impacto del efecto invernadero, traería serios problemas globales como el deshielo de los polos, el incremento en el nivel de los mares, así como, el exceso de precipitación pluvial en toda la tierra. El crecimiento anual global del dióxido de carbono en un futuro, se estima de tal manera que los procesos naturales podrán absorber solo la mitad de estos.

En principio hay tres rutas para la reducción de la cantidad de CO<sub>2</sub> en la atmósfera, y son la reducción directa de las emisiones, su captura y almacenamiento y la utilización del CO<sub>2</sub>. La reducción de las emisiones del CO<sub>2</sub> es difícil ya que va en relación con el crecimiento de la población y la demanda de calidad de vida. La capacidad de captura y almacenamiento de CO<sub>2</sub> es limitada dado los riesgos de fugas al ambiente y los requerimientos energéticos de compresión y transporte. El uso del CO<sub>2</sub>, resulta la ruta más atractiva para la reducción de este en la atmósfera. La abundancia de CO<sub>2</sub> puede ser beneficiada si se utiliza apropiadamente en la obtención de combustible mediante fuente solar. Existen otros procesos de conversión del dióxido de carbono a combustibles, los cuales tienen la desventaja de requerir alta temperatura y voltaje para la separación de la molécula de CO<sub>2</sub>.

La conversión fotocatalítica de combustible es sostenible ya que no se requiere de ninguna adición extra de energía y la afectación del medio ambiente es casi nula, por tal motivo, en esta investigación, se pretende el uso de CO<sub>2</sub> como materia prima para la producción de metano mediante fotocátalisis [2–5]. Inicialmente los procesos fotocatalíticos, fueron llevados a cabo mediante una lámpara artificial. Actualmente se ha tenido un considerable crecimiento debido a la capacidad para aprovechar la energía solar mediante un desarrollo catalítico eficiente. La estabilidad de la fotocátalisis y las condiciones leves de operación, son las principales razones para elegir esta tecnología, aunque algunos temas como la selectividad de la reacción fotocatalítica y la eficiencia limitada de esta aún están sin respuestas concretas [6, 7].

## 1.2. PRODUCCIÓN METANO-METANOL POR FOTOCATÁLISIS DEL CO<sub>2</sub>

Kimfung Li y col en la investigación de los sistemas de fotoconversión, establecen que en principio al menos hay 3 rutas de disminución del CO<sub>2</sub> de la atmósfera, que incluyen la reducción directa de las emisiones de CO<sub>2</sub>, captura y almacenamiento de CO<sub>2</sub> y uso del CO<sub>2</sub>. Durante la década pasada, se observó un crecimiento en las investigaciones referidas a la conversión del CO<sub>2</sub> a combustibles o químicos de valor agregado, a través de métodos termoquímicos, biológicos, electroquímicos o fotocatalíticos. Como una fotosíntesis artificial, la conversión fotocatalítica del CO<sub>2</sub> usando energía solar, es la ruta más atractiva para la transformación del CO<sub>2</sub>.

El proceso básico puede ser resumido en 3 pasos:

- (1) generación de transportadores de carga (pares electrón-hueco) mediante la absorción de fotones de energía adecuada de la irradiación de luz
- (2) separación y traslado de los transportadores de carga
- (3) reacciones químicas entre la superficie de las especies y los transportadores de carga

La conversión fotocatalítica del CO<sub>2</sub> es una combinación complicada de los procesos fotofísicos y fotoquímicos. La reacción redox es iniciada por fotoexcitación energética equivalente o mayor a la de la banda prohibida del semiconductor recibida por el fotocatalizador.

Los electrones son excitados de la banda de valencia (BV) a la banda de conducción (BC). BV es la banda energética más elevada ocupada por los electrones y la banda de conducción es la más baja en la cual no hay electrones en el estado fundamental. Los electrones viajan a la superficie, llevan a cabo el proceso de recombinación mediante rutas radiactivas o no radiactivas. Alternadamente los electrones viajan a la superficie del semiconductor y reaccionan con las especies adsorbidas en la superficie (en este caso CO<sub>2</sub>) si la recombinación es más lenta que las reacciones durante la transición. Sin embargo, no todos los electrones que alcanzan la superficie pueden reducir el CO<sub>2</sub> el cual es termodinámicamente inerte y muy estable.

Comparado con la mayoría de los métodos de reducción que requieren una alta cantidad de energía, incluyendo una alta temperatura y presión, la fotosíntesis no requiere energía extra más que la irradiación solar. Los electrones fotogenerados con alto poder de reducción, pueden ofrecer fuerza motriz, para las reacciones químicas esperadas. El potencial de reducción, mide la capacidad de una especie química para ganar electrones. Las especies con un menor (más positivas) potencial de reducción, ganaran electrones (serán reducidas) y aquellas con un elevado (más negativos) potencial de reducción perderán electrones (serán oxidados). Con el fin de reducir el CO<sub>2</sub> a monóxido de carbón o hidrocarburos, se requiere que los electrones en el semiconductor, tengan más potencial químico negativo, mientras que para la oxidación de agua, los huecos requieren de un nivel de potencial más positivo. Las ecuaciones 1-8, de la Tabla 1.1, ilustran la ruta para la generación de combustibles solares y la relación con el potencial a pH = 7.



Tabla 1.1: Reacciones de generacion de combustible y el potencial [8].

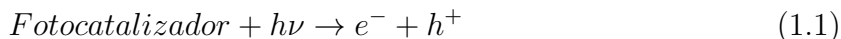
	Reacción		$E^\circ$ (V vs NHE)
(1)	$\text{CO}_2 + 2e^-$	$\rightarrow \bullet\text{CO}_2$	- 1.90
(2)	$\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^-$	$\rightarrow \text{HCOOH}$	- 0.61
(3)	$\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^-$	$\rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	- 0.53
(4)	$\text{CO}_2 + 4\text{H}^+ + 4e^-$	$\rightarrow \text{HCHO} + \text{H}_2\text{O}$	- 0.48
(5)	$\text{CO}_2 + 6\text{H}^+ + 6e^-$	$\rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	- 0.38
(6)	$\text{CO}_2 + 8\text{H}^+ + 8e^-$	$\rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	- 0.24
(7)	$2\text{H}_2\text{O} + 4\text{h}^+$	$\rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+$	+ 0.81
(8)	$2\text{H}^+ + 2e^-$	$\rightarrow \text{H}_2$	- 0.42

Desde el punto de vista termodinámico, la formación de metano y metanol son más favorables en la reducción del  $\text{CO}_2$  ya que requieren de un potencial menor. Sin embargo, el inconveniente cinético hace que la formación de metano y metanol sea más difícil que la formación de monóxido de carbono, formaldehído y ácido fórmico ya que se requieren más electrones para las reacciones de formación. Además los 2 - 8 electrones y protones requeridos para la formación en las reacciones (3) a (6), son extremadamente difíciles.

Debido a la naturaleza complicada de la superficie de los fotocatalizadores inorgánicos, la interacción entre el fotocatalizador y las especies absorbedoras, podría someterse a una serie de procesos de un electrón-protón, en lugar de varios. Así, el potencial de redox requerido está determinado por la ruta de reacción. Por ejemplo, si la reacción es iniciada por un electrón que reduce de  $\text{CO}_2$  a  $\text{CO}_2^-$ , el potencial es alrededor de -1.90 V vs NHE, con el cual se requiere habilitar una múltiple descarga electrónica con sus protones a la vez que es requerido mejorar la eficiencia de reacción. Así, generando suficientes pares electrón-hueco, separando eficientemente las cargas y manteniendo activo el catalizador, se podrá conseguir la fotoreducción del  $\text{CO}_2$ . [8]

Wei-Ning y col en 2014, presentaron un estudio sobre la reducción fotocatalítica de  $\text{CO}_2$  a combustibles, analizando los mecanismos básicos de la fotoreducción del  $\text{CO}_2$ , sus limitantes, posibles estrategias para incrementar la eficiencia de fotoreducción y el estado del arte de los sistemas de reducción fotocatalítica del  $\text{CO}_2$ . Los sistemas fotocatalíticos analizados fueron biológicos, inorgánicos, orgánicos e híbridos. Los mecanismos de reducción son complejos, involucrando varias etapas limitantes como se muestra en la Tabla 1.2. El mejoramiento de las etapas limitantes, es la mayor tarea para el desarrollo de la eficiencia de los sistemas fotocatalíticos.

En la fotocatalisis con semiconductores, se destaca el uso del  $\text{TiO}_2$ , por su banda ancha de conducción, bajo costo, alta disponibilidad, resistencia a la corrosión foto inducida y baja toxicidad. El uso de semiconductores nanoparticulados, mejora el sistema debido al incremento del área superficial del  $\text{TiO}_2$ , permitiendo un incremento en el contacto con el  $\text{CO}_2$ , el cual es un factor crucial para la transferencia electrónica en la reacción de reducción, también permite una disminución en la recombinación  $e^- - h^+$  que ocurre en la superficie del  $\text{TiO}_2$ , como se muestran en las ecuaciones 1.1 y 1.2.



- Calor de recombinación



Tabla 1.2: Posibles rutas de reacción de fotoreducción del CO<sub>2</sub> [9].

Reacción REDOX		E° redox/V vs. NHE
<b>Reacciones de foto oxidación</b>		
Oxidación de agua / descomposición		
H <sub>2</sub> O + 2h <sup>+</sup>	→ $\frac{1}{2}$ O <sub>2</sub> + 2H <sup>+</sup>	= 0.82
Formación de peróxido de hidrógeno		
O <sub>2</sub> + 2H <sup>+</sup> + 2e <sup>-</sup>	→ H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	
<b>Reacciones de fotoreducción</b>		
Formación de hidrógeno		
2H <sup>+</sup> + e <sup>-</sup>	→ H <sub>2</sub>	= -0.41
Formación de radical CO <sub>2</sub>		
CO <sub>2</sub> + e <sup>-</sup>	→ CO <sub>2</sub> <sup>•-</sup>	= -1.90
Formación de ácido fórmico		
CO <sub>2</sub> + 2H <sup>+</sup> + 2e <sup>-</sup>	→ HCO <sub>2</sub> H	= -0.61
Formación de monóxido de carbono		
CO <sub>2</sub> + 2H <sup>+</sup> + 2e <sup>-</sup>	→ CO + H <sub>2</sub> O	= -0.53
Formación de formaldehído		
CO <sub>2</sub> + 4H <sup>+</sup> + 4e <sup>-</sup>	→ HCHO + H <sub>2</sub> O	= -0.48
Formación de metanol		
CO <sub>2</sub> + 6H <sup>+</sup> + 6e <sup>-</sup>	→ CH <sub>3</sub> OH + H <sub>2</sub> O	= -0.38
Formación de metano		
CO <sub>2</sub> + 8H <sup>+</sup> + 8e <sup>-</sup>	→ CH <sub>4</sub> + 2H <sub>2</sub> O	= -0.24
Formación de etanol		
2CO <sub>2</sub> + 12H <sup>+</sup> + 12e <sup>-</sup>	→ C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH + 3H <sub>2</sub> O	= -0.16

El P25 es una fuente comercial disponible de fases anatasa y rutilo del TiO<sub>2</sub> en nanopartículas usado comúnmente para la investigación que debido a su relación de fases incrementa su actividad catalítica y retarda la velocidad de recombinación. El dopado del TiO<sub>2</sub> con un metal o no metal, reduce la recombinación e incrementa la sensibilidad a la luz notoriamente. Los metales comúnmente usados son el Cu, Pt, Fe. El dopado con no metales como el nitrógeno y el carbón, extiende la región electromagnética en la cual el fotocatalizador tiene actividad. El uso de soportes porosos, incrementa la actividad catalítica debido a la distribución del semiconductor en el material poroso, incrementando con esto el área superficial de contacto. El efecto del dopaje con Cu<sub>2</sub>O y la dispersión de TiO<sub>2</sub> en nanopartículas en una matriz de sílica porosa ha dado como resultado un incremento en la velocidad de conversión fotocatalítica y la selectividad para producción de CH<sub>4</sub> [9].

Chunni Tang y colaboradores, realizaron estudios sobre el material luminiscente CeF<sub>3</sub> y el fotocatalizador compuesto CeF<sub>3</sub> / TiO<sub>2</sub> fueron sintetizados por los métodos de microondas hidrotérmicas y microondas alcoholotérmicas respectivamente. Las muestras fueron

caracterizadas por XRD, TEM, SEM, EBSD, EDS y PL. El compuesto  $\text{CeF}_3 / \text{TiO}_2$  fue aplicado en la reducción fotocatalítica del  $\text{CO}_2$  con agua, bajo la irradiación de luz visible ( $> 515 \text{ nm}$ ). Imágenes de XRD y TEM, demostraron la fase hexagonal del  $\text{CeF}_3$ . El estudio del espectro fluorescente indicó que  $\text{CeF}_3$  podría convertir la luz visible (420 a 600 nm), en luz UV (285 a 380 nm) y 2 picos de emisión a 304 nm y 324 nm fueron observados bajo la excitación de 524 nm y 554 nm a temperatura ambiente.

Imágenes de XRD, SEM, EBSD y EDS indicaron que las partículas de  $\text{CeF}_3$  fueron bien cubiertas o entremezcladas con partículas de  $\text{TiO}_2$  en el compuesto  $\text{CeF}_3 / \text{TiO}_2$ . Los resultados mostraron que el compuesto  $\text{CeF}_3 / \text{TiO}_2$ , fue un efectivo catalizador para la reducción de  $\text{CO}_2$  bajo luz visible que el puro  $\text{TiO}_2$  debido a la emisión de conversión ascendente; la correspondiente eficiencia energética media fueron alrededor de 0.2 % a 0 % y el rendimiento de metanol fue de 162.2 y 0  $\mu\text{mol/g-cat}$  bajo las mismas condiciones. Adicionalmente, fue propuesto el mecanismo de reducción fotocatalítica de  $\text{CO}_2$  en  $\text{CeF}_3 / \text{TiO}_2$ . En Figura 1.1 se muestra el rendimiento de metanol de la reacción fotocatalítica del  $\text{CO}_2$  bajo irradiación de luz visible con longitud de onda de 515 nm, usando  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{CeF}_3$  y  $\text{TiO}_2 / \text{CeF}_3$  como catalizadores [10].

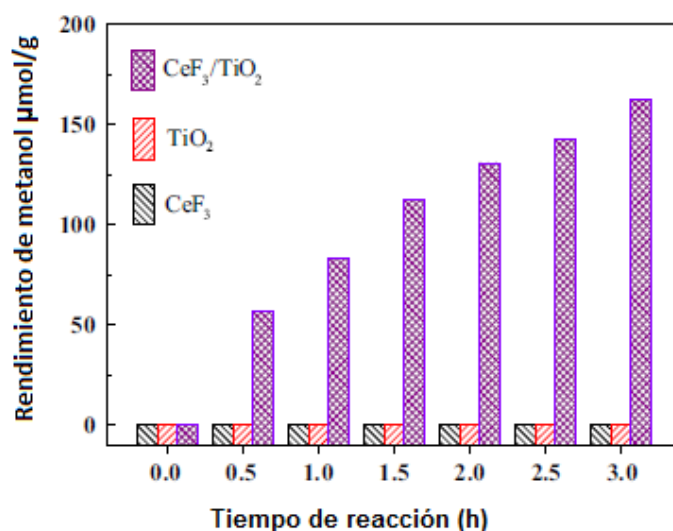


Figura 1.1: Rendimiento de metanol de la reacción fotocatalítica del  $\text{CO}_2$  bajo irradiación de luz visible ( $\lambda > 515 \text{ nm}$ ) [10].

Tatsuto Yui y col. En el estudio realizado, un considerable número de moléculas orgánicas como el ácido acético fueron adsorbidas sobre partículas de  $\text{TiO}_2$  (P25) para la producción de  $\text{CH}_4$  mediante fotocatalisis, sin embargo el producto obtenido es principalmente por la vía de reacción de foto-Kolbe del ácido acético. Empleando el  $\text{TiO}_2$  tratado por calcinación y lavándolo para la remoción de los adsorbatos orgánicos, el  $\text{CO}$  fue fotocatalíticamente generado en mayor cantidad, junto con una pequeña cantidad de metano, en una suspensión acuosa bajo una atmósfera de  $\text{CO}_2$ . En contraste, por el uso de Pd ( $>0.5\% \text{ p/p}$ ) depositado en  $\text{TiO}_2$ , en el cual el adsorbato orgánico no fue detectado, el metano fue el principal producto, pero la formación de  $\text{CO}$  fue drásticamente reducida comparada con el del  $\text{TiO}_2$  pretratado.

Los datos experimentales mostrados en la Figura 1.2 indican que el  $\text{CO}_2$  y el  $\text{CO}_3^{-2}$ ,

son la principal fuente de carbón en la producción de metano precedente del Pd. La irradiación prolongada, causa la desactivación del catalizador dopado con paladio, debido a la oxidación parcial del Pd depositado a PdO [11].

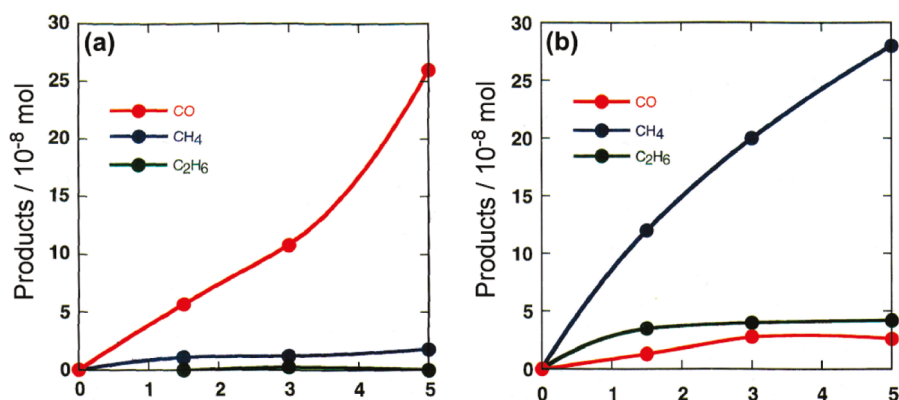


Figura 1.2: Reducción fotocatalítica del CO<sub>2</sub>, usando TiO<sub>2</sub> (a) y Pd (1 %) – TiO<sub>2</sub> (b) [11].

Bastian Mei y colaboradores, encontraron en la fotodeposición de nanopartículas de oro, una mejora referente a la velocidad de reducción fotocatalítica del CO<sub>2</sub> a hidrocarburos sobre una superficie de titanio. La formación de productos indeseables, fue controlado a través de una limpieza completa de las muestras y evitando fugas mediante un fotoreactor metálico para fase gaseosa totalmente hermético. Sin Au, se observó la acumulación de una capa activa de carbón sobre el catalizador como se muestra en la Figura 1.3. La espectroscopía de infrarrojo fue usada para identificar formaldehído y paraformaldehído como los de mayor formación sobre el carbón acumulado. Los resultados obtenidos en la ausencia de la fase gaseosa de agua, indicaron que el agua adsorbida en el mesoporo, es suficiente para conseguir la reducción de CO<sub>2</sub> y convertir el CO<sub>2</sub> principalmente a metano. Estos resultados contribuyeron al conocimiento sobre el mejoramiento del fotocatalizador para la reducción del CO<sub>2</sub> [12].

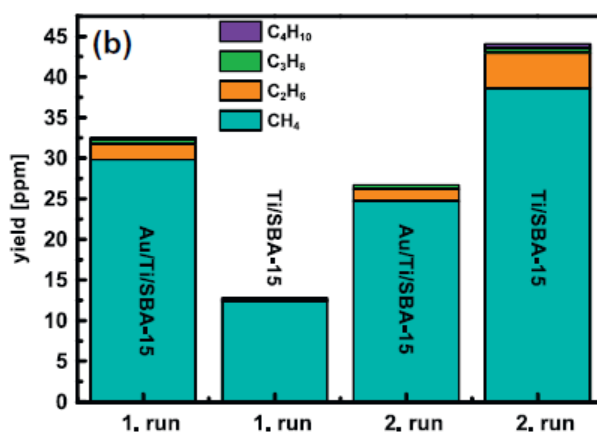
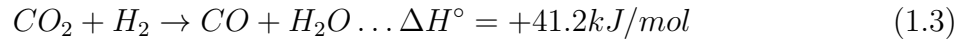


Figura 1.3: Evolución de hidrocarburos despues de 5 h de irradiación [12].

### 1.3. REDUCCIÓN DE GASES DE COMBUSTIÓN

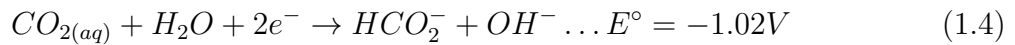
Amin Taheri. Estudia la conversión química del  $\text{CO}_2$  a combustibles carbonados. La síntesis del metanol a partir del  $\text{CO}_2$ , es posible mediante el uso de hidrógeno como un co-reactante. Este proceso es conocido como licuefacción química de hidrógeno con el que se incrementa su densidad energética. Referente a materiales, el  $\text{CO}_2$  y el  $\text{H}_2$ , reaccionan con el catalizador heterogéneo solo a altas temperaturas. De hecho la reacción reversible del agua-gas, juega un papel clave en la hidrogenación catalítica del  $\text{CO}_2$  de acuerdo a la ecuación 1.2:



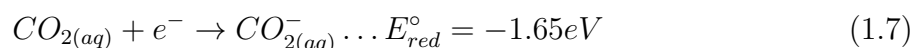
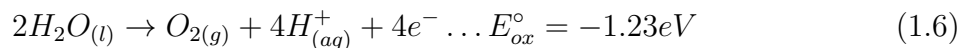
La producción de agua actúa como un inhibidor sobre la superficie del catalizador, poniendo en riesgo los pasos complementarios de la síntesis del metanol. Algunos estudios proponen el uso de óxidos metálicos como el Cu-Zn para el incremento de la reactividad.

*Reducción catalítica de gases de combustión.* El  $\text{CO}_2$  puede ser separado, recuperado y purificado de los gases de combustión de combustibles fósiles de las plantas energéticas, mediante 2 o más pasos. Se basa principalmente en la adsorción, absorción o membrana de separación, el cual agrega un costo significativo al sistema de conversión. Lo destacable es el uso directo de los gases de combustión de las plantas en el proceso catalítico, generando el gas de síntesis ( $\text{CO} + \text{H}_2$ ) para la producción de combustibles.

*Reducción electrocatalítica de  $\text{CO}_2$ .* Este proceso representa una ruta estratégica para la producción de químicos útiles de  $\text{CO}_2$  como materia prima primaria. La mayoría de los experimentos se han desarrollado en soluciones neutrales o alcalinas ( $\text{pH} > 7$ ) donde la formación de iones formiato ( $\text{HCO}_2^-$ ) sigue la ruta en la que se observa también la reducción competitiva del agua a hidrógeno como principal problema en el mecanismo de reacción. Ecuaciones 1.4 y 1.5.



*Reducción fotoelectrocatalítica de  $\text{CO}_2$ .* Para este proceso es crucial el control sobre el acoplamiento de los procesos de foto excitación con las reacciones redox multi electrónicas. Los fotocatalizadores aptos para este proceso, deben satisfacer los potenciales redox para llevar a cabo la oxidación del agua y reducción del  $\text{CO}_2$ . Basado en la termodinámica, tener al menos una banda gap de al menos 2.88 eV es vital para que se lleve a cabo la reacción redox. Consecuentemente, los semiconductores con amplia banda ancha, son los más adecuados para la fotoreducción del  $\text{CO}_2$ . Ecuaciones 1.6 y 1.7.



Considerando los tres factores importantes de costo, estabilidad y desempeño, se tiene una afinidad hacia el uso de  $\text{TiO}_2$  basado en su propiedad fotocatalítica superior [13].

Muhammad y col. Realizaron la investigación del uso del  $\text{CO}_2$  y la energía solar. En este trabajo, fue preparado zirconato de estroncio en nanopartículas como fotocatalizador para convertir el  $\text{CO}_2$  a productos de valor agregado. El  $\text{SrZrO}_3$  en nanopartículas, fue sintetizado por el método sonoquímico y aplicado a la fotoreducción de dióxido de carbono. Las muestras fueron caracterizadas por XRD, espectroscopía Raman, SEM, espectroscopía de fotoelectrones de rayos X y espectroscopía de absorción UV-Vis. Etanol, metano y monóxido de carbono, fueron los productos que más se obtuvieron con el rendimiento respectivo de 41, 2.57 y 1.6  $\mu\text{mol/g}$  después de 4 h de reacción. En el mecanismo se describe que después de la irradiación del material, la energía fotogenerada de los electrones, es suficiente para mantener a los electrones en la banda de conducción del  $\text{SrZrO}_3$ .

El primer paso es la activación del  $\text{CO}_2$  sobre la superficie catalítica para formar el radical superóxido ( $\bullet\text{CO}_2^-$ ). Los electrones fotogenerados pueden reaccionar con los iones  $\text{H}^+$  en la solución para producir radicales  $\bullet\text{H}$  que pueden reaccionar con el radical  $\bullet\text{CO}_2^-$  para formar CO. El CO resultante, también puede ser convertido a radicales  $\bullet\text{C}$ , seguido por la formación de una serie de radicales  $\bullet\text{CH}$ ,  $\bullet\text{CH}_2$ ,  $\bullet\text{CH}_3$ , a través de reacciones sucesivas, las cuales reaccionan con  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}^+$  ó  $\bullet\text{OH}$  para producir metano o etanol. Esto significa que los huecos fotogenerados pueden oxidar al agua tan bien como otros reductores como  $\text{HCOOH}$ ,  $\text{HCHO}$  y  $\text{CH}_3\text{OH}$ . La razón por la cual el rendimiento del etanol es más elevado que el de CO y el metano no está muy claro. Queda manifestado el alcance de las nanopartículas de  $\text{SrZrO}_3$  como catalizadores prometedores de la conversión del  $\text{CO}_2$  en químicos de valor agregado. Este sistema no puede utilizar el espectro solar eficientemente, debido a que responde a la amplia banda gap de la luz UV, la cual representa solo el 4% del espectro solar. La evolución fotocatalítica de las producciones de etanol, metanol y CO por la acción del  $\text{SrZrO}_3$ , se muestra en la siguiente Figura 1.4 [14].

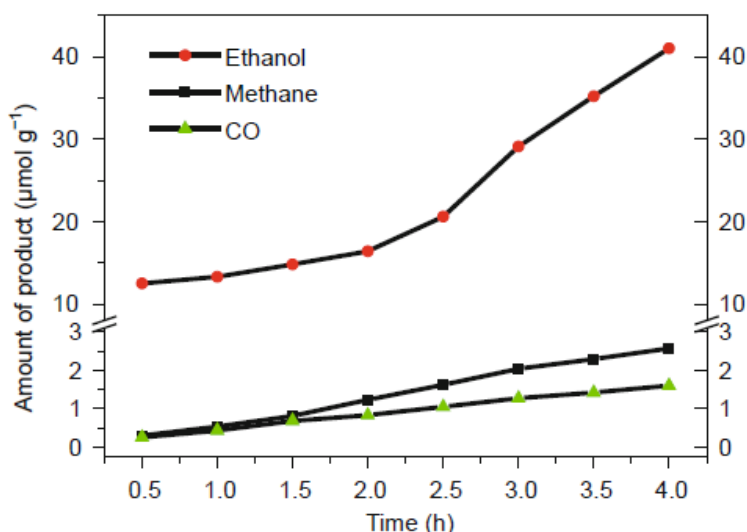


Figura 1.4: Evolucion fotocatalítica de las producciones de metanol, etanol y CO [14].

Se anexa Tabla 1.3 con el resumen de los sistemas fotocatalíticos descritos en esta sección del capítulo 1.

Tabla 1.3: Resumen de producción de combustibles por fotocatalisis de CO<sub>2</sub>

Fotocatalizador sustrato	Fuente de luz	Producto	Comentarios	Referencia
TiO <sub>2</sub> cocatalizadores	UV artificial y espectro solar	CH <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> OH	Destaca el potencial redox en los mecanismos de reacción	[8]
TiO <sub>2</sub> P25. NPs dopado con CuO <sub>2</sub> en silica porosa	UV visible artificial	CH <sub>4</sub> CO, CH <sub>3</sub> OH, C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH, HCHO, HCO <sub>2</sub> H	Describe el mecanismo de reacción. Compara sistemas biológicos, semiconductores, sistemas orgánicos-metálicos e híbridos	[9]
CeF <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub>	Visible $\lambda > 515$ nm	CH <sub>3</sub> OH	Convierte luz visible 420 a 600 nm en UV 285 a 380 nm. Propone el mecanismo de reducción	[10]
TiO <sub>2</sub> , Pd	UV 310 nm	CO, CH <sub>4</sub>	Efecto de adsorbatos orgánicos y el dopado con paladio	[11]
TiO <sub>2</sub> , Au	UV 320 nm	CH <sub>4</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> , C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> , C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	Fotodeposición de nanopartículas de oro	[12]
TiO <sub>2</sub>	Visible, UV	CH <sub>3</sub> OH, gas de síntesis, CH <sub>4</sub>	Catálisis de CO <sub>2</sub> con H <sub>2</sub> . Catálisis de gases de combustión. Electrocatálisis. Fotoelectrocatálisis.	[13]
SrZrO <sub>3</sub> nanopartículas	UV	CH <sub>4</sub> , CO, CH <sub>3</sub> OH	Describe el mecanismo de reacción	[14]

## 1.4. SISTEMAS EXPERIMENTALES DE FOTOCATÁLISIS

Sreejon Das y col. Aunque aún no está identificado el fotocatalizador óptimo para la reducción del dióxido de carbono, es sabido que este puede ser afectado mediante un co-catalizador para controlar la eficiencia y selectividad de la reacción. Tomando en consideración los desempeños actuales, es necesario incrementar la eficiencia de conversión, con luz artificial como fuente de energía aunque ya algunas investigaciones enfatizan la luz solar para el desarrollo de reactores catalíticos. El catalizador debe tener una banda energética prohibida que presente respuesta o sensibilidad a la luz visible. Para facilitar esto, algunas técnicas han perseguido minimizar la banda prohibida mediante el dopado con elementos como metales de transición y no metales.

El dopado también influye en la velocidad de transferencia de carga y minimiza la recombinación electrón-hueco. La selectividad de los productos que se quieren obtener, no depende del catalizador empleado sino también del agente reductor. El agua es el reductor más usado ya sea como líquido o como gas en los procesos fotoquímicos de conversión del  $\text{CO}_2$ . Existen algunas limitaciones como la solubilidad del  $\text{CO}_2$  en el agua y la promoción de hidrólisis en lugar de la reducción del  $\text{CO}_2$ . El metano y el hidrógeno han sido usados como reductores influyentes en muchas investigaciones para la mitigar las limitaciones del agua.

Para mejorar el desempeño del proceso fotoquímico se han propuesto reactores de fibra óptica y monolíticos para incrementar el área superficial de exposición del catalizador y otros beneficios de multicanales. Los reactores más recomendados para una irradiación solar efectiva son los de colectores solares, película descendente, tubulares y reactores de placa plana. Otros factores para el buen desempeño fotocatalítico en la reducción del  $\text{CO}_2$ , son la dosificación del catalizador, relación de los reactantes, temperatura de reacción, tiempo, presión del sistema, pH, intensidad de luz y longitud de onda. Es claro que las técnicas existentes, aún no son suficientes para aplicarse a la producción industrial de combustibles. El prototipo de un fotoreductor catalítico de  $\text{CO}_2$  económico e industrialmente accesible para la producción de combustibles es aún todo un reto para la investigación [15].

Byeong Sub Kwak, y col en el artículo de formación de metano de fotoreducción del  $\text{CO}_2$ , utiliza iones de níquel incorporados en el  $\text{TiO}_2$  y mediante resultados de XRD y TEM se demostró la incorporación de nanopartículas de Ni. La característica de la superficie se determinó con BET y potencial zeta. Las propiedades fotoquímicas fueron confirmadas por UV-visible y PL. La reducción del  $\text{CO}_2$  fue ensayada en un fotoreactor de líquido y los productos fueron analizados en GC. El rendimiento más elevado de producción de metano fue obtenido en 0.1 % mol de Ni- $\text{TiO}_2$ . El  $\text{TiO}_2$  usado fue el de la estructura de fase anatasa con tamaño de partículas de 10 – 20 nm. La banda prohibida del  $\text{TiO}_2$  fue disminuida con el incremento de la concentración de níquel. El rendimiento de metano en 0.1 % mol de Ni- $\text{TiO}_2$ , fue alrededor de 14  $\mu\text{mol/g}$  catal durante 1 h.

Sin embargo, el rendimiento de metano baja a un contenido muy elevado de níquel. Esto es causado por el incremento en el área superficial y el incremento de los procesos de recombinación electrón-hueco. La fotoreducción del  $\text{CO}_2$  es una de las rutas más apropiadas para la producción de compuestos usuales. La eficiencia es considerablemente baja y



se requiere de mucho más investigación para mejorar el rendimiento en la producción de metano [16].

Wenyu Zhang, estudió la hidrogenación de la fotoreducción en la producción de metanol en solución acuosa. El  $\text{TiO}_2$  fue dopado con cobre mediante el método de metalización sin electricidad. La combinación  $\text{Cu/S-TiO}_2$  presenta una elevada actividad fotocatalítica en la generación de hidrógeno y un rendimiento superior a 7.5 mmol/h.g catalizador en solución de metanol. La estructura física y propiedades químicas fueron caracterizadas mediante UV-Vis, XRD, XPS y EXAFS. Los compuestos de cobre fueron  $\text{CuO}$  y  $\text{Cu}_2\text{O}$ . La muestra demostró una excelente habilidad de absorción de la luz visible. Comparando con las muestras obtenidas por el método de reducción química, el cobre en el método de metalización fue altamente dispersado sobre la superficie  $\text{S-TiO}_2$ , el cual podría facilitar la captura de cargas fotogeneradas [17].

Parveen Akhter y col, sintetizó el dióxido de titanio nanoparticulado (TNPs) para la reducción del  $\text{CO}_2$  del gas de efecto invernadero en presencia de vapor de agua para producir hidrocarburos y gas de síntesis. El TNPs con dimensión media de 11 nm, demuestra un área superficial muy grande de  $151 \text{ m}^2$  sobrepasando al titanio comercial P25 de  $53 \text{ m}^2/\text{g}$  y demostrando un incremento en la capacidad de absorción. El titanio mesoporoso, material con poros de 2 a 50 nm, superó el área superficial con  $190 \text{ m}^2/\text{g}$ , este último consigue la mayor capacidad de producción de metano, metanol y gas de síntesis, así como una mejor cinética de reacción y estabilidad. Los parámetros clave que afectan a la actividad se optimizaron para incrementar la producción del combustible.

El mecanismo de reacción indicó una competitividad en la adsorción de  $\text{CO}_2$  y vapor de  $\text{H}_2\text{O}$  en la superficie catalítica. La intensidad de la fuente de luz UV, la relación agua/ $\text{CO}_2$  y la forma del catalizador, influenciaron en el desempeño catalítico y la producción del combustible. La saturación parcial del sitio activo de adsorción y el oxígeno producido son las posibles causas de la desactivación, sin embargo, el catalizador puede ser regenerado rápidamente a través de técnicas de evaporación [18].

En la Figura 1.5 anexa se muestra el efecto de la intensidad de la luz en los rendimientos obtenidos de los productos. El catalizador en nanopartículas y la luz a distancias de 30, 20 y 5 cm.

Xianguang y col, experimentaron la conversión fototérmica del  $\text{CO}_2$  a  $\text{CH}_4$  con  $\text{H}_2$ , utilizando nanocatalizadores del grupo VIII B. Este método es sencillo y efectivo para una producción eficiente de combustible mediante el uso eficiente de luz solar. Esto se debe a varias características importantes de los nanocatalizadores del grupo VIII B, incluyendo un uso energético efectivo sobre el rango completo del espectro solar, excelente desempeño fototérmico y una habilidad característica de activación. Las velocidades de reacción fototérmica del  $\text{CO}_2$  ( $\text{mol/h g}$ ) son mayores que las obtenidas en los métodos fotocatalíticos ( $\mu\text{mol/h g}$ ).

En general se propuso que los procesos de conversión de  $\text{CO}_2$  basados en agua, pueden conseguirse mediante la combinación de producción de  $\text{H}_2$  del agua y la conversión fototérmica del  $\text{CO}_2$  con  $\text{H}_2$ . En general este trabajo sugiere que los procesos tradicionales de catálisis que son caracterizados por intensa fotoabsorción encontrarán nuevas aplica-

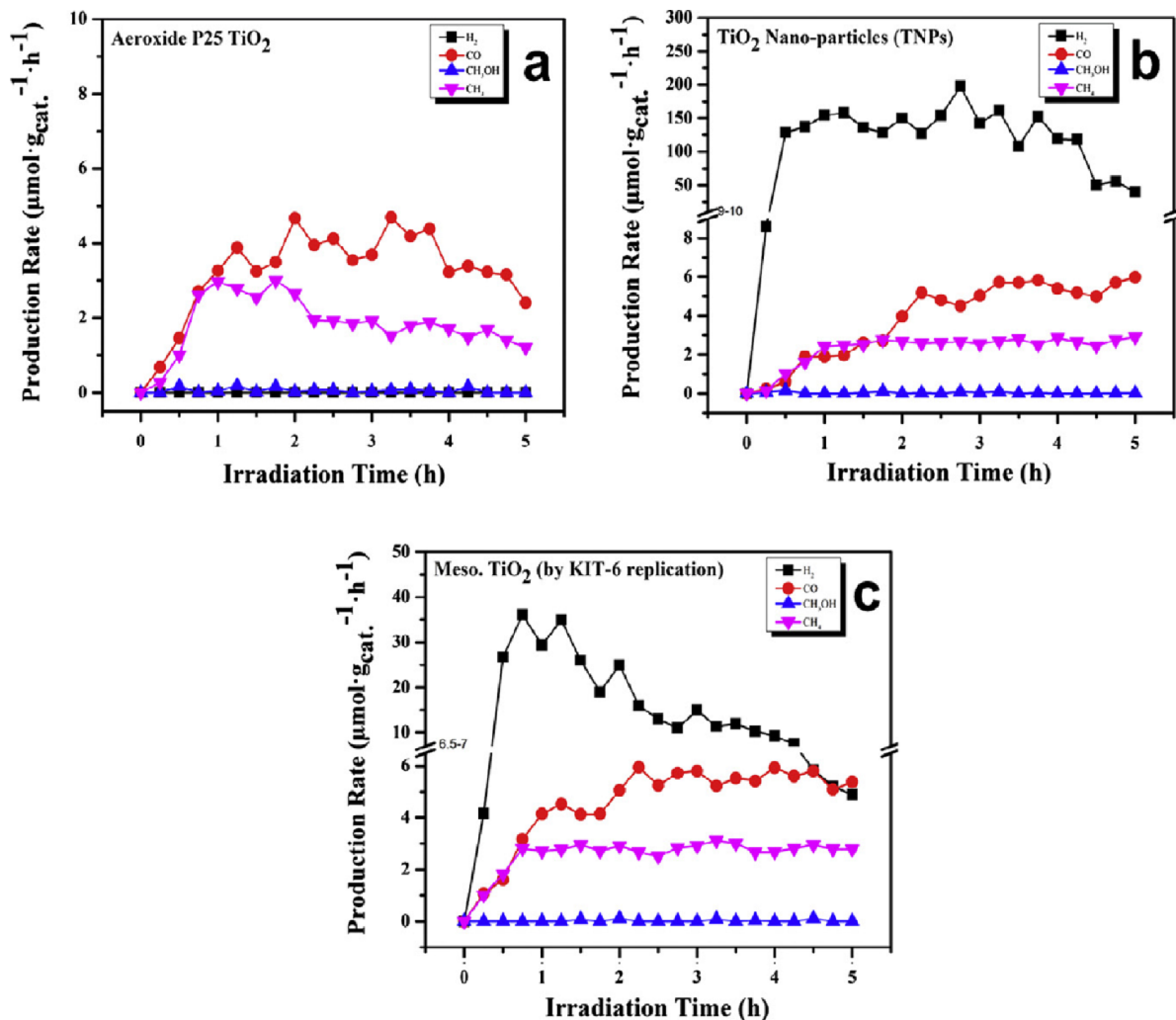


Figura 1.5: Intensidad de luz y rendimientos [18].

ciones en procesos químicos verdes de foto-inducción.

Los efectos fototérmicos de nanometales inician en la disipación de la energía del fotón en calor. Parece ser que el notable incremento en la temperatura local de los nanometales, resulta de la excitación de la banda de plasmones de superficie y la rápida consecuente relajación térmica de la excitación, permitiendo la pronta conversión de la energía de la luz en calor. El efecto fototérmico, el cual es inducido por la absorción de resonancia de la superficie del plasma (SPR), ha sido ampliamente estudiado para aplicaciones en tratamiento del cáncer (principalmente Au y Pd).

La SPR inducida, transfiere la carga y el efecto fototérmico habilita la colecta efectiva de la luz visible y el cercano infrarojo, para controlar adecuadamente el proceso de reacción, tal como la disociación del agua. El resultado de este trabajo indica que la alta eficiencia de conversión de CO<sub>2</sub> es debida a varias características de los nanocatalizadores del grupo VIIIB, incluyendo la efectiva utilización de energía sobre el espectro solar completo, el excelente desempeño fototérmico y una habilidad única de activación del H<sub>2</sub> (para crear átomos de hidrógeno activos, los cuales son la clave de la hidrogenación

intermedia para el CO<sub>2</sub> a temperaturas bajas).

El catalizador fue preparado por impregnación de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mesoporoso con la solución precursora de los metales (Fe, Ni y Co) del grupo VIIIB, seguidos de la calcinación a 300°C por 2 hrs. La relación molar de H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> fue ligeramente mayor de 4:1, mezclados en batch con anticipación. Los resultados obtenidos se muestran en las Figuras 1.6 y 1.7 [19].

Sample	Metal loading <sup>[b]</sup> [wt%]	R <sub>max</sub> <sup>[c]</sup> [mol h <sup>-1</sup> g <sup>-1</sup> ]	Conversion <sup>[d]</sup> of CO <sub>2</sub> [%]	Selectivity <sup>[d]</sup> for CH <sub>4</sub> [%]	Selectivity <sup>[d]</sup> for CO [%]
Ru/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.4	18.16	95.75	99.22	0.78
Rh/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.6	6.36	96.25	99.48	0.52
Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.1	2.30	93.25	99.04	0.95
Co/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.5	0.90	92.58	99.51	0.49
Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.0	0.53	93.43	98.64	1.36
Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.4	0.47	60.42	15.55	84.45
Ir/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.8	0.05	14.94	63.25	36.74
Fe/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.4	0.02	7.27	4.04	95.96
TiO <sub>2</sub>	–	9.04 × 10 <sup>-7</sup>	–	68.23	31.77
Pt/TiO <sub>2</sub> <sup>[e]</sup>	2.5	8.01 × 10 <sup>-9</sup>	–	100	0
Ru/TiO <sub>2</sub> <sup>[e]</sup>	2.5	5.31 × 10 <sup>-9</sup>	–	100	0

[a] For the reaction conditions, see Figure 1 a. [b] Loading amounts of the Group VIII nanoparticles determined by ICP-OES. [c] R<sub>max</sub>: the maximum CO<sub>2</sub> reaction rate.

[d] Based on the amount of the gas at the end of the reaction (for the reaction duration, see Figures 1 a, S4 a, and S9 a,b). [e] Water (2 mL) was used instead of H<sub>2</sub> as the hydrogen source.

Figura 1.6: Catalizador preparado por impregnación de óxido de aluminio

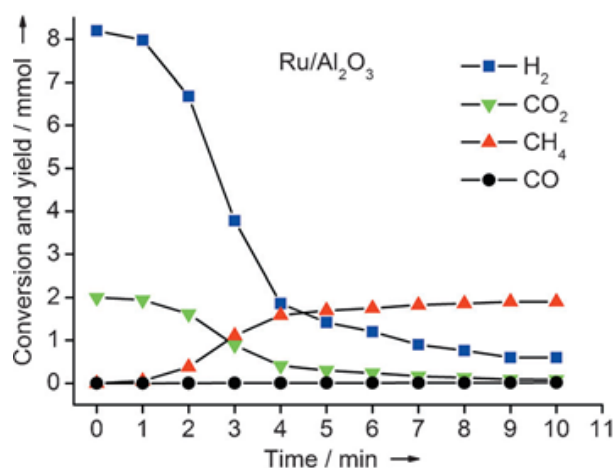


Figura 1.7: Catalizador sobre superficie permeable de fibra de cuarzo [19].

Francesc Sastre y col, estudiaron la reducción fotocatalítica del CO<sub>2</sub> a metano con hidrógeno y bajo irradiación de luz solar. El níquel soportado en sílica-aluminio es un eficiente y reusable fotocatalizador para la producción de metano con una selectividad de 95 % a CO<sub>2</sub> y una conversión del 90 %. Aunque el NiO se comporta de manera similar, va sufriendo una desactivación gradual para ser reusado. Cerca del 26 % de la actividad fotocatalítica de Ni/sílica-alúmina, bajo la luz solar, proviene de la fotorespuesta a la luz

visible. A baja temperatura la reducción selectiva de CO<sub>2</sub> a metano, usando luz solar, es un proceso muy importante que podría aliviar la actual dependencia de combustibles fósiles. Trabajando con un exceso molar de 3.5 de H<sub>2</sub>, la selectividad a CH<sub>4</sub> fue elevada a 97 %, usando NiO como fotocatalizador.

En un estudio catalítico preliminar, una serie de transiciones de óxidos metálicos fueron probadas para la reducción de CO<sub>2</sub> mediante H<sub>2</sub> con luz de sol simulada como fuente de energía. Los resultados obtenidos después de 1 h de reacción, así como, un resumen de los sistemas fotocatalíticos según el tipo de reactor usado fueron los que se muestran en la Tabla 1.4

Tabla 1.4: Reducción de CO<sub>2</sub> mediante H<sub>2</sub> con luz de sol simulada [20].

Catalizador	Tamaño partícula (nm)	Conversión (%)	Balance molar (%)	Carbono (%p/p)	Selectividad		
					CH <sub>4</sub>	CO	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>
TiO <sub>2</sub> (3.2 eV)	20-30	0	99.0	0.1	-	-	-
Ni/SiO <sub>2</sub> .Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7-16	94.9	89.1	1.32	97.2	2.8	-
NiO (3.5 eV)	7-30	89.8	91.9	1.6	100	-	-
NiO	12-50	15.0	89.4	1.1	88.1	11.9	-
NiO	120-200	1.9	98.2	0.47	100	-	-
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (2.2 eV)	<50	51	99.9	0.5	4.3	95	0.7
Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	<50	12.3	99.9	0.3	0.5	96.7	2.8
CuO (1.7 eV)	<50	0	100	0.04	-	-	-
CoO (2.6 eV)	<50	27.4	99.1	0.11	38.7	60.5	0.80

Se puede observar que mientras se obtuvieron muy bajas conversiones con Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> o CuO, otros fotocatalizadores y particularmente NiO, se obtuvieron conversiones más elevadas. De acuerdo a DRX, la muestra contenía Ni y NiO. TEM reveló el tamaño de partículas entre 7 y 16 nm. El papel de la sílica-alúmina, es incrementar la dispersión del metal y la estabilidad de las nanopartículas activas.

Bajo condiciones experimentales, Ni/SiO<sub>2</sub>.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dió la actividad fotocatalítica más elevada sin una aparente relación con la banda prohibida del fotocatalizador. Los productos en la fase gaseosa y su distribución, dependen de la conversión del CO<sub>2</sub>. Durante la reducción fotocatalítica del CO<sub>2</sub> con H<sub>2</sub>, la temperatura medida en el lecho del catalizador, se mantuvo siempre debajo de 150°C. Los experimentos controlados en un autoclave, demostraron que en la oscuridad, usando Ni/SiO<sub>2</sub>.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> como catalizador, la reducción de CO<sub>2</sub> mediante H<sub>2</sub> inició a 180°C con un rendimiento de metano de 0.15 % durante 2.5 h. Los fotocatalizadores fueron comerciales con excepción del NiO con partículas de 12-50 o 120 a 200 nm. El NiO de 12-50 nm fue sintetizado mediante el método sol-gel y para las partículas de 120 a 200 nm se utilizó el método hidrotérmico. El semiconductor pulverizado se extendió en una capa delgada cubriendo una superficie de 1x1.5 cm<sup>2</sup>.

El cuerpo del reactor se fabricó de aluminio para favorecer la transferencia de calor del ambiente y no usar un sistema especial de enfriamiento. La temperatura y presión dentro del fotoreactor fueron medidas por un termopar interno y un manómetro. El fotoreactor

fue colocado 5 cm abajo del simulador de haz solar y la temperatura máxima fue de 150°C. El gas CO<sub>2</sub> usado en el reactor, fue diluido con H<sub>2</sub> y N<sub>2</sub> [20].

Tabla 1.5: Resumen de producción de combustibles por tipo de reactor.

<b>Fotocatalizador / Fuente de luz</b>	<b>Tipo de reactor</b>	<b>Productos</b>	<b>Comentarios</b>	<b>Ref.</b>
Varios según tabla	Resumen de tipos usuales	Tabla 10 de artículo anexo	Presenta 10 tablas agrupadas de sistemas de fotoreducción	[15]
TiO <sub>2</sub> dopado con Ni / UV 365 nm 6 W	Fase líquida	CH <sub>4</sub>	Destaca el % de Níquel y su efecto en la fotoreducción	[16]
TiO <sub>2</sub> dopado con Cu-S / Visible 400 a 500 nm	Fase líquida en metanol	Hidrógeno	El método de preparación de Cu, afecta a sus propiedades químicas	[17]
TiO <sub>2</sub> /387.5 nm	Polvo degussa, nanopartículas y mesoporoso	CH <sub>4</sub> , CH <sub>3</sub> OH, CO, H <sub>2</sub>	Evaluación de los efectos de irradiación a 3 distancias de la lámpara	[18]
Grupo VIII, Nanometales / luz visible	Fase sólida	CH <sub>4</sub> , CO, H <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub>	Colecta efectiva de luz visible por efecto fototérmico	[19]
Ni-SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / luz visible	Fase sólida	CH <sub>4</sub> , CO	El Ni-SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> tiene la característica de reusable	[20]

## 1.5. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

La crisis energética y el calentamiento global son dos problemas de impacto global que tienen un común denominador llamado dióxido de carbono. El biogás como resultado de una fermentación anaeróbica, no deja de ser una fuente de producción de  $\text{CO}_2$ . En la generación del biogás, la mayoría de las investigaciones han sido enfocadas al mejoramiento de la capacidad calórica de esta mezcla de gases, realizando la separación parcial del dióxido de carbono del biogás. Las investigaciones enfocadas a la producción de combustibles a partir del  $\text{CO}_2$ , por fotocátalisis, aún reportan bajos rendimientos y en gran parte de ellas están basadas en óxidos metálicos que no son tan abundantes ó metales pesados que pueden tener un efecto nocivo en su uso. En el estado del arte aún no se encuentra un estudio que se enfoque en la producción de metano a partir del  $\text{CO}_2$  e hidrogenación del biogás. El desarrollo de un sistema fotocatalítico mediante dióxido de titanio, aplicado a la reducción del dióxido de carbono mediante hidrogenación, permitirá el aprovechamiento de este componente para la generación de metano, a través de un proceso limpio que impacte al ecosistema con un efecto nulo.

## 1.6. JUSTIFICACION

Este trabajo ha sido desarrollado considerando la necesidad de incrementar la generación de combustibles a partir de fuentes renovables de energía que para nuestro caso es el sol. El requerimiento de lo anterior esta fundamentado en el resultado que trae consigo el uso de combustibles fósiles, que entre otros estan la aproximación a una crisis energética dado que los yacimientos van en decadencia y la formación de dióxido de carbono como resultado de la combustión de estos. El gas  $\text{CO}_2$  a nivel global, es el causante principal del calentamiento global, por lo que su disminución se torna urgente dado el peligro que representa el constante aumento en la concentración atmosférica.

Los medios naturales de disminución han sido sobrepasados por las fuentes de producción del dióxido de carbono. La fotocatalisis representa un método que conjungado con el sol como fuente renovable de energía puede ser la solución a los dos problemas mencionados, ya que a traves de este proceso y usando  $\text{CO}_2$  como materia prima se puede conseguir la producción de combustibles y por ende reducir el incremento de los gases de efecto invernadero.

## **1.7. OBJETIVOS**

### **1.7.1. Objetivo general**

Desarrollar un sistema que permita la conversión de dióxido de carbono a metano mediante hidrogenación fotocatalítica y dióxido de titanio como catalizador.

### **1.7.2. Objetivos particulares**

1.- Diseño del fotoreactor. Obtener el diseño del fotoreactor de acuerdo a las entidades participantes en la reacción, así como de los procesos requeridos para que se lleve a cabo de manera adecuada.

2.- Construcción del fotoreactor. Construir el fotoreactor con los materiales y configuración adecuados para que no se tengan influencias no contempladas en la reacción y el proceso.

3.- Evaluación del fotoreactor. Evaluar el fotoreactor con diferentes esquemas de reacción.



## Capítulo 2

# FUNDAMENTOS TEÓRICOS

### 2.1. INTRODUCCIÓN

Como constituyente de los gases de efecto invernadero, el dióxido de carbono se vuelve objeto de estudio de mucha importancia dado que una de sus causas es la actividad antropogénica y el progreso de la industria. Lamentablemente la estabilidad de esta molécula no permite una ruta de transformación sencilla sino que es de una complejidad tal como ocurre en la fotosíntesis. Entre los sistemas de reacción que actualmente han cobrado mucho auge están los procesos de oxidación avanzados, que en nuestro tema de estudio, la fotocatalisis representa el método por el cual se pretende conseguir la ruta del proceso que nos permita contribuir a la solución de dos problemas críticos actuales: la reducción de los gases de efecto invernadero y la generación de combustible de fuente renovable.

Existen muchos óxidos metálicos semiconductores que pueden ser empleados como catalizadores, dado las propiedades fotoeléctricas que poseen. Dentro de la gran variedad de estos, se ha optado por el dióxido de titanio en su fase anatasa, debido a sus características fisicoquímicas y a su abundancia en la naturaleza lo que a su vez lo hace relativamente económico. El reactor no deja de ser una parte fundamental del sistema, ya que a través de este, se llevará a cabo el proceso deseado por lo que es de gran importancia que contenga los puntos básicos para mantener el proceso optimizado como son: la distribución del gas, alcance de la irradiación, tiempo de residencia, mantenimiento de suspensión homogénea y control adecuado de temperatura entre otros.

Convertir el dióxido de carbono en un combustible no es una tarea fácil debido a la estabilidad de esta molécula y el gran aporte energético requerido para iniciar la reacción. El proceso de óxido-reducción a través de fotocatalisis fue seleccionado para nuestra tarea debido a la necesidad del uso de la luz como fuente energética renovable iniciadora del proceso. La superficie del catalizador dióxido de titanio en su fase anatasa fue considerada la más adecuada para este proyecto, ya que posee el ancho de banda adecuado para luz UV que desencadenara el proceso de reducción para conversión del dióxido de carbono y la oxidación como generador de hidrógeno influyente en la promoción de generación de metano. El reactor fotocatalítico de tubo concéntrico desarrollado para este proceso, emplea una lámpara que por su posición dentro del reactor, permite un alcance máximo de la luz irradiada en todo el volumen de reacción.

El diseño y construcción del reactor requiere de ciertas características que beneficien al proceso de reacción, como son la de una distribución adecuada del dióxido de carbono dentro de la solución, que por ser un gas se colocó en el fondo del reactor buscando la

formación de burbujas pequeñas que benefician una absorción máxima en la solución. La solución homogénea trae consigo el beneficio de tener en todo el volumen de reacción al catalizador suspendido aprovechándose al máximo su desempeño. Por otro lado debido a la característica exotérmica de la reacción, se precisa mantener constante la temperatura del medio para evitar una desorción del dióxido de carbono y reacciones no contempladas que pueden generarse por efecto térmico.

La evaluación del funcionamiento del reactor, requiere que sean caracterizadas las entidades físicas y químicas constituyentes del proceso, como son: los gases reactivos, dióxido de carbono e hidrógeno, la superficie de reacción del dióxido de titanio, el alcohol isopropílico, el metano, metanol y la incidencia de los fotones provenientes de la lámpara UV.

Los procesos distinguidos en este proyecto de investigación son la adsorción de dióxido de carbono sobre la superficie del dióxido de titanio, interacción de la radiación con el dióxido de titanio para la generación de portadores de carga y la inducción de la transformación química del dióxido de carbono a metano.

## 2.2. REDUCCIÓN DEL CO<sub>2</sub>

### 2.2.1. Dióxido de carbono y energía.

El emergente campo de combustibles solares se centra en el uso de la radiación de energía solar para la producción de químicos que pueden ser usados como una alternativa de los combustibles fósiles. Un mayor objetivo en este campo es la realización de una “hoja artificial”, un material que convierta la energía de la luz en forma de fotones solares a energía química, usando CO<sub>2</sub> como materia prima para la formación de especies químicas de utilidad. Habilitando esta tecnología permitirá que el CO<sub>2</sub> del gas de efecto invernadero, emitido de la producción energética y las descargas de manufactureras, sean convertidos en productos de valor, generando un beneficio económico y ambiental al mismo tiempo direccionando la seguridad energética y el cambio climático. Una clase de materiales capaces de reducir fotocatalíticamente el CO<sub>2</sub> son los óxidos metálicos deficientes en oxígeno. Las vacancias de oxígeno pueden funcionar como sitios catalíticos activos. Varios grupos han demostrado que la superficie de hidróxidos puede mejorar la afinidad del CO<sub>2</sub> a una superficie fotocatalítica, el cual puede tener un significativo efecto sobre la actividad fotocatalítica y la velocidad de reducción del CO<sub>2</sub>. Es claro que la superficie, las propiedades ópticas y electrónicas de los óxidos metálicos deben trabajar en conjunto para que la reducción fotocatalítica del CO<sub>2</sub> ocurra; el entendimiento de estas relaciones es crítico para el avance hacia una práctica global a escala de tecnologías de combustibles solares [21].

### 2.2.2. Principios básicos de la reducción fotocatalítica del CO<sub>2</sub>

El CO<sub>2</sub> es una molécula lineal compuesta de carbón y es termodinámicamente una de las más estables. La reducción fotocatalítica de CO<sub>2</sub> a combustibles carbonados, demanda adicionar energía para el rompimiento del enlace C=O y formar enlaces C-H, involucra la participación de múltiples electrones, así como sus correspondientes protones. Debido al estado químico más alto (C<sup>4+</sup>) del carbono en el CO<sub>2</sub>, esta molécula solo puede ser reducida con el soporte de agentes reductores. El agua es un candidato preferido de agente reductor, comparado con otros como H<sub>2</sub>, S<sup>2-</sup>, SO<sub>3</sub><sup>2-</sup> y aminas, debido a su abundancia, no toxicidad y efectividad.

La reducción fotocatalítica del CO<sub>2</sub> con agua a combustibles carbonados tales como el CH<sub>4</sub> y el CH<sub>3</sub>OH es una reacción difícil. La entrada de energía incidente de luz, debe superar esta barrera en la reacción. Es esencial entender el mecanismo de activación de absorción del CO<sub>2</sub> para idear un fotocatalizador que sea promotor de su reducción de manera eficiente. Se han construido 5 modelos de absorción del CO<sub>2</sub>, mostrados en la Figura 2.1, el primero es que la molécula de CO<sub>2</sub> es linealmente absorbida sobre la superficie vía el átomo O<sub>a</sub>. El segundo es que la molécula es absorbida vía el átomo de C para generar una especie de carbonato monodentado. En el tercero, una especie de carbonato bidentado es generada a través de la interacción de una molécula de CO<sub>2</sub> con la superficie vía átomo O<sub>a</sub> y C. El cuarto es la generación de un puente geométrico de carbonato con el átomo de C de CO<sub>2</sub> apuntando hacia abajo y dos átomos de O de CO<sub>2</sub> unidos con 2 átomos metálicos para formar un enlace C···O con el átomo de O sobre la superficie. En el quinto una configuración de puente con el átomo de C del CO<sub>2</sub> apuntando hacia

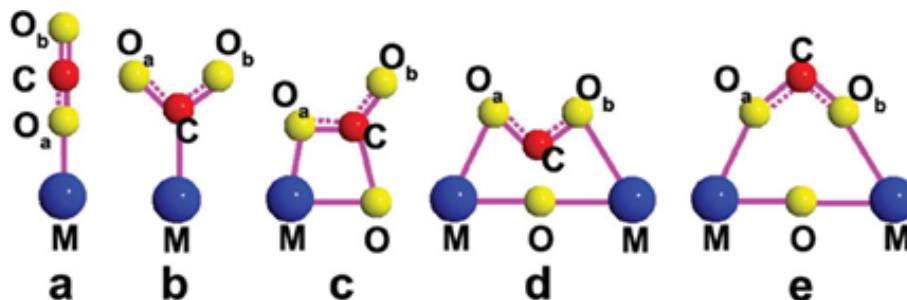


Figura 2.1: Posibles configuraciones del  $\text{CO}_2$  adsorbido sobre la superficie del fotocatalizador [22].

arriba y los 2 átomos de O del  $\text{CO}_2$  unidos con dos átomos metálicos. La presencia de un enlace M-O-M sobre la superficie contribuye a la formación del cuarto o quinto modelo.

La activación del  $\text{CO}_2$  químicamente estable, inicia con reacciones multietapas para la reducción del  $\text{CO}_2$  en la cual probablemente involucra la transferencia de un electrón al  $\text{CO}_2$  para generar especies de  $\text{CO}_2^{\bullet-}$  mediante la transferencia de un electrón del fotocatalizador excitado hacia el orbital molecular desocupado más bajo (LUMO) del  $\text{CO}_2$ . Acompañado con la aceptación de un electrón, la transformación geométrica del  $\text{CO}_2$  de la estructura lineal hacia una forma doblada también ocurre significativamente debido a la repulsión entre los 2 pares de electrones solitarios sobre los átomos de oxígeno y los electrones impares sobre los átomos de carbón. El LUMO del  $\text{CO}_2$  decrece en energía al disminuir de  $180^\circ$  el ángulo del enlace O-C-O. La molécula no lineal de  $\text{CO}_2$  generada sobre la superficie del sólido es más inestable que la molécula lineal, con lo que se demuestra la alta reactividad para la fotoreducción del  $\text{CO}_2$  [22].

### 2.2.3. Reducción del $\text{CO}_2$

La energía libre  $\Delta G^\circ$  y el potencial estándar redox  $E^\circ$ , de la separación multielectrónica del agua y la reducción del  $\text{CO}_2$  se indican en las ecuaciones 1 y 2-6 respectivamente de tabla 2.1. El valor de  $\Delta G^\circ$  de todas las reacciones es altamente positiva, y hace la reducción del  $\text{CO}_2$  un proceso altamente endotérmico, el cual es mucho más difícil que se lleve a cabo a temperatura ambiente. Los valores de  $\Delta G^\circ$  indican que las reacciones de reducción del  $\text{CO}_2$  pueden requerir más energía que la reacción de separación del agua.

Debido a su elevada estabilidad y bajo grado energético, las transformaciones químicas del  $\text{CO}_2$ , son termodinámicamente muy desfavorables. En consecuencia, se requiere de una cantidad elevada de energía para conseguir las transformaciones deseadas. Por lo tanto, la reacción de reducción del  $\text{CO}_2$  es todo un reto. Por esta razón, la reducción del  $\text{CO}_2$  a combustibles carbonados con ayuda de catalizadores, ha sido extensamente estudiado en termoquímica, electroquímica, fotoelectroquímica y fotoquímica [23].

La activación del  $\text{CO}_2$  seguida por su conversión química en componentes orgánicos útiles, puede ser el proceso clave para la reducción de la cantidad de  $\text{CO}_2$  emitido por las actividades humanas. Una de las alternativas prometedoras es la reducción del  $\text{CO}_2$  usando electrones fotogenerados en fotocatalizadores. Los procesos de transferencia electrónica sobre fotocatalizadores tales como el  $\text{TiO}_2$  son un área de investigación primordial de la

Tabla 2.1: Separación multielectrónica del agua y reducción del CO<sub>2</sub> [23].

$\text{H}_2\text{O}_{(l)}$	$\rightarrow$	$\text{H}_{2(g)} + \frac{1}{2}\text{O}_2$	$\Delta G^\circ = 237 \frac{\text{Kj}}{\text{mol}}$	$\Delta E^\circ = 1.23 \text{ V}$	(1)
$\text{CO}_{2(g)}$	$\rightarrow$	$\text{CO}_{(g)} + \frac{1}{2}\text{O}_2$	$\Delta G^\circ = 257 \frac{\text{Kj}}{\text{mol}}$	$\Delta E^\circ = 1.33 \text{ V}$	(2)
$\text{CO}_{2(g)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)}$	$\rightarrow$	$\text{HCOOH}_{(l)} + \frac{1}{2}\text{O}_{2(g)}$	$\Delta G^\circ = 286 \frac{\text{Kj}}{\text{mol}}$	$\Delta E^\circ = 1.48 \text{ V}$	(3)
$\text{CO}_{2(g)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)}$	$\rightarrow$	$\text{HCHO}_{(l)} + \text{O}_{2(g)}$	$\Delta G^\circ = 522 \frac{\text{Kj}}{\text{mol}}$	$\Delta E^\circ = 1.35 \text{ V}$	(4)
$\text{CO}_{2(g)} + 2\text{H}_2\text{O}_{(l)}$	$\rightarrow$	$\text{CH}_3\text{OH}_{(l)} + \frac{3}{2}\text{O}_{2(g)}$	$\Delta G^\circ = 703 \frac{\text{Kj}}{\text{mol}}$	$\Delta E^\circ = 1.21 \text{ V}$	(5)
$\text{CO}_{2(g)} + 2\text{H}_2\text{O}_{(l)}$	$\rightarrow$	$\text{CH}_4 + 2\text{O}_{2(g)}$	$\Delta G^\circ = 818 \frac{\text{Kj}}{\text{mol}}$	$\Delta E^\circ = 1.06 \text{ V}$	(6)

fotoreducción del CO<sub>2</sub>. Desde el descubrimiento de la fotoactividad del TiO<sub>2</sub>, considerables progresos en el entendimiento de varios procesos físicos y químicos sobre la superficie del TiO<sub>2</sub> han sido elaborados. La fotoreducción del CO<sub>2</sub> es un proceso multietapas que involucra la activación del CO<sub>2</sub> y la disociación del enlace OC-O. El paso inicial clave es la activación del CO<sub>2</sub> a través de la transferencia de electrones fotogenerados en el fotocatalizador [24].

## 2.3. SEMICONDUCTORES

### 2.3.1. Teoría de bandas

Si el núcleo de un átomo fuera el sol en nuestro sistema solar, los electrones alrededor del núcleo serían los planetas que orbitan. La ruta que un electrón sigue se refiere a la órbita. Hay un límite en el número de electrones que pueden ocupar una órbita. Los electrones más alejados o de la parte exterior de la órbita se refieren a los electrones de valencia. Los electrones de valencia son los responsables de la unión de los átomos. Cuando hay pocos átomos, las energías de los electrones en la órbita están dispersadas. Sin embargo, cuando el número de átomos unidos se incrementa, los valores llegan a ser continuos dentro de un cierto rango, en lugar de estar dispersados. El rango se refiere a una “banda energética”. El área entre dos bandas energéticas donde no hay energía electrónica, se refiere a la “banda prohibida”.

Entre bandas llenas de electrones, la que tiene el nivel de energía más alto (la órbita electrónica más alejada del núcleo) se refiere a la “banda de valencia”, y la banda exterior de esta se refiere a la “banda de conducción”. El ancho de energía de la banda prohibida entre la banda de valencia y la banda de conducción se refiere al “ancho de banda”.

El ancho de banda es como una pared que los electrones deben brincar para poder estar libres. La cantidad de energía requerida para brincar la pared se refiere a la “energía de ancho de banda”. Únicamente los electrones que brincan la pared y entran a la banda de conducción (la cual es referida como “electrones de conducción”) pueden moverse alrededor libremente. En el caso del silicio, la energía de ancho de banda es aproximadamente 1.1 eV, la cual es equivalente a aproximadamente 1100 nm cuando se convierte a la longitud de onda de la luz. Cuando el  $\text{TiO}_2$  en su fase rutilo y anatasa, son irradiados con luz de 413 nm o menos y 388 nm o menos respectivamente, los electrones de la banda de valencia se mueven hacia la banda de conducción. Al mismo tiempo se forman tantos huecos positivos como el número de electrones que han brincado a la banda de conducción [25].

El ancho de banda de algunos de los semiconductores más comunes se puede observar en la Figura 2.2. Aunque algunos de estos semiconductores fotocatalíticos como la hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) son de bajo costo y poseen un ancho de banda energético adecuado para la absorción de luz visible, tienen algunas limitaciones [26].

### 2.3.2. Recombinación e-h

Cuando los experimentos se realizan en atmosferas de argón en la ausencia de cualquier químico atrapador de huecos y electrones, el decaimiento de la absorción transitoria en  $\text{TiO}_2$  dopado y no dopado es atribuido a la recombinación electrón-hueco [27]. La generación del par electrón-hueco ( $e^- - h^+$ ) y el proceso reversible se muestran en las ecuaciones 1.1 y 1.2, respectivamente, donde  $h\nu$  es la energía del fotón,  $e^-$  representa el electrón en la banda de conducción y  $h^+$  representa el hueco en la banda de valencia. El tiempo de vida del par excitado electrón-hueco es de pocos nanosegundos, pero suficiente para promover las reacciones redox. La excitación inicial y la transferencia electrónica hacen posible las reacciones químicas en los procesos fotocatalíticos. La Figura 2.3, ilustra la excitación de un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción iniciado

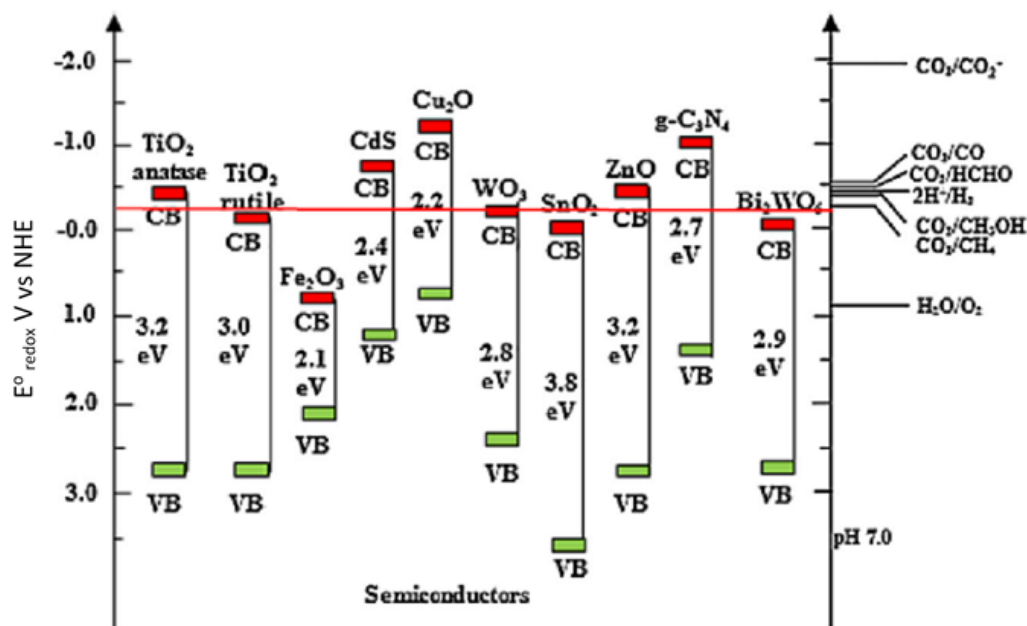


Figura 2.2: Ancho de banda de semiconductores mas comunes [26].

por la absorción de luz con energía igual o mayor a la banda prohibida del semiconductor. El electrón se separa y el hueco puede seguir una o varias rutas. La migración de los electrones y huecos a la superficie del semiconductor es seguida por la transferencia de electrones fotoinducidos a las moléculas adsorbedoras o al solvente. Los procesos de transferencia electrónica son más efectivos si se llevan a cabo en la superficie. En la superficie, el semiconductor puede donar electrones a los aceptores (ruta A). A su vez los huecos pueden migrar a la superficie donde pueden combinarse con los electrones de las especies donadoras (ruta B). La velocidad de transferencia de carga depende de la posición del ancho de banda, de la banda prohibida y del potencial redox de la especie adsorbedora respectivamente. La recombinación electrón-hueco reduce la transferencia de estos a la superficie para reaccionar con las moléculas adsorbedoras. La recombinación puede ocurrir en el volumen de la partícula del semiconductor ruta (C) o sobre la superficie (ruta D).

Las características óptimas requeridas por el fotocatalizador son: (1) El potencial redox de los huecos generados en la banda de valencia deben ser suficientemente positivo para que los huecos actúen como aceptores. (2) El potencial redox de los electrones fotogenerados en la banda de conducción debe ser suficientemente negativo para que el electrón actúe como donador. (3) El material no debe ser corroído o producir productos tóxicos. (4) El material debe ser comercial y económicamente disponible [28].

### 2.3.3. Dopaje

La absorción del fotón de semiconductores depende grandemente de su energía de banda prohibida. La mitad de la energía solar es atribuida a la longitud de onda cercana al infrarojo. Únicamente el 4% de alta energía de luz UV del espectro total puede ser absorbida por el ancho de la banda prohibida de semiconductores como ZnO, TiO<sub>2</sub> y WO<sub>3</sub>. La tasa de absorción de la región de luz visible será de 27% si la banda prohibida es reducida

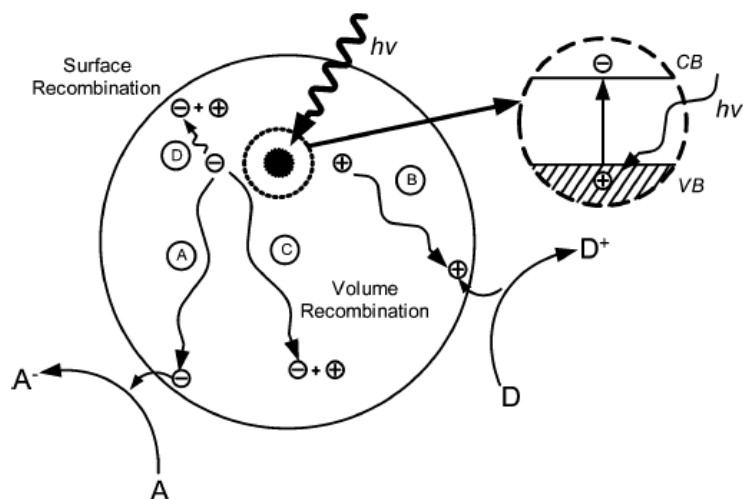


Figura 2.3: Recombinación del par electrón-hueco [28].

a 2.2 eV, tal como en el  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y  $\text{Cu}_2\text{O}$ . La banda prohibida ideal para la división del agua es 2.2 eV para generar  $\text{H}_2$  y  $\text{O}_2$ . El Si como el mejor medio fotovoltaico puede absorber 80.2% del total de energía solar para generar fotoelectricidad debido a su reducida banda prohibida 1.1 eV, en la región cercana a infrarrojo. Una de las tareas más urgentes para fotocatalisis es encontrar o modificar el fotocatalizador con adecuada banda prohibida de semiconducción para maximizar la absorción de la energía solar en semiconductores estables, tales como  $\text{TiO}_2$  y  $\text{WO}_3$ . El efecto del dopado es uno de los métodos más comunes para regular la energía de banda prohibida de los semiconductores [29].

El  $\text{TiO}_2$ , principalmente en la fase anatasa, ha sido empleado para la degradación de varios contaminantes ambientales bajo luz UV. Varios intentos se han realizado para mejorar el desempeño del  $\text{TiO}_2$  como un fotocatalizador con iluminación UV y extender su capacidad de absorción y conversión a la porción visible del espectro solar. Hay varios reportes de cambios en la absorción óptica a la región visible de  $\lambda > 500$  nm mediante el dopado con nitrógeno dentro de la red del  $\text{TiO}_2$ . Los efectos del dopado con iones metálicos sobre la reactividad del  $\text{TiO}_2$ , han sido extensamente estudiados. La sustitución de los iones metálicos en cristales de  $\text{TiO}_2$  es probable que no ocurra vía métodos de co-precipitación. Los procesos de hidróxidos metálicos mezclados son efectivos para el dopado del  $\text{TiO}_2$ , pero el calentamiento en períodos prolongados a temperaturas altas puede separar al ion metálico dopante de su respectivo óxido metálico y en muchos casos segregarse sobre la superficie. Por lo tanto el método de preparación de dopado de  $\text{TiO}_2$  con metal (de fórmula general  $\text{Ti}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$  donde  $\text{M} = \text{Zr}, \text{Co}, \text{Mo}$ ) en la fase anatasa es crítico para asegurar el efecto del ion metálico dopante hacia el fotocatalizador.

Las reacciones en estado sólido mediante la pulverización es una técnica de dopado nueva y tiene la ventaja de incorporar los iones metálicos, control de estequiometría, retención de estructuras cristalinas y dopado de cantidades deseadas de iones metálicos de transición [30].



### 2.3.4. Dióxido de titanio

El dióxido de titanio como fotocatalizador, es ampliamente usado en una variedad de aplicaciones y productos en los campos ambientales y energéticos, incluyendo superficies auto limpiables, sistemas de purificación de agua y aire, y conversiones fotoelectroquímicas. El desarrollo de nuevos materiales, aun es altamente requerido para mejorar el desempeño respecto a las propiedades fotocatalíticas. Las estructuras nano y microsferas, son los materiales más estudiados y usados referente al  $\text{TiO}_2$  [31].

Generalmente las diferentes propiedades fisicoquímicas de los materiales pueden ser un poco diferentes debido a varias fases de su estructura. La fase de la estructura del  $\text{TiO}_2$ , es uno de los factores importantes que determinan su desempeño fotocatalítico. El  $\text{TiO}_2$  tiene principalmente 4 formas naturales que incluyen anatasa, rutilo, brookita y  $\text{TiO}_2$  (B). Los parámetros estructurales de esas formas están enlistados en la Figura 2.4.

Los cuatro tipos de  $\text{TiO}_2$  consisten en octaedros  $\text{TiO}_6$ , pero difieren en la distorsión del octaedro unitario y comparten límites y esquinas de diferente manera (Figura 2.5).

crystal form	crystal system	space group	unit cell parameters			
			a/nm	b/nm	c/nm	$\beta$ /deg
anatase	tetragonal	$I4_1/amd$	0.379		0.951	
rutile	tetragonal	$P4_2/mnm$	0.459		0.296	
brookite	orthorhombic	$Pbca$	0.918	0.545	0.515	
$\text{TiO}_2$ (B)	monoclinic	$C2/m$	1.216	0.374	0.651	107.3

Figura 2.4: Cuatro polimorfos principales del  $\text{TiO}_2$  y parámetros estructurales [32].

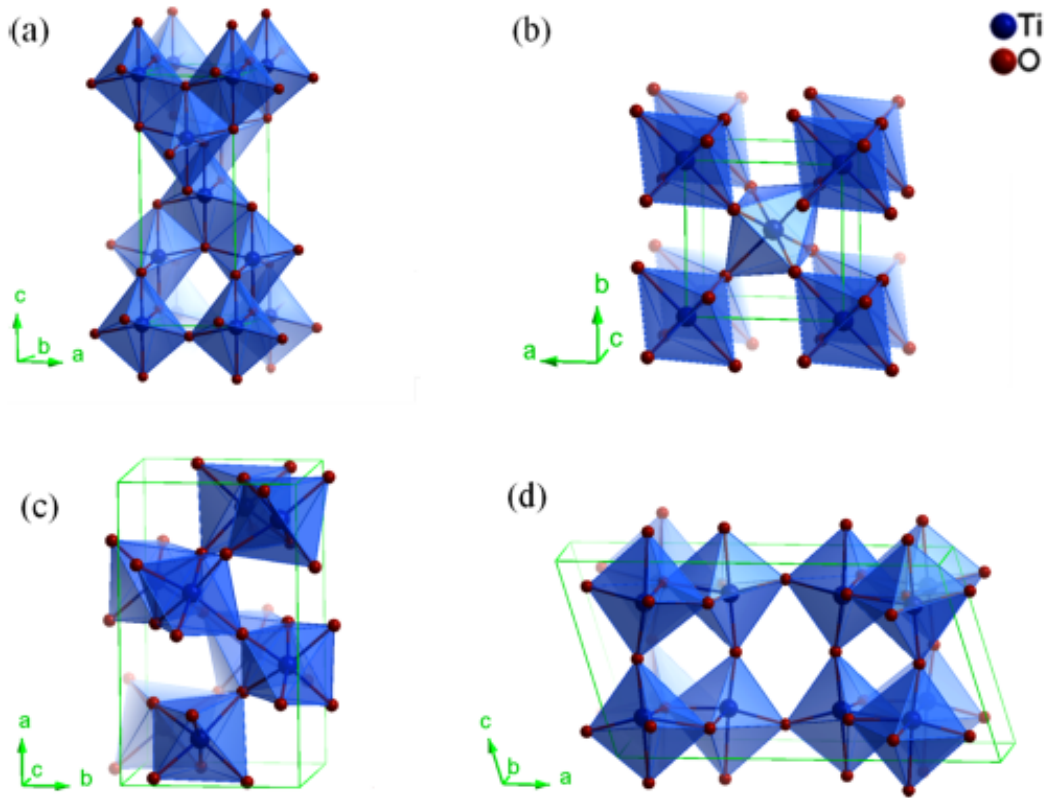


Figura 2.5: Estructura cristalina del  $\text{TiO}_2$  en diferentes fases. (a) anatasa, (b) rutilo, (c) brokita y (d)  $\text{TiO}_2\text{B}$  [32]

Para la fase anatasa, los octaedros se van disponiendo en cadenas zig-zag a lo largo del plano (221), compartiendo cuatro límites; en el rutilo, los octaedros comparten solamente dos bordes y se conectan cadenas lineales paralelas al plano (001); en brokita ambas esquinas y bordes están conectados.  $\text{TiO}_2$  (B) es principalmente derivado de titanatos laminados. La estructura del  $\text{TiO}_2$  (B) es similar a laminas precursoras, la cual está compuesta de hojas laminadas con ambos bordes y esquinas compartidas del octaedro  $\text{TiO}_6$ . Esas diferencias en la estructura de la red, causa diferencias en la densidad de masa y estructura de banda electrónica en diferentes formas de fase del  $\text{TiO}_2$ . Termodinámicamente el rutilo es la fase más estable, mientras que anatasa, rutilo y  $\text{TiO}_2$  (B) son metaestables. El rutilo puede ser normalmente obtenido después de recocer las otras tres polimorfias a temperaturas elevadas.

Los sitios de defectos en las partículas de anatasa, se consideran que juegan un papel muy importante en los procesos de transformación de fase. Si los sitios de defecto son bloqueados por algunos aditivos, la transformación de fase puede reducir su eficiencia. Actualmente varias trabajos de investigación se han llevado a cabo con el semiconductor  $\text{TiO}_2$ , para producir  $\text{H}_2$  de la división del agua, reformado de biomasa, mejoramiento de residuos industriales, y para la producción de combustibles vía fotoreducción del  $\text{CO}_2$  [32].

### 2.3.5. Propiedades fotocatalíticas del $\text{TiO}_2$

El dióxido de titanio tiene una banda prohibida amplia que excede 3.0 eV. El  $\text{TiO}_2$  es por mucho el semiconductor más común en fotocatalisis. Los primeros estudios realizados por Fujishima, Honda y col., demostraron su aplicación a la descomposición del agua y la reducción del  $\text{CO}_2$  con irradiación de luz UV. Junto con sus aplicaciones como fotoanodo en inorgánica y celdas solares híbridas, además como dispositivos en foto y electroquímica, el  $\text{TiO}_2$  ha sido de mucho interés en términos de estudios por su red cristalina, superficie, transporte de cargas y otras relevantes propiedades. La preponderancia de elegir el  $\text{TiO}_2$  como semiconductor, se atribuye a varias razones, es barato, no tóxico, resistente a la corrosión y abundante en la naturaleza. Su estructura de banda permite que ocurra la reducción y oxidación del agua al mismo tiempo. Para esto, el borde de la banda de conducción, está localizada a -0.16 V sobre NHE a pH 0, de esta manera, la reducción de los protones es posible ( $E_{NHE}(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0 \text{ V}$  a pH 0). La posición inferior de la banda de valencia, significa que la oxidación del agua ( $E_{NHE}(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1.23$  a pH 0), también es termodinámicamente favorable [33].

### 2.3.6. Reducción y oxidación del agua

Una de las formas para checar la reactividad de un fotocatalizador es verificando la propiedad de producción de oxígeno e hidrógeno para que se lleve a cabo la reacción en presencia de un agente reductor y oxidante. Estos sistemas llamados frecuentemente de *sacrificio* indicando que el agente reductor y oxidante (donador D y aceptor A de electrones) son reactivos de sacrificio, los cuales son consumidos durante la reacción.

**Reducción del agua.** Un gran número de semiconductores, incluyendo polímeros orgánicos, tienen la posición del ancho de banda de conducción, suficientemente negativa para reducir el agua a hidrógeno. Para observar la evolución del hidrógeno, la banda de valencia tiene que coincidir con el potencial de reducción del agente reductor (Red). Una rápida e irreversible reacción secundaria del producto de oxidación primario del agente reductor inhibe la recombinación electrónica mejorando la actividad fotocatalítica. Típicamente los agentes de reducción son alcoholes, alquil aminas, sulfuros y sulfitos, ácido fórmico y EDTA. Uno de los sistemas mas simples activos a la luz visible es sulfuro de cadmio platinizado en presencia de sulfito de sodio.

**Oxidación del agua.** Muchos semiconductores son adecuados para la formación de oxígeno desde el punto de vista termodinámico. En la discusión de la reducción del agua, el origen del oxígeno no esta muy claro, especialmente en casos donde cantidades de micromoles y milimoles son producidas. El mecanismo de la formación de oxígeno depende fuertemente de la naturaleza del agente oxidante, considerando que puede estar fuertemente involucrado [69].

## 2.4. INTRODUCCIÓN A LA FOTOCATÁLISIS

### 2.4.1. Procesos de oxidación avanzada

Actualmente se tiene la necesidad de trabajar en nuevas tecnologías, que apunten al manejo adecuado y completo de los residuos; por lo tanto se ve a la fotocatálisis como una alternativa que comprende versatilidad, economía y buenos resultados frente a los manejos de desechos, principalmente en solución.

Las aguas contaminadas por las ciudades pueden ser tratadas por métodos como son los biológicos, adsorción de carbón activado, o por tratamientos de oxidación con permanganato, térmica, cloración, ozonización, entre otros. Muchas veces estos procedimientos no logran alcanzar los requerimientos para el uso después del tratamiento, debido a estas razones se están utilizando cada vez más los procesos de oxidación avanzada POA's, estos métodos se pueden utilizar para la remoción de agentes contaminantes de aguas especiales sobre todo a pequeña y mediana escala, pero también se pueden utilizar para descontaminación del aire, el suelo, la descontaminación por desactivación de bacterias y virus. Los POA's se basan principalmente en procesos capaces de producir cambios drásticos en la estructura química de los contaminantes. Los POA's son aquellos que involucran la generación y usos de especiales transitorios poderosos, como el radical hidroxilo ( $\text{HO}\bullet$ ), el cual se puede generar por medios fotoquímicos, y posee una gran capacidad para oxidar materia orgánica.

Existen dos derivaciones principales: 1. Procesos no fotoquímicos: en los cuales se encuentra la ozonización en medio alcalino, ozonización con peróxido de hidrógeno, procesos fenton ( $\text{Fe}^+ / \text{H}_2\text{O}_2$ ), oxidación electroquímica, radiólisis gamma y tratamiento con haces de electrones, plasma no térmico y ultrasonido. 2. Procesos fotoquímicos: aquí se encuentran relacionados aquellos métodos que usan de una manera u otra la luz, como son oxidación de aguas sub y supercrítica, procesos fotoquímicos, fotólisis del agua en el ultravioleta al vacío (UVV), UV con peróxido de hidrógeno, UV con ozono, procesos fotofenton y la fotocatálisis heterogénea.

Una de las ventajas de los POA's es que cambian químicamente el contaminante, no solo es un cambio de fase como en otros métodos, además de esto, se logra una destrucción completa del mismo, proceso llamado mineralización.

Otra cualidad que los hace muy especiales, es la baja concentración en la cual pueden ser funcionales, llegando a generar remoción de ppb, no generando productos secundarios o presentándose en muy baja cantidad; mejoran además las propiedades organolépticas del agua y consumen muchísima menos energía que tratamientos alternativos como la incineración, y por último y muy importante, elimina los efectos sobre la salud de desinfectantes y oxidantes como el cloro y el permanganato de potasio.

Este proceso es muy eficiente gracias a la utilización del radical hidroxilo ( $\text{HO}\bullet$ ), el cual puede atacar casi cualquier molécula orgánica, debido a que reacciona  $10^6$ - $10^{12}$  veces más rápido que oxidantes alternativos como el  $\text{O}_3$ .

El potencial de oxidación del radical hidroxilo es de 2.80 V, el cual es el segundo mejor potencial por debajo del flúor y, por otro lado, este radical tiene una gran diferencia con respecto a la velocidad de reacción con distintos compuestos, comprendiendo valores de  $10^6$  a  $10^{11}$  y para el ozono que es uno de los más utilizados los valores oscilan entre  $10^{-2}$  a  $10^3$ , como se muestran en Tablas 2.2 y 2.3 [34].

Tabla 2.2: Constantes de velocidad ( $k$  en  $L mol^{-1} s^{-1}$ ) del radical hidroxilo en comparación con el ozono para algunos compuestos orgánicos [34].

COMPUESTO	HO <sup>°</sup>	O <sub>3</sub>
Alquenos clorados	10 <sup>9</sup> -10 <sup>10</sup>	10 <sup>4</sup> -10 <sup>3</sup>
Fenoles	10 <sup>9</sup> -10 <sup>11</sup>	10 <sup>3</sup>
Aromáticos	10 <sup>8</sup> -10 <sup>10</sup>	1-10 <sup>2</sup>
Cetonas	10 <sup>9</sup> -10 <sup>10</sup>	1
Alcoholes	10 <sup>8</sup> -10 <sup>9</sup>	10 <sup>-2</sup> -1
Alcanos	10 <sup>6</sup> -10 <sup>9</sup>	10 <sup>-2</sup>

Tabla 2.3: Potenciales de oxidación de diferentes especies [34].

Especies de oxidación	Energía de oxidación (V)
Fluoruro	3.03
Radical hidroxilo	2.80
Oxígeno atómico	2.42
Ozono	2.07
Peróxido de hidrógeno	1.77
Permanganato	1.67
Ácido hipobromoso	1.59
Dióxido de cloro	1.50
Ácido hipocloroso	1.49
Ácido hipoiodoso	1.45
Cloro	1.36
Bromo	1.09

## 2.4.2. Fundamentos de fotocatalisis

En el intento de clasificar la fotocatalisis, se pueden distinguir 2 grupos: síntesis fotocatalítica y degradación fotocatalítica. Esta clasificación es realizada por hecho de que las reacciones fotocatalíticas puedan ser direccionadas o forzadas hacia la formación de nuevas sustancias o por la descomposición de los materiales reactantes. La degradación termo fotocatalítica, abarca la fotodivisión del agua, fotodesinfección y fotodetoxicación de materiales inorgánicos donde sea que la síntesis fotocatalítica cubra la reducción fotocatalítica de CO<sub>2</sub> a componentes orgánicos, síntesis orgánica y fijación fotocatalítica. Generalmente las reacciones primarias que hacen tomar la ruta en las reacciones fotocatalíticas dependen de la naturaleza química del sustrato y de las condiciones de reacción. Básicamente en el propósito de una síntesis fotocatalítica efectiva, las oxidaciones son llevadas a cabo en presencia de hidrataciones parciales o solventes. La gran mayoría de reacciones fotocatalíticas que toman lugar sobre la superficie del semiconductor fotocatalítico son caracterizadas por un  $\Delta G^\circ$  positivo lo cual significa que no son termodinámicamente favorables. De hecho la conversión de varios grupos funcionales, han sido exitosamente estudiados mediante este enfoque desde 1980 y frecuentemente es asociado con alta selectividad.

Las transformaciones de fases acuosas de sustratos eventualmente resultan en la descomposición total del material orgánico, por lo tanto, beneficia a las aplicaciones de remediación del medio ambiente. Este tipo de fotocatalisis es caracterizada por un  $\Delta G^\circ$  negativo.

En ambos, degradación y síntesis fotocatalítica, invariablemente se requiere de oxígeno para la oxidación. Sin embargo la síntesis fotocatalítica mediante los procesos de reducción se puede proceder en ausencia de oxígeno. Los enfoques oxidativos y reductivos para la oxidación orgánica ofrecen información útil del mecanismo. En las fases acuosas de transformaciones oxidativas, la mayoría de los mediadores son especies oxidantes generadas in-situ, haciendo más eficaz los huecos y radicales hidroxilos generados [35].

### 2.4.3. Fotocatálisis Heterogénea

La fotocatalisis heterogénea es una disciplina la cual incluye una gran variedad de reacciones: oxidación parcial o total, deshidrogenación, transferencia de hidrógeno, intercambio de isótopos entre oxígeno -18 y deuterio, deposiciones metálicas, detoxificación de agua, remoción de contaminantes gaseosos, acción bactericida, etc. El último punto es considerado como una novedad en Tecnologías Avanzadas de Oxidación (TAO) para tratamiento de purificación de aire y agua. La fotocatalisis heterogénea puede llevarse a cabo en varios medios: fase gaseosa, fase líquida orgánica o solución acuosa. Como para la catálisis heterogénea clásica, en general el proceso puede ser descompuesto en cinco pasos independientes:

1. Transferencia de los reactantes en la fase fluida a la superficie
2. Adsorción de al menos uno de los reactantes
3. Reacción en la fase adsorbida
4. Desorción de los productos
5. Remoción de los productos de la región de interface

La única diferencia con la catálisis convencional es el modo de activación del catalizador en el cual la activación térmica es reemplazada por la activación mediante un fotón. El modo de activación no está referido a los pasos 1, 2, 4 y 5, aunque existe la fotoadsorción y fotodesorción de algunos reactantes principalmente oxígeno. El paso 3 contiene todos los procesos fotoelectrónicos que pueden ser descompuestos como sigue:

Paso 3: Reacción en la fase adsorbida

3.1 Adsorción de los fotones por el sólido y no por los reactantes. No hay fotoquímica en la fase adsorbida.

3.2 Creación del par electrón-hueco el cual se disocia en los fotoelectrones y foto-huecos positivos (vacancias de electrones)

3.3 Reacción de transferencia de electrones tal como ionosorción (casos de  $O_2$ ,  $NO$ ), neutralización de cargas, formación de radicales, superficies de reacción.

Cuando los semiconductores óxidos como  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$  o sulfuros como  $\text{ZnS}$ ,  $\text{CdS}$ , son iluminados con fotones cuya energía es equivalente o mayor a su energía de banda prohibida  $E_g$  ( $h\nu > E_g$ ), hay absorción de esos fotones y formación de pares electron-hueco, los cuales se disocian libremente en foto electrones en la banda de conducción y foto huecos en la banda de valencia, Figura 2.6.

Simultáneamente, en presencia de una fase fluida (gas o líquido), una adsorción espontánea ocurre y de acuerdo al potencial redox (o nivel de energía) de cada adsorbato, un electrón procede a transferirse hacia el aceptor de moléculas, mientras un fotohueco es transferido hacia una molécula donadora (actualmente el hueco transferido corresponde a la cesión de un electrón por el donador al sólido).

Cada ion formado subsecuentemente reacciona para formar los productos intermedios y finales. Como una consecuencia de las reacciones de ecuaciones 1.1, 2.1 y 2.2, la excitación fotónica del catalizador aparece como el paso inicial de la activación del sistema catalítico entero. De allí el fotón eficiente tiene que ser considerada como un reactante y el flujo de fotones como una fase fluida especial, la “fase electromagnética”. La energía del fotón se adapta a la absorción del catalizador, no a la de los reactantes. La activación del proceso va tras la excitación del sólido y no a través de los reactantes [36].



#### 2.4.4. Parámetros que influyen la fotocatalisis

**Temperatura de reacción.** Se sabe que la velocidad de la reacción fotocatalítica se incrementa progresivamente al incrementar la temperatura aunque un incremento en la velocidad de difusión y la frecuencia de colisión, eleva la energía de activación. El efecto de la temperatura de la reacción para la fotoreducción del  $\text{CO}_2$  ha sido estudiado por varios investigadores. Anpo y col. [73], estudiaron el proceso fotocatalítico del  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$  encontrando que el rendimiento de los productos de reacción como  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$  y  $\text{CO}$

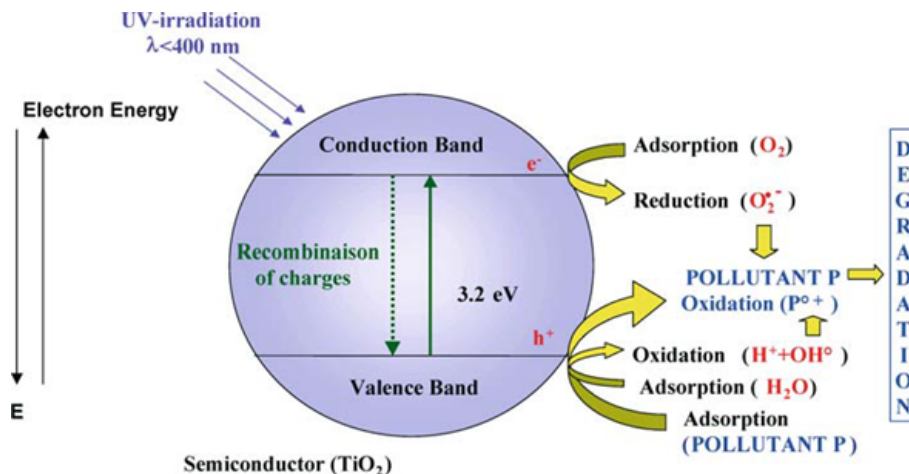


Figura 2.6: Diagrama de banda energética de una partícula esférica de titanio [36].

fueron mayores a 323 K que a 275 K con iluminación UV.

Resultados similares fueron reportados por Slamet y col [74] y Zhang y col. [75]. Slamet y col estudiaron la dependencia de la temperatura de la fotoreducción del  $\text{CO}_2$  en los rangos de 43 a 100 °C. Descubrieron que el rendimiento del metanol después de 6 hr de irradiación fue mayor a 100 °C que a 43 °C. A bajas temperaturas la superficie es cubierta con productos y no son fácilmente desorbidos.

**Relación molar  $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$ .** De la ecuación química que representa la reducción de  $\text{CO}_2$  a  $\text{CH}_4$ , tabla 2.1 se obtiene que la cantidad de agua requerida debe ser el doble de la cantidad de  $\text{CO}_2$  para poder completar totalmente el proceso de reducción. Si no hay suficiente agua en el sistema fotocatalítico, disminuirá la reacción de reducción, observándose un bajo rendimiento de los productos formados. La relación molar de  $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$  juega un extremo papel importante en el sistema de fotoconversión del  $\text{CO}_2$ . La cantidad de humedad en el gas  $\text{CO}_2$  fluyendo a través del catalizador es estimada sobre la temperatura del agua en el frasco. Es notorio que cuando el  $\text{TiO}_2$  llega a ser irradiado, la superficie llega a ser altamente hidrofílica y mediante las moléculas de agua cubre la mayor superficie de  $\text{TiO}_2$ . Con un alto contenido de agua, el  $\text{H}_2\text{O}$  fisisorbido sobre la superficie del fotocatalizador, permite la abundancia de grupos  $-\text{OH}$  que se posicionan en la superficie de anatasa, promoviendo la formación de radicales ( $\bullet\text{OH}$ ) y de iones hidrógeno ( $\text{H}^+$ ). Evidentemente el rendimiento de  $\text{CH}_4$  es cercano a cero si no hay una cantidad suficiente de agua.

**Dopado con metales.** Existe una cantidad óptima de cada metal para dopar el  $\text{TiO}_2$ . Para el cobre es de 3% en peso con el cual se incrementa 3.3 veces más el rendimiento de metanol. Para el dopado con plata, el contenido con el cual se consigue el máximo rendimiento es de 7%, ya que se logra un decremento en la recombinación del par electrón-hueco.

**Tamaño de partícula del fotocatalizador.** Las partículas más pequeñas producen una área superficial mayor por unidad de volumen de fotocatalizador el cual puede mejorar el desempeño fotocatalítico. Cuando el tamaño de la partícula es reducido, la probabilidad de la recombinación electrón-hueco, decrece porque la distancia para los electrones y huecos fotoexcitados para viajar a la superficie de los sitios de reacción llega a ser más corta. Como un resultado el tiempo de vida de los electrones y huecos foto generados son notoriamente mejorados permitiendo el incremento del rendimiento de los productos de reacción. Koci y col (2009) [49] reportó que los rendimientos altos de metano y metanol fueron obtenidos sobre partículas de  $\text{TiO}_2$  cuando el tamaño de la partícula fue gradualmente reducido a 14 nm.

Sin embargo, las partículas ultrafinas pueden dar un resultado contrario debido a que la aglomeración de estas reduce la disponibilidad de superficie de sitios activos.

**Tiempo de iluminación.** La velocidad de producción de  $\text{CO}$  y  $\text{CH}_4$ , se incrementa con el tiempo de irradiación al máximo en 4 h. Después de 4 h la velocidad de producción no se mantiene constante y el rendimiento de los productos baja gradualmente. La declinación en la velocidad puede atribuirse a la desactivación del fotocatalizador resultado de la saturación de los sitios de absorción con productos intermedios o la recombinación de



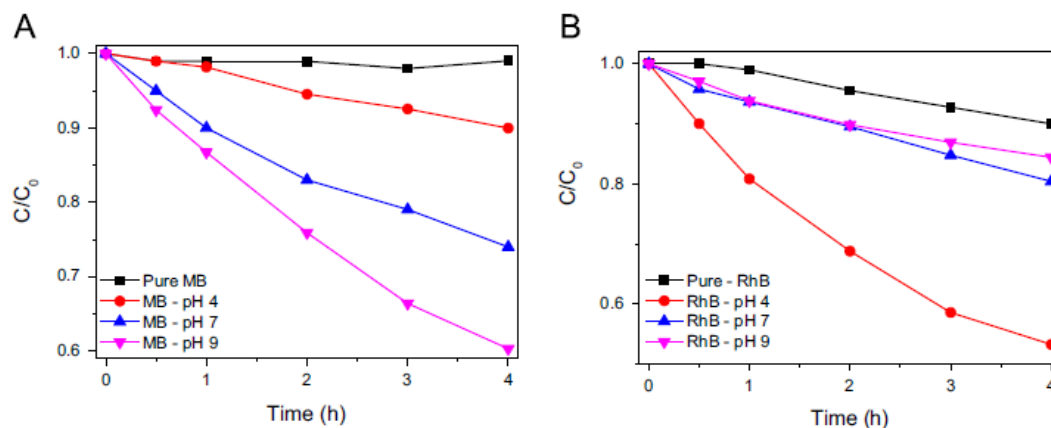


Figura 2.7: Efecto del pH en la degradación de los colorantes azul de metileno y rodamina B [54].

protones y los radicales con los productos depositados sobre la superficie del fotocatalizador. Algunas investigaciones han concluido mantenimiento de velocidad de reacción por más de 10 h. Tseng y col. [76], demostró un rendimiento elevado de  $250 \mu\text{mol/g-catalizador}$  con 20 h de iluminación con UV.

**Intensidad de fuente de luz.** De acuerdo a Tan y col. [77], examinaron la emisión total de energía de lámparas UVC (4.8 W) y UVA (3.0W), obteniendo rendimientos más elevados con lámparas UVC que con UVA debido a la mayor energía fotónica. A una elevada intensidad de luz incidente, el exceso de fotones contribuye a la generación de más especies reactivas y con mayor facilidad para degradar el  $\text{CO}_2$  a combustibles valiables. Wu y col. [78] reportaron que la actividad fotocatalítica podría ser directamente proporcional a la intensidad de la luz. Utilizando una alta intensidad de luz, el incremento de la fotoactividad en el  $\text{CO}_2$  notablemente depende de la capacidad de absorción del semiconductor. Sobre todo, si ambos la emisión de energía por la luz y la capacidad de absorción por el fotocatalizador son elevados, el rendimiento de los productos será notoriamente mejorado [37].

**pH del medio de reacción.** La carga neta (neutral, catiónica ó aniónica) de un contaminante orgánico y la superficie de un fotocatalizador pueden influenciar en el proceso de fotodegradación debido a las diferentes interacciones generadas entre la molécula orgánica y el fotocatalizador provocadas por las condiciones experimentales como el pH. La degradación de los colorantes azul de metileno y rodamina B, mediante titanato de estroncio como fotocatalizador, fué influenciada por la variación del pH a 4, 7 y 9 del medio acuoso. El fotocatalizador fue activado para cada colorante a un pH correspondiente como se observa en la Figura 2.7 [54].

Los resultados experimentales, demuestran que el pH es un parámetro que influye en la velocidad de degradación. La baja velocidad de reacción a pH ácido, podría deberse a la deficiencia en la adsorción de la superficie, el cual es un paso básico en la fotocatalisis. Cuando el pH de la solución está por debajo de 6.25, la superficie está cargada positivamente; por otro lado cuando el pH de la solución esta por arriba de 6.25, la superficie tiene carga negativa.

En la Figura 2.8 se observa la variación de la absorbancia de UV a 300 nm como función

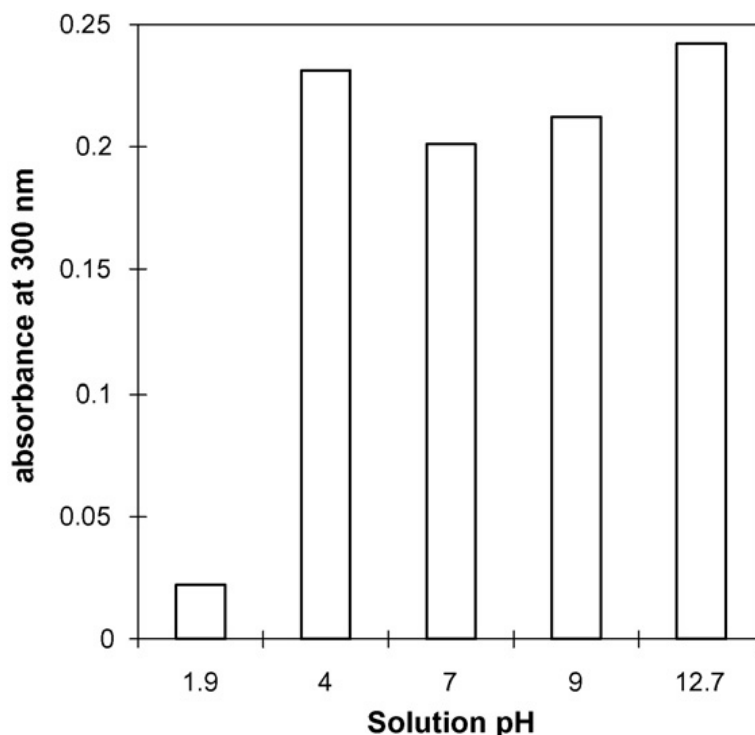


Figura 2.8: Absorbancia de UV a 300 nm de solución de 2-cloroanilina en función del pH del medio [55].

de la variación del pH del medio de reacción [55].

La decoloración del anaranjado II (0.05 mM) bajo irradiación UV en presencia de peróxido de hidrógeno, se observa en la Figura 2.9. La adsorción del colorante hasta 30 % es claramente observado a pH 3.0. Este efecto no se observa a pH 4.3 y 5.6. A valores más ácidos de pH (3.0) la interacción entre el anaranjado II aniónico y la forma positiva del titanio  $\text{TiOH}_2^+$ , es más fuerte que a pH 5.6 debido a la densidad elevada de cargas ácidas positivas [56].

#### 2.4.5. Procesos REDOX

El  $\text{TiO}_2$  es un material semiconductor que durante la iluminación actúa como un agente oxidante fuerte, bajando la energía de activación para la descomposición de componentes orgánicos e inorgánicos. La iluminación de la superficie de  $\text{TiO}_2$  induce a la separación de 2 tipos de cargas: (a) un electrón ( $e^-$ ) y (2) un hueco ( $h^+$ ). Para producir las dos cargas, debe ser suministrada suficiente energía mediante un fotón para promover un electrón ( $e^-$ ) de la banda de valencia a la banda de conducción, dejando un hueco ( $h^+$ ) detrás en la banda de valencia. La recombinación de los huecos y electrones es relativamente lenta comparada a conductores eléctricos. Ecuación 1.1.

La energía requerida que tiene que ser abastecida por los fotones para la promoción de los electrones depende del ancho de banda de cada material. El ancho de banda es la diferencia de energía entre el nivel de energía más alto permitido para el electrón en la banda de valencia y el nivel de energía más bajo permitido en la banda de conducción. El ancho de banda es la energía mínima de luz requerida para hacer al material conductor

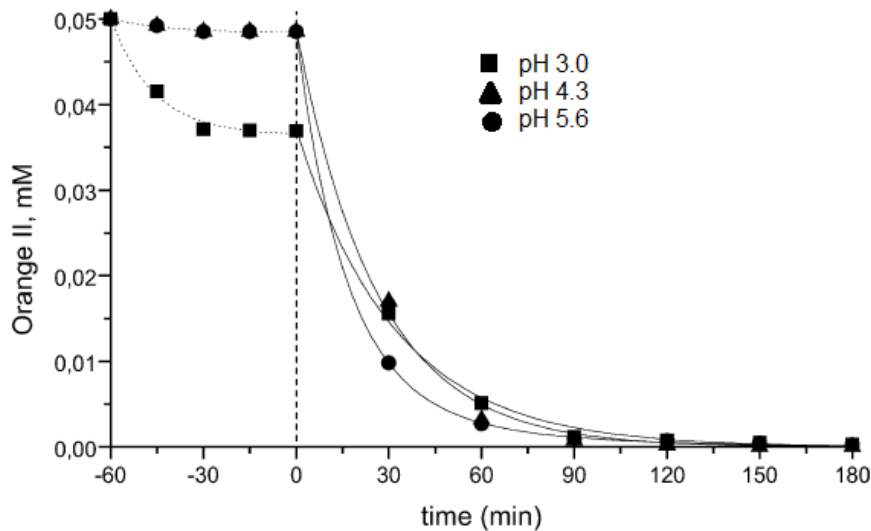


Figura 2.9: Decoloración del anaranjado II bajo irradiación UV en presencia de  $H_2O_2$  a diferentes pH [56].

eléctrico. La energía de ancho de banda,  $E_g$  del  $TiO_2$  (anatasa) es 3.2 eV, la cual corresponde con la longitud de onda de 388 nm. El hueco fotoinducido puede oxidar a una molécula donadora (D) adsorbida sobre la superficie del  $TiO_2$  Ecuación 2.2 y el electrón en la banda de conducción puede reducir una molécula aceptora (A). Ecuación 2.1.

El fuerte poder de oxidación de los huecos habilita a un electrón a una etapa de oxidación con agua para producir un radical hidroxilo ( $\bullet OH$ ). El oxígeno puede actuar como aceptor de electrones y ser reducido por la promoción electrónica en la banda de conducción para formar un ion superóxido  $\bullet O^{-2}$ , ecuación 2.3. El ion superóxido es una partícula altamente reactiva adecuada para oxidar materiales orgánicos [38].

El proceso de oxidación reducción se muestra en la Figura 2.10



#### 2.4.6. Mecanismos de reacción

Para evaluar los procesos de fotoreducción del  $CO_2$  en medio acuoso, es importante considerar los procesos básicos que ocurren en la superficie del fotocatalizador después de la absorción de los fotones de energía equivalentes o mayores que la banda prohibida. La excitación de la banda prohibida conduce a la formación de electrones en la banda de conducción y huecos en la banda de valencia, los cuales sirven como sitios para la fotoreducción y fotooxidación, respectivamente, ecuación 2.4. La fotooxidación del agua que actúa como solvente, lleva a la formación de radicales hidroxilos ( $OH\bullet$ ) y a la formación de iones  $H^+$  a través de la oxidación del agua mediante los huecos de la banda de valencia producidos tras la irradiación del catalizador semiconductor, ecuación 2.5. Los radicales hidroxilos generan oxígeno mientras los iones  $H^+$  forman hidrógeno mediante la captura de los electrones de la banda de conducción, ecuaciones 2.6 y 2.7.

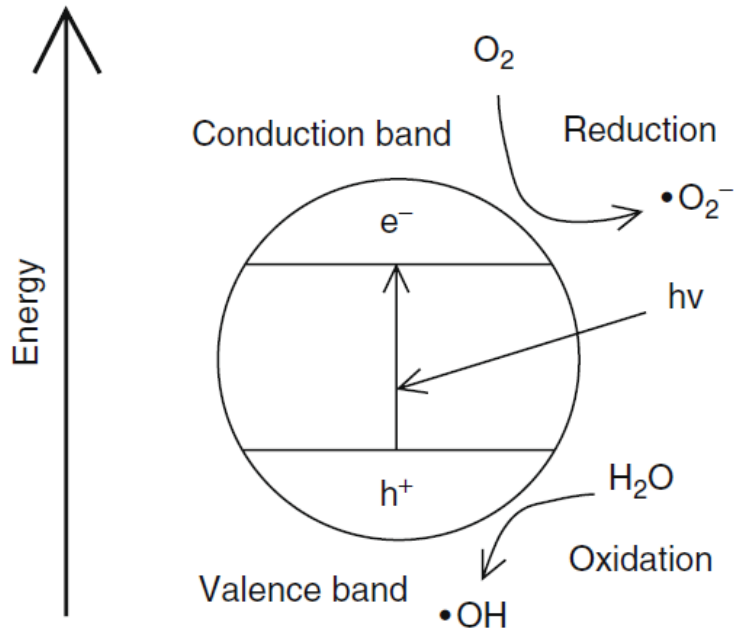
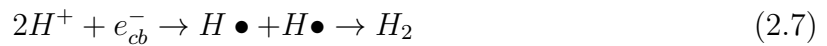
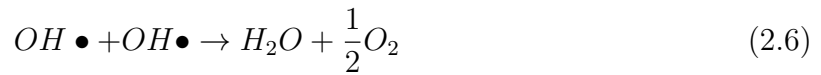
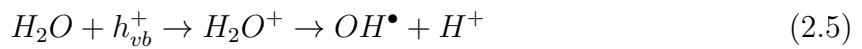


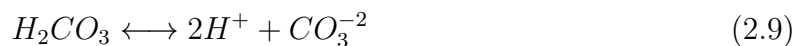
Figura 2.10: Fotopromoción de un electrón, reducción de oxígeno y oxidación de agua [38].



Cuando el CO<sub>2</sub> está presente en el sistema, una parte de este se mantiene en forma libre como CO<sub>2</sub> mientras una considerable porción es disuelto en el agua para formar H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> como se describe en la ecuación 2.8.



La disociación de H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> es de naturaleza ácida y genera iones H<sup>+</sup> y carbonatos, como se observa en ecuación 2.9, [39].



La reducción del CO<sub>2</sub> a metano es un proceso multietapas, generalmente presentadas por las ecuaciones 1-4 de tabla 2.4. En solución acuosa, los electrones son provistos por la fotoexcitación del TiO<sub>2</sub> (electrones de banda de conducción), mientras el agua actúa como ambos, donador de protones (Ecs 1-4) y donador de electrones (Ecs 5-7) de tabla 2.4. Todos los potenciales se presentan en referencia a NHE a pH 7.

Tabla 2.4: Tabla de reducción del dióxido de carbono a metano [40].

$\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2e_{cb}^-$	$\rightarrow$	$\text{HCOOH}$	$E^\circ = -0.61 \text{ V}$	(1)
$\text{HCOOH} + 2\text{H}^+ + 2e_{cb}^-$	$\rightarrow$	$\text{HCHO} + \text{H}_2\text{O}$	$E^\circ = -0.48 \text{ V}$	(2)
$\text{HCHO} + 2\text{H}^+ + 2e_{cb}^-$	$\rightarrow$	$\text{CH}_3\text{OH}$	$E^\circ = -0.38 \text{ V}$	(3)
$\text{CH}_3\text{OH} + 2\text{H}^+ + 2e_{cb}^-$	$\rightarrow$	$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$	$E^\circ = -0.24 \text{ V}$	(4)
$\text{H}_2\text{O} + h_{vb}^+$	$\rightarrow$	$\text{OH} + \text{H}^+$	$E^\circ = +2.32 \text{ V}$	(5)
$2\text{H}_2\text{O} + 2h_{vb}^+$	$\rightarrow$	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+$	$E^\circ = +1.35 \text{ V}$	(6)
$2\text{H}_2\text{O} + 4h_{vb}^+$	$\rightarrow$	$\text{O}_2 + 4\text{H}^+$	$E^\circ = +0.82 \text{ V}$	(7)

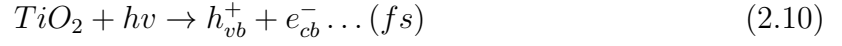
Aunque los electrones de la banda de conducción del  $\text{TiO}_2$ ,  $E_{cb} = -0.50 \text{ V}$  a pH 7, tienen suficiente energía para conseguir la reducción del  $\text{CO}_2$  a metano,  $E^\circ (\text{CO}_2/\text{CH}_4) = -0.24$ , los detalles del mecanismo no están bien definidos, y su propuesta involucra el compartimiento de reacciones múltiples intermedias, las rutas comienzan con la formación de radicales aniónicos de  $\text{CO}_2^-$  enlazados a la superficie del óxido. La formación de  $\text{CO}_2^-$  adsorbido en la superficie de  $\text{MgO}$  ha sido confirmada por EPR, mientras que la formación de  $\text{CO}_2^-$  en la superficie de  $\text{TiO}_2$  bajo iluminación UV fue detectado mediante espectroscopia infrarroja.

En general, el bajo rendimiento de producción de metano sobre  $\text{TiO}_2$  es atribuido a 2 principales factores: (i) el fuerte poder de oxidación de los huecos de la banda de valencia ( $E_{vb} = +2.70 \text{ V}$  vs NHE a pH 7) que puede resultar en la reacción de huecos (o radicales OH) con productos moleculares intermedios y (ii) la termodinámicamente desfavorable reducción mono-electrón del  $\text{CO}_2$ , basado en un potencial redox muy negativo para este proceso en un sistema acuoso homogéneo,  $E^\circ (\text{CO}_{2aq}^- / \text{CO}_{2aq}) = -1.9 \text{ V}$  vs NHE. Sin embargo, la presencia de donadores de protones junto con las uniones de  $\text{CO}_2$  a óxidos de la superficies podrían disminuir el potencial redox por casi un orden de magnitud [40].

### 2.4.7. Captura de portadores

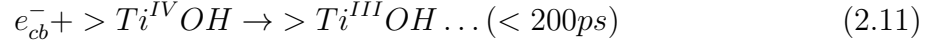
La excitación de un semiconductor con cualquier fuente de luz, provoca transiciones entre las bandas. Si la energía del fotón es mayor que lo requerido en la banda prohibida, las transiciones entre bandas predomina, excitando los electrones de la banda de valencia hacia la banda de conducción en escalas de tiempo fs, ecuación 2.10. Los electrones y huecos, circulan aleatoriamente sobre la superficie del fotocatalizador y son atrapados ahí en escalas de tiempo sub-ps, ecuación 2.11. Los electrones y huecos pueden también ser atrapados en los sitios masivamente, ecuaciones 2.12 y 2.13.

#### 1 Generación de portadores de carga

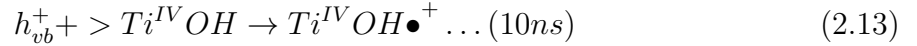
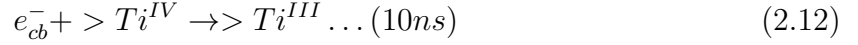


2 Atrapamiento de portadores de carga

Captura superficial

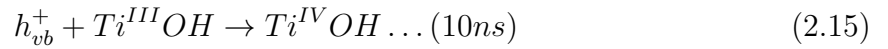
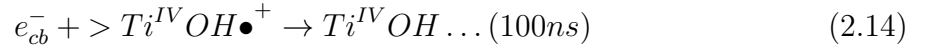


Captura profunda

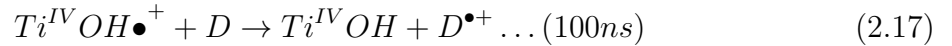
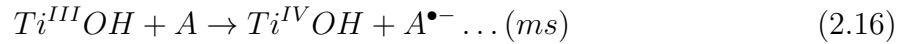


Los electrones son capaces de migrar entre la superficie y sitios de captura donde están en equilibrio ya que esas especies son energéticamente equivalentes y están probablemente muy cerca de los límites de la banda de conducción. Los electrones y huecos capturados en la superficie del fotocatalizador, pueden recombinarse en la superficie, ecuación 2.14 y 2.15 o más bien transferirse a las moléculas aceptoras (A) o donadoras (D), respectivamente y reaccionar con ellos mismos, ecuaciones 2.16 y 2.17. Figura 2.11.

Recombinación de portadores de carga



Transferencia de carga interfacial



Después de la transferencia de carga reversible entre el aceptor reducido y el hueco o donador oxidado y electrones puede ocurrir que las especies sean fuertemente adsorbidas a la superficie. La recombinación de electrones y huecos es un proceso importante en los semiconductores. La distribución de cargas entre la banda de conducción y cargas capturadas es un fenómeno importante. Las reacciones de transferencia de carga son frecuentemente desarrolladas con semiconductores en nanopartículas conteniendo sitios de captura en la zona densa y la superficie. Después de la separación de cargas en la ausencia de adecuados adsorbedores o secuestradores de huecos y la presencia de oxígeno molecular, los huecos restantes oxidan el agua de la superficie para producir radicales adsorbedores hidroxilos los cuales pueden subsecuentemente inducir a la promoción de reacciones de oxidación. Sin embargo en la presencia de un adsorbedor de huecos tales como metanol y la ausencia de oxígeno molecular, el destino de los electrones fotogenerados no está aún claro. El exceso de electrones están atrapados muy cerca de la superficie de partículas coloidales formando  $Ti^{+3}$  el cual es caracterizado mediante absorción de espectro amplio con  $\lambda_{max} = 650 \text{ nm}$  mientras los huecos atrapados oxidan el agua de la superficie produciendo radicales hidroxilos adsorbedores en la superficie con la absorción a 460-500 nm [41].

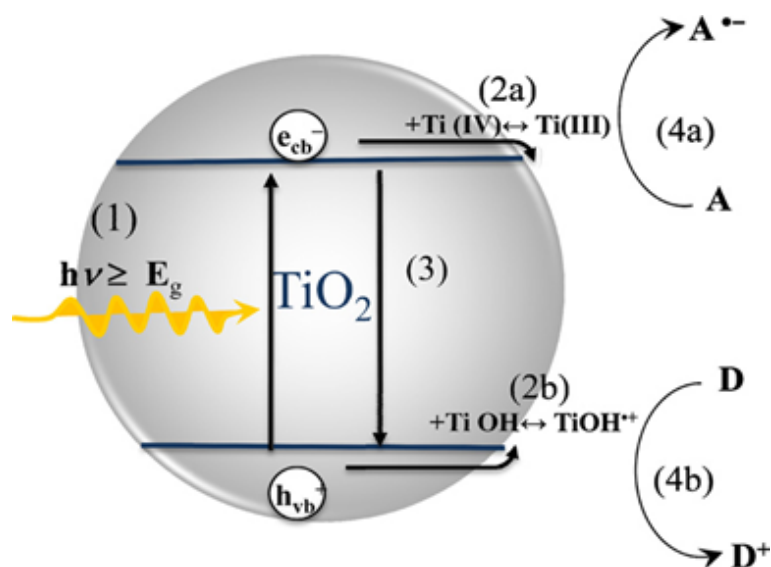


Figura 2.11: Representación esquemática de la mecánica de pasos generales en fotocatalisis heterogénea sobre nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  [41].

#### 2.4.8. Agentes de sacrificio

Una de las mas importantes limitaciones de la descomposición del agua mediante fotocatalisis es que el proceso empleando agua pura es ineficiente o no operativo. Esto esta relacionado con el hecho de que la reduccion y oxidacion simultanea del agua es una reaccion compleja de multietapas que involucra cuatro electrones. Usando moléculas de sacrificio como donadores de electrones, se puede mejorar la producción de hidrógeno, debido a que los huecos son secuestrados por las moléculas y la recombinación de cargas puede ser ampliamente reducida. Además como el oxígeno no es producido, la reacción reversible para producir agua es suprimida, incrementando el rendimiento de hidrógeno y evitando una subsecuente etapa de separación de gas.

Los agentes de sacrificio pueden ser divididos en donadores de electrones orgánicos e inorgánicos.

*Agente de sacrificio orgánico.* Varios compuestos orgánicos como alcoholes, ácidos orgánicos e hidrocarburos, han sido y estan siendo empleados como secuestradores de huecos (como donadores de electrones) para la generación fotocatalítica de hidrógeno. Debido a que los donadores de electrones son consumidos en la reacción fotocatalítica, su continua adición es requerida para sostener la producción de hidrógeno.

*Agente de sacrificio inorgánico.* Sulfuros y sulfitos pueden actuar como agentes de sacrificio inorgánicos para la generación fotocatalítica de hidrógeno, debido a que son muy eficientes aceptores de huecos, permitiendo la separación efectiva de las cargas. En particular el CdS, ha sido muy usado para la producción fotocatalítica de hidrógeno. El nivel de energía de la banda de valencia del CdS es suficientemente positivo (+1.7 V vs NHE) para promover la oxidación de este compuesto sulfurado. La oxidación de  $\text{S}^{-2}$  y  $\text{SO}_3^{-2}$ , puede ocurrir, mediante el proceso de tranferencia de dos electrones [72].

## 2.5. REACTORES FOTOCATALÍTICOS

### 2.5.1. Reactores

En el diseño de reactores un punto importante es la obtención reacciones con rendimientos adecuados, es decir, transformación de reactantes con la menor cantidad de energía posible. Para conseguir esto, el reactor debe tener un contacto efectivo entre el catalizador, los reactantes y los fotones. Para hacer efectivo al catalizador, este debe tener una elevada área superficial, para permitir un buen contacto con el mayor volumen de reactante posible. Áreas superficiales extremadamente grandes son posibles cuando se usa polvo de  $\text{TiO}_2$ . Sin embargo, la necesidad de inmovilizar  $\text{TiO}_2$  sobre un sustrato resulta en una reducción significativa del área superficial.

A menos que se use luz solar, la fuente de luz tiende a ser el componente de mayor costo de cualquier fotoreactor. Dado que los fotones son caros, es esencial el uso efectivo de estos y asegurar que sean pocos los emitidos que no tengan contacto con el catalizador e iniciar la oxidación. También debe asegurarse que toda la superficie del reactor, recibe una irradiación adecuada de la fuente de luz, para no generar rutas en el reactor donde el catalizador no sea iluminado.

El diseño efectivo es entonces esencial para maximizar la superficie del área cuando se use inmovilizadores de  $\text{TiO}_2$  y asegurar que se tiene una adecuada irradiación. Los métodos de inmovilización también requieren de una cuidadosa consideración para asegurar una película adecuada sobre la superficie del sustrato.

### 2.5.2. Tipos de reactores

Existen varios diseños de reactores usados en la investigación y algunas aplicaciones comerciales. Reactores de placa plana. Estos reactores, están compuestos de 2 placas de vidrio planas con cierto espacio entre ellas, a través del cual pasa el fluido para hacerlo reaccionar. Es catalizador es esparcido en forma de película sobre el interior de cada placa, con una fuente de luz irradiando el catalizador. El espesor del catalizador es suficientemente delgado para permitir que la superficie total de este sea iluminada. La fuente de luz tiene un deflector detrás de ellos para ayudar a usar toda la radiación disponible dirigiéndola sobre el catalizador.

Los reactores de placa plana. Figura 2.12 son los tipos de reactores básicos que ofrecen baja área superficial y generalmente poco uso de luz disponible.

*Reactor monolítico.* La configuración de este tipo de reactores, normalmente cuentan con un sistema de exhausto automático para el control de emisiones. Contienen un gran número de canales con dimensiones internas típicas de alrededor 1 mm. Una capa muy delgada de catalizador es adicionada sobre las paredes de los canales. La ventaja de este tipo de reactores es que tienen baja caída de presión y elevada área superficial para el volumen relacionado, Figura 2.13.

*Reactores de lecho fluidizado.* Estos reactores poseen baja caída de presión, alto rendi-



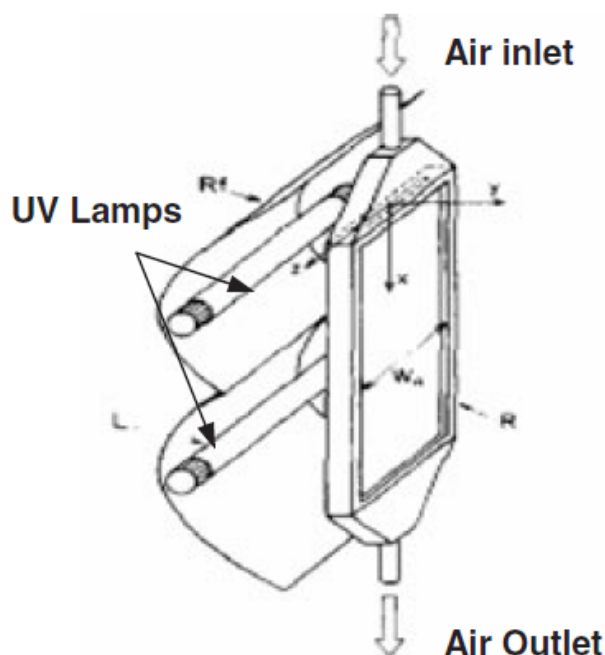


Figura 2.12: Reactor de placa plana [42].

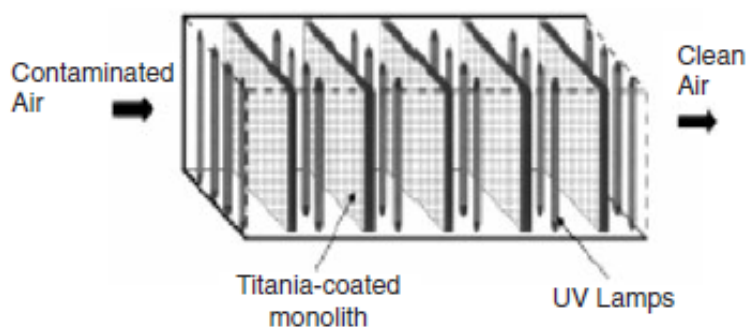


Figura 2.13: Reactor monolítico [42].

miento y área superficial de catalizador muy elevada, eficientando la superficie de contacto entre los reactantes y el catalizador. En la Figura 2.14 la cama del catalizador consiste en sílica gel impregnado con el catalizador, usando la técnica de sol gel. El tamaño de la partícula de sílica gel es de 250-450 nm de diámetro, el cual da como resultado partículas muy finas de burbujas. El reactor de lecho fluidizado ha sido desarrollado por investigadores, quienes colocaron la fuente de luz al centro de la cama del catalizador y 6 boquillas interiores en la base del reactor para abastecer una distribución uniforme de gas en la cama del catalizador

*Reactores de membrana de fibra.* El reactor mostrado en la Figura 2.15 fue construido y ensayado por Pichat y col y consiste de una lámpara UV rodeado por un número de capas del material (fibra de vidrio) que ha sido recubierto con  $\text{TiO}_2$ . El área total de la geometría de la superficie del sustrato fue calculado en  $1300 \text{ cm}^2$ . La fibra de vidrio es permeable a la luz UV, y si la capa de  $\text{TiO}_2$  es suficientemente delgada, el contacto efectivo del catalizador y el fotón, puede realizarse.

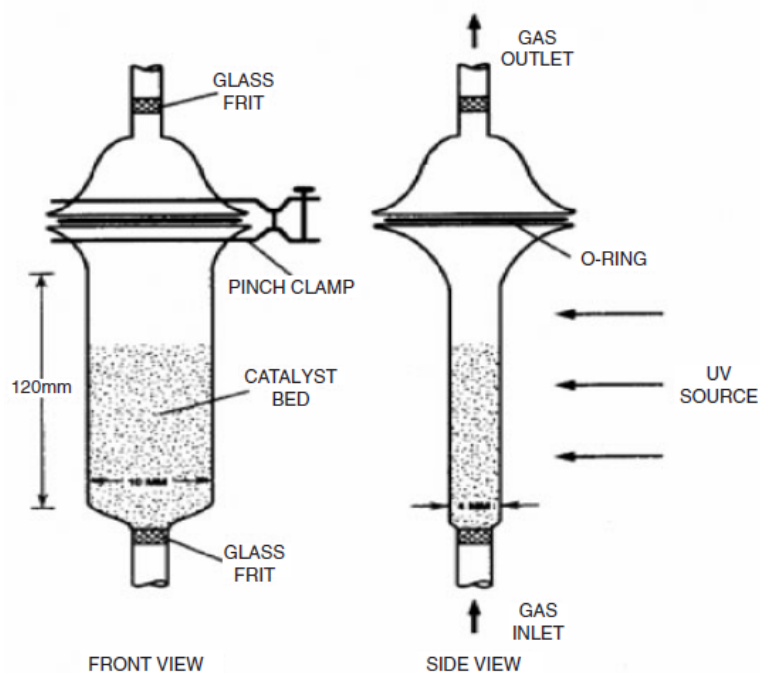


Figura 2.14: Reactor de lecho fluidizado [42].

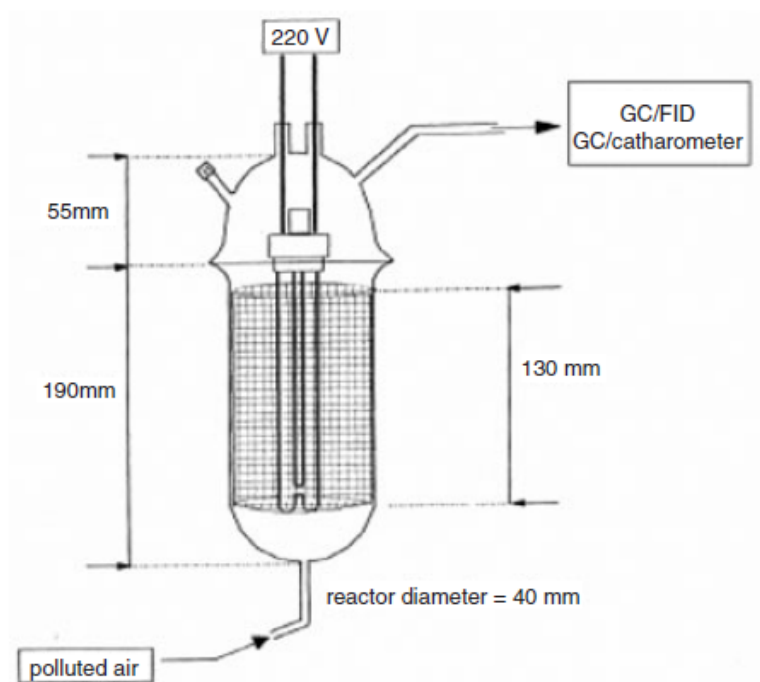


Figura 2.15: Reactor de membrana de fibra [42].

*Reactores de fibra óptica.* Este reactor, Figura 2.16 ha sido diseñado y probado por Yang y Ku [79]. El diseño básico incorpora fibra óptica para transmisión de luz remota y para el soporte del catalizador. El mecanismo de llegada de luz es un poco diferente de los empleados por otros reactores fotocatalíticos. Esto reduce las pérdidas de absorción y dispersión asociados con el uso de fuente de luz externa, haciendo así más económico el uso de fotones, mientras que la geometría y configuración provee una elevada área superficial [42].

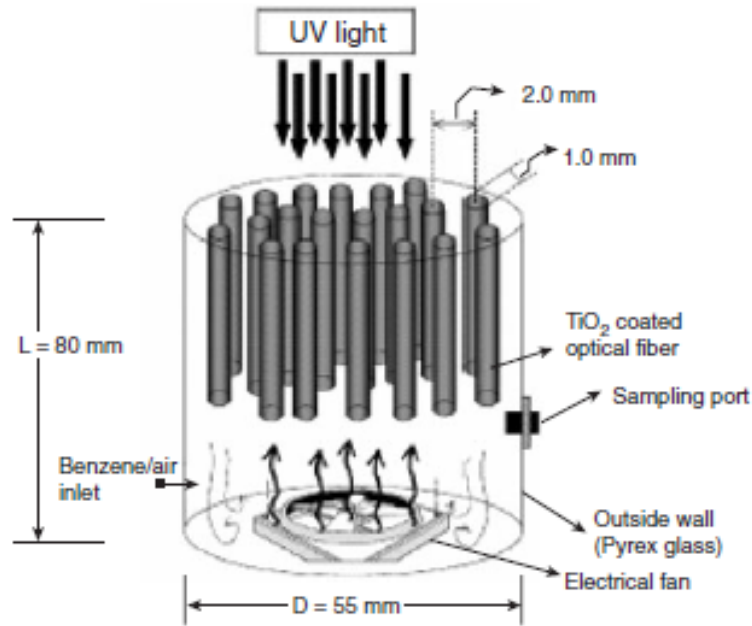


Figura 2.16: Reactor de fibra óptica [79].

*Fotoreactor anular.* Probablemente este fotoreactor es el de configuración más simple y eficiente. En el fotoreactor anular, la lámpara es colocada en el centro del contenedor cilíndrico. En muchos casos hay configuraciones con enfriamiento para evitar que tenga un efecto el calor gererado en la reacción. Agua o cualquier otro fluido puede ser usado en el sistema de enfriamiento para enfriar la lámpara o inclusive para filtrar cualquier radiación indeseable. Uno de los puntos críticos de este sistema es la dificultad para mantener una suspensión adecuada del fotocatalizador. Sin embargo, con la creción de catalizadores mas finos, es posible mantener una concentración uniforme del catalizador a través de todo el reactor. Otro punto crítico es la relativa falta de uniformidad en la distribución de intensidad de luz en este fotoreactor, mientras los puntos mas cercanos a la superficie interior son bien iuminados, los puntos lejanos del interior, reciben muy poca o nada de luz debido al incremento del espesor óptico. El problema puede ser resuelto usando una región anular más pequeña. La Figura 2.17, muestra tres diferentes modelos de fotoreactores anulares [59].

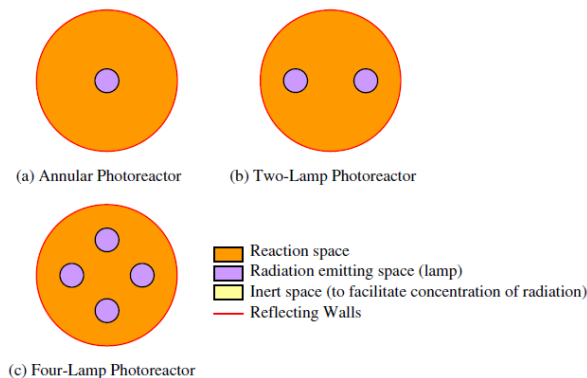


Figura 2.17: Diferentes configuraciones de fotoreactores anulares [59].

Una variante de este tipo de reactores, es el reactor fotocatalítico multianular, para tratamiento de aire contaminado. Consiste en 4 tubos de borosilicato concéntricos, Figura 2.18. La fuente de iluminación es colocada en el centro axial del sistema. El área superficial de reacción disponible es incrementada debida a su misma configuración. La superficie de 2 de las paredes, son recubiertas con una película de dióxido de titanio, las cuales están en contacto con el gas, fluyendo a través de cada unidad anular del fotoreactor [60].

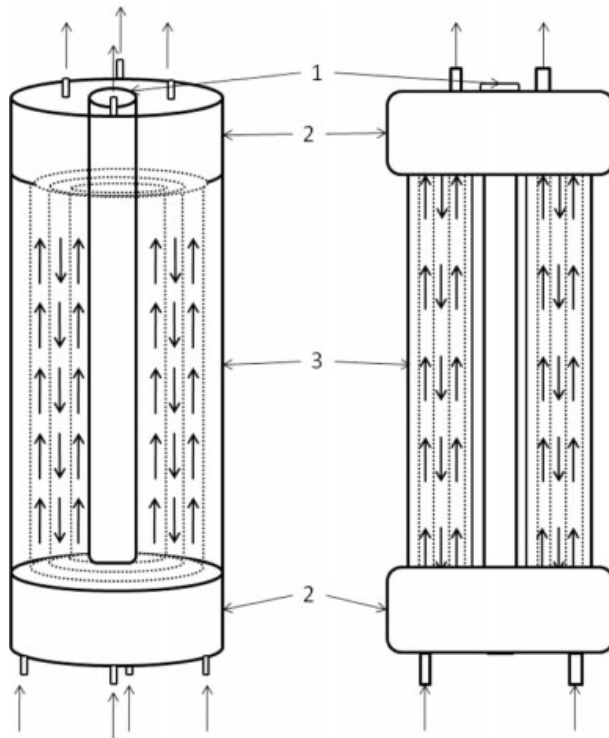


Figura 2.18: Variante de fotoreactores anulares. 1) lámpara UV, 2) distribución de fluido y 3) tubos anulares [60].

Muchos estudios relacionados con la fotodegradación usando suspensión acuosa de partículas de dióxido de titanio han sido desarrollados recientemente. Sin embargo, dichas investigaciones, tienen el problema común por resolver aún del decrecimiento exponencial de la disponibilidad de la radiación UV absorbida por las partículas. Joon-Chul y colaboradores (2003), estudiaron la fotodegradación en un reactor tipo inmersión, Figura 2.19, equipado con agua como medio de control de temperatura, lámparas de mercurio de 6 W, entre otros. Dada la configuración de este reactor, se estudió la degradación de un componente orgánico como dependencia del número de lámparas en actividad, consiguiéndose el 90 % de remoción a 18, 12 y 2 h a una intensidad de luz UV de 12, 24 y 36 W/m<sup>2</sup> respectivamente [57].

Tsvetkov y Pikulev (2012), desarrollaron un fotoreactor UV para irradiación de líquidos y gases. Una característica que distingue a este fotoreactor es que ambos, la región de descarga y el medio de proceso ocurren dentro de un bulbo de una lámpara. El medio de proceso es bombeado a través de un tubo de cuarzo que está situado dentro del volumen de descarga. Los electrodos están hechos de un material reflejante que termina incrementando la intensidad de la irradiación de UV [58].

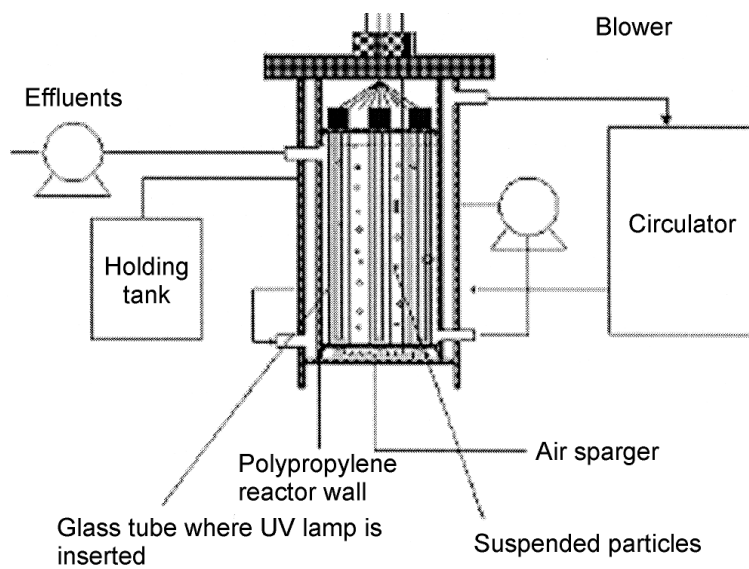


Figura 2.19: Reactor tipo inmersión [57].



# Capítulo 3

## METODOLOGÍA

### 3.1. INTRODUCCIÓN

La metodología empleada en la realización del proyecto, es fundamental para la consecución de resultados confiables, por lo consiguiente, todo lo empleado para las diversas etapas que pueda tener el proceso, deben tener un grado de fiabilidad elevado, ya que sin esto, los resultados no podrían soportarse por sí mismos. Los materiales deben ser grado reactivo de manera que no se tenga intervención de componentes no deseables que puedan afectar la reacción. La técnica instrumental de apoyo, viene a ser la herramienta que nos dictaminará el resultado esperado, por lo que el sistema de autocontrol de los equipos, juega un papel fundamental para que el dictamen sea sumamente confiable. Es por demás mencionar que las buenas prácticas de laboratorio funcionan como herramienta vital para que las técnicas analíticas funcionen correctamente. El equipo que se pueda desarrollar para la realización de un proyecto como en nuestro caso el reactor fotocatalítico, debe ser evaluado con mucho cuidado en sus componentes, ya que de ellos depende la consecución o no de un resultado positivo.

## 3.2. MATERIALES

### 3.2.1. Dióxido de carbono

El dióxido de carbono utilizado en el proceso de reducción fue suministrado por Praxair conteniendo >99 % de pureza. Algunas propiedades fisicoquímicas de este componente se enlistan en la tabla anexa en Tabla 3.1 [71].

Tabla 3.1: Propiedades fisicoquímicas del dióxido de carbono.

Propiedad	Valor
Fórmula	CO <sub>2</sub>
Peso fórmula	44.01 gr/mol
Densidad de líquido, 21.1° y 1 atm	1.975 g/l (g)
Solubilidad en agua vol/vol, 30°C	0.665
$\Delta H_f^\circ$ (Kcal/mol)	-94.05
$\Delta G_f^\circ$ (Kcal/mol)	-94.26
Color	Gas incoloro
$C_p^\circ$ Cal/°C mol	8.87

### 3.2.2. Hidrógeno

El hidrógeno molecular ocupado para provocar el exceso de este componente en el sistema de reacción, fue adquirido en Praxair, con una pureza de >99 %. Las propiedades fisicoquímicas del gas hidrógeno se enlistan en la Tabla 3.2, [71].

Tabla 3.2: Propiedades fisicoquímicas del hidrógeno.

Propiedad	Valor
Fórmula	H <sub>2</sub>
Peso fórmula	2.016 gr/mol
Densidad de líquido, 21.1° y 1 atm	0.0899 g/l (g)
Solubilidad en agua vol/vol, 30°C	0.01699
$\Delta H_f^\circ$ (Kcal/mol)	0
$\Delta G_f^\circ$ (Kcal/mol)	0
Color	Gas incoloro
$C_p^\circ$ Cal/°C mol	0.0001474

### 3.2.3. Dióxido de titanio

El dióxido de titanio en su fase anatasa de 99.8 % de pureza, marca Aldrich, fue utilizado como catalizador. La concentración a la que se llevó a cabo la reacción fue de 0.1 % en agua, Figura 3.1. Las propiedades fisicoquímicas del dióxido de titanio se muestran en la Tabla 3.3, [71].





Figura 3.1: Dióxido de titanio en fase anatasa.

Tabla 3.3: Propiedades fisicoquímicas del dióxido de titanio.

Propiedad	Valor
Fórmula	TiO <sub>2</sub>
Fase cristalina	Anatasa 100 %
Peso Fórmula	79.87 g/mol
Pureza	99.8 %
Color	Blanco
Densidad	3.90 g/ml
Solubilidad en agua	Insoluble
Punto de fusión	1825°C
Estructura cristalina	rombohédrica
$\Delta H_f^\circ$	-224.36 Kcal/mol
$\Delta G_f^\circ$	-211.12 Kcal/mol

### 3.2.4. Agua destilada

Con la finalidad de evitar la intervención de sales minerales, todos los procesos y etapas se realizaron usando agua destilada.

### 3.3. TÉCNICAS INSTRUMENTALES

#### 3.3.1. Difracción de rayos X (DRX)

Para la caracterización del dióxido de titanio se utilizó el difractómetro de rayos X, marca Rigaku, modelo Última IV. Las condiciones de operación fueron: tensión 40 KV, intensidad de 44 mA. El tubo de rayos X con ánodo de cobre y filtro de níquel. La velocidad de escaneo fue de 1° por minuto en el intervalo  $2\theta$  de 10 hasta 70.

La identificación de la fase cristalina se realizó mediante comparación con estándares de la Joint Commite Powder Diffraction Stándar (JCPDS). La muestra fue analizada en estado sólido tal como viene en la presentación comercial. Tabla 3.4

Tabla 3.4: Condiciones de operación en medición de fase cristalina.

Condición	Valor
Material	TiO <sub>2</sub>
Tensión	40 kV
Intensidad	44 mA
Ánodo	Cobre
Filtro	Níquel
Velocidad de escaneo	1°/min
Intervalo de medición	$2\theta$ de 10 hasta 70°

Este equipo ofrece una alineación completa del sistema dentro de lo que se incluye, la fuente de rayos X, la parte óptica, el estado de la muestra y el gionómetro.

La intensidad de los rayos X después de penetrar la muestra, sufre un cambio que viene dado por ecuacion 3.1:

$$I = I_0 e^{(-\mu)x} \quad (3.1)$$

I es la intensidad de los rayos X después de la muestra,  $I_0$  es la intensidad de rayos X que penetra la substancia,  $\mu$  es el coeficiente de absorción lineal y x es la distancia de recorrido de rayos X después de la substancia [61].

La difracción de rayos X involucra la medida de la intensidad de los rayos X dispersados del cristal. La información de la estructura del cristal se obtiene usando la ecuación de Bragg, el cual describe el principio de difracción de rayos X en términos de la reflexión de rayos X por conjunto de planos reticulares, ecuación 3.2

$$n\lambda = 2d\text{Sen}\theta \quad (3.2)$$

Donde n es llamado el orden de difracción y es equivalente al número de longitudes de onda que resulta de a diferencia entre la dispersión de rayos y planos adyacentes,  $\lambda$  es la longitud de onda del fotón incidente, d es la distancia interplanar y  $\theta$  es el ángulo de difracción.

El tamaño de los picos en la difracción, esta descrito por la ecuación de Scherrer, ecuación 3.3.

$$L_{hkl} = K\lambda/(\beta_{hkl}\text{Cos}\theta) \quad (3.3)$$

K depende de la forma de los granos, para esferas perfectas  $K=0.80$  y  $K=0.94$  para granos en forma cúbica [62].

### 3.3.2. Fluorescencia de rayos X

La caracterización por fluorescencia de rayos X, se realizó mediante el equipo Super-mini 200 de Rigaku.

El equipo operó bajo una tensión de 50 kV y 4 mA, aplicación de vacío de 3.5 Pa, flujo de gas de 25 ml/min, temperatura de 36.5 °C, fuente de poder de 200 W y tubo generador de rayos X de Pd. El sistema de enfriamiento aplicado con aire, tamaño de muestra de 44 mm de diámetro. Mezcla de argón-metano como gas de atmósfera interna.

Se midieron las intensidades de las líneas  $K\alpha$  de Ti en las muestras soportadas sobre LiF(200). Tabla 3.5.

Tabla 3.5: Condiciones de operación en medición composición de muestra.

Condición	Valor
Material	TiO <sub>2</sub> comercial
Tensión	50 kV
Intensidad	4 mA
Vacío	3.5 Pa
Flujo de gas	25 ml/min
Gas	P10 argón-metano
Generador de rayos X	Paladio

La fluorescencia de rayos X es un método analítico para determinar la composición química de toda clase de materiales. Los materiales pueden ser sólidos, líquidos, polvo, filtrados u otras formas. La fluorescencia de rayos X algunas veces también puede ser usado para determinar el espesor y composición de capas y revestimiento.

El método es rápido, preciso y no destructivo, usualmente requiere una preparación mínima de la muestra. Las aplicaciones son muy amplias incluyendo los metales, cemento, aceites, polímeros, plásticos e industria alimenticia.

La fluorescencia de rayos X se basa en la exposición de la muestra a fotones de alta energía provenientes de un tubo de rayos X, el cual induce a la transición de electrones entre los orbitales atómicos resultando en fluorescencia por la emisión de fotones. Mediante la medición de la energía e intensidad de los fotones, se obtiene la información de calidad y cantidad de la composición elemental.

La calidad de las determinaciones es juzgada por la precisión, la cual es función de muchos factores. Dos de las mediciones principales son la resolución de picos elementales y la velocidad de conteo de fotones. La alta resolución resulta en picos estrechos y altos, lo que mejora la precisión y sensibilidad de los elementos con picos de energía fluorescentes similares. La alta velocidad de conteo de fotones, mejora la precisión y disminuye el tiempo de análisis.

La energía mínima necesaria para generar fluorescencia de rayos X se establece en la ecuación 3.4.

$$V_0 = 1.24/\lambda_{abs} \quad (3.4)$$

Donde  $V_0$  es el voltaje (keV) y  $\lambda_{abs}$  es la longitud de onda en nm [65].

Por ejemplo, para generar rayos X serie K ( $K_\alpha$  y  $K_{\beta 1}$ ) de Ti, la energía más alta del nivel de absorción de K, debe ser absorbida por la muestra. El error entre el valor estándar y análisis por rayos X mediante calibración empírica se muestra en ecuación 3.5.

$$\sigma_d = \sqrt{\frac{\sum(C_i - W_i)^2}{n - m}} \quad (3.5)$$

$C_i$  análisis del valor químico

$W_i$  valor de análisis de rayos X

n número de muestras

m=2 para fórmula lineal, m=3 para ecuación cuadrática.

La concentración aparente.  $W_i$  representa la concentración del componente  $i$ ,  $B_{ij}$  corrección de superposición,  $A_{ij}$  corrección de absorción y  $X_i$  es la concentración aparente, ecuación 3.6.

$$X_i = \frac{W_i - \sum B_{ij} W_j}{1 + \sum A_{ij} W_j} \quad (3.6)$$

### 3.3.3. Tamaño de partícula

Para la determinación del tamaño de partícula, se utilizó el Nanoplus, zeta/nano particle analyzer marca Nanometrix, instrumento único que utiliza la técnica de correlación espectroscópica de fotones y dispersión de luz electroforética. Es un instrumento compacto y fácil de usar con un rango de análisis extenso. Precisión en las mediciones de suspensiones tanto diluidas como concentradas. Láser de semiconductor como fuente de luz de 660 nm. La muestra sólida de dióxido de titanio fue suspendida en alcohol etílico como diluyente con viscosidad de 1.1015 y el índice refractivo de 1.3611. La muestra fue colocada en celdas de 0.9 ml. El ángulo de dispersión de 165.3 y temperatura de 25 °C. Tabla 3.6

Tabla 3.6: Condiciones de operación en medición de tamaño de partícula.

Condición	Valor
Material	TiO <sub>2</sub>
Fuente de luz	Láser de semiconductor
Longitud de onda de láser	660 nm
Diluyente	Alcohol etílico
Viscosidad de diluyente	1.1015 cp
Índice refractivo de diluyente	1.3611
Tamaño de celda	0.90 ml
Ángulo de dispersión	165.3 °
Temperatura	25 °C

Las mediciones se pueden realizar en líquidos suspendidos en el rango de 0.6 nm a 10 um con muestras suspendidas con concentración de 0.00001 % a 40 %. Técnica de correlación espectroscópica de fotones.

La dispersión de luz dinámica, debido al movimiento Browniano de las partículas, es ampliamente usada en determinación de tamaño de partículas. Se han desarrollado varias técnicas de medición entre las que se encuentra la espectroscopía de correlación de fotones. En este método un tubo de abastecimiento de fotones es empleado para medir señales de dispersión de luz en un punto. Las señales son procesadas en correlaciones digitales para obtener la función del tiempo de autocorrelación de intensidad. Para garantizar una medición precisa, se requiere de tiempo para coleccionar suficientes datos, usualmente de decenas de segundos a varios minutos, dependiendo del tamaño de nanopartículas medidas. Además, el movimiento Browniano es sensible a la viscosidad del medio de suspensión y la viscosidad está relacionada a la temperatura. Se requiere un medio de control de temperatura para estabilizar la muestra durante el tiempo de medición. Esto lleva a una estructura compleja del sistema, haciendo complicado un equipo de medición de nanopartículas in situ. Cuando una luz láser ilumina una partícula bajo la influencia del movimiento Browniano y esparce luz de las partículas, se demuestra la fluctuación correspondiente a la partícula individual [68]. El tamaño y distribución de tamaño de partícula se calcula:

$$G_2[\tau] = 1 + \alpha[G_1[\tau]]^2 \quad (3.7)$$

$$G_1[\tau] = \exp[-Dq^2\tau] \quad (3.8)$$

$$d = \frac{kT}{3\pi\eta D} \dots \text{Ecuacion de Stokes - Einstein} \quad (3.9)$$

$G_1[\tau], G_2[\tau]$ : función de correlación primaria y secundaria

D coeficiente de difusión

Q vector de dispersión

$\tau$  tiempo de correlación

D diámetro hidrodinámico

k constante de Boltzmann

T temperatura absoluta

$\eta$  viscosidad del medio

### 3.3.4. Espectroscopía Infraroja

Para la identificación del metanol, se utilizó un espectrómetro de infrarojo marca Nicolet iS50 de Thermo scientific. La determinación fue en fase líquida. La medición se realizó en el rango de número de onda de 4000 a 500  $\text{cm}^{-1}$ . Número de barridos de 32, 4

de resolución, modo absorbancia, Smart iTR con plato de diamante, detector KBr, divisor de haz de KBr. Tabla 3.7.

Tabla 3.7: Condiciones de operación en análisis de metanol por infrarrojo.

Condición	Valor
Material	Fase líquida
Número de onda	4000 a 500 $\text{cm}^{-1}$
Número de barridos	32
Resolución	4
Modo de espectro	Absorbancia
Dispositivo de medición	Smart iTR con plato de diamante
Detector	KBr
Divisor de haz	KBr

Si se coloca un detector sensible a la radiación infrarroja en la ruta del haz transmitido, se puede determinar cómo ha cambiado el haz. Esto es el principio básico de un espectrómetro infrarrojo. Los átomos en una molécula están siempre en movimiento ó vibrando. La intensidad de la vibración se incrementa cuando la radiación infrarroja es adsorbida.

Cada enlace químico requiere de una cantidad precisa de energía para hacerlo vibrar. Esta energía puede ser absorbida solo mediante un intercambio simple.

Cada frecuencia de radiación infrarroja provee energía en una cantidad precisa. La radiación es adsorbida por una molécula únicamente si la frecuencia de la radiación posee energía en la cantidad precisa requerida por uno de los enlaces en la molécula. Las moléculas pueden ser grandes o pequeñas. Los átomos que contienen pueden ser los mismos o muy diferentes y los enlaces entre ellos pueden variar de débiles a fuertes. Dependiendo de las formas que puedan moverse cada enlace puede absorber radiación infrarroja a una o más frecuencias específicas. Por ejemplo, el doble enlace entre el carbón y el oxígeno (C=O), absorbe energía cerca de 1750  $\text{cm}^{-1}$  causando un estrechamiento vibratorio característico.

Los grupos de átomos y sus enlaces asociados conocidos como grupos funcionales, pueden también absorber energía y producir vibraciones características en la molécula. Por ejemplo el enlace C-H en el grupo funcional  $\text{CH}_2$  y  $\text{CH}_3$  se mueve de diferentes formas.

Se puede derivar una relación matemática de la física clásica, al asociar la frecuencia de vibración de un enlace dado a la fuerza del enlace. La relación se observa en la ecuación 3.10.

$$\nu = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{m^*}} \quad (3.10)$$

donde  $\nu$  = frecuencia de absorción en  $\text{cm}^{-1}$

$c$  = velocidad de la luz

$k$  = constante de la fuerza del enlace

$m^*$  = masa reducida de dos átomos que constituyen el enlace y se calcula de acuerdo a la ecuación 3.11.

$$m^* = ((m_1 + m_2)/(m_1 m_2)) \quad (3.11)$$

donde  $m_1$  y  $m_2$  son las mass de dos átomos [63].

Para el tema de investigación, existe la posibilidad de la formación del grupo funcional OH pertenecientes al metanol el cual se tendría en la solución del catalizador:

Metanol CH<sub>3</sub>OH

La determinación del grupo funcional OH se realizará en el espectrómetro Nicolet iS50. FT-IR, Figura 3.2



Figura 3.2: Nicolet iS50 FT-IR.

### 3.3.5. Espectroscopía UV-Visible-NIR

La muestra en fase líquida fue analizada para la determinación de metanol por espectroscopía, en un equipo marca Shimadzu mod 3600 UV-VIS-NIR. Este equipo tiene la ventaja de contar con tres detectores mediante un tubo fotomultiplicador y un detector de InGaAs para las regiones ultravioleta y visible. Para el cercano infrarrojo, cuenta con un detector de enfriamiento de PbS, Figura 3.3. El nivel de ruido en la región de 1500 nm no excede 0.00003 % de absorbancia. El ancho de longitud de onda sobre el cual el equipo trabaja es de 185 a 3300 nm, Figura 3.4

. Tabla 3.8.

	165nm	380nm	780nm	3300nm
	UV	Visible	NIR	
PMT	165~1000nm			
InGaAs			700~1800nm	
PbS				1600~3300nm

Figura 3.4: Detectores y rangos de medición de espectrofotómetro Shimadzu.

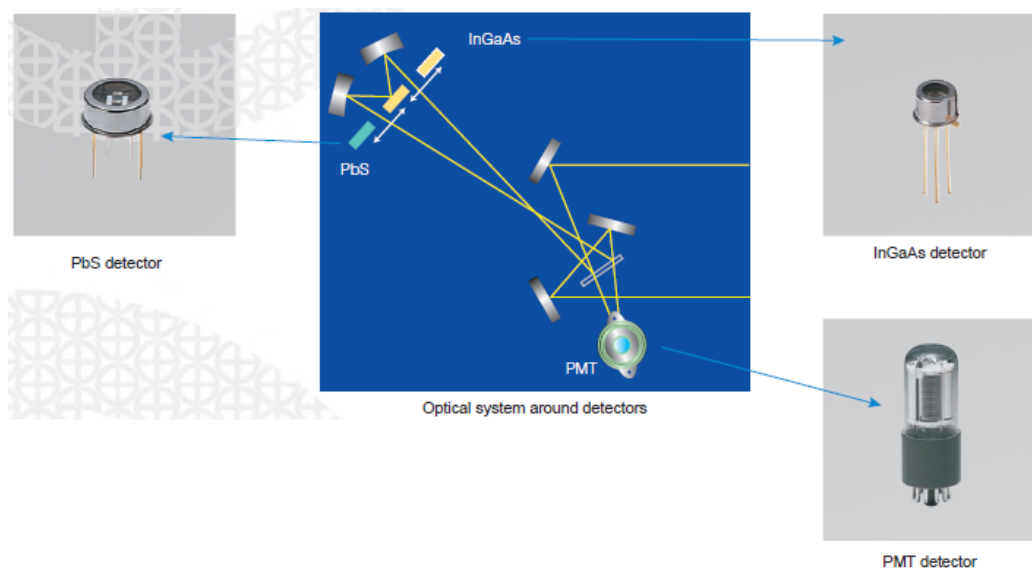


Figura 3.3: Sistema óptico y detectores del espectrofotómetro Shimadzu.

Tabla 3.8: Condiciones de operación en análisis de metanol por UV-Vis-NIR.

Condición	Valor
Material	Fase líquida
Detector UV-Vis	InGaAs <sup>-1</sup>
Detector NIR	PbS
Nivel de ruido en 1500 nm	>0.00003 % de absorbancia
Modo de espectro	Absorbancia
Rango de medición	450 a 650 nm
Método colorimétrico	Nitroprusiato de sodio

Con este equipo se determinará la cantidad de metanol que pueda existir en solución, mediante el método de nitroprusiato sódico se leerá a una longitud de onda de 481 nm en el espectrofotómetro UV-visible.

Cuando una radiación electromagnética en las regiones ultravioleta y visible pasa a través de un compuesto que tiene enlaces múltiples, por lo general parte de la radiación es absorbida por el compuesto. La cantidad que se absorbe depende de la longitud de onda de la radiación y de la estructura del compuesto. La absorción de la radiación es el resultado de la sustracción de energía del haz de radiación que se produce cuando los electrones en orbitales de menor energía son excitados a orbitales de mayor energía. Los espectrómetros visibles-ultravioleta se utilizan para medir la cantidad de luz absorbida en cada longitud de onda de la región visible y ultravioleta. En estos instrumentos el rayo de luz se divide y la mitad de él, se hace pasar a través de una celda transparente que contiene una muestra del compuesto que se analiza; la otra mitad se dirige a través de una celda idéntica que no contiene el compuesto. El instrumento está diseñado para efectuar una comparación de las intensidades de los rayos a cada longitud de onda de la región. Si el compuesto absorbe luz en una longitud de onda, la intensidad del rayo de la muestra ( $I_S$ ) será menor que la del rayo de referencia ( $I_R$ ). El instrumento indica esto en una gráfica, en la que se representa la longitud de onda de la región completa en relación a la absorbancia ( $A$ ) de la luz a cada longitud de onda.



La absorbancia en una determinada longitud de onda está definida por la ecuación 3.12.

$$A_{\lambda} = \log(I_R/I_S) \quad (3.12)$$

Esta gráfica se conoce como espectro de absorción. Además de establecer la longitud de onda de máxima absorción ( $\lambda_{\max}$ ) a menudo también se registra otra cantidad llamada la absorbancia molar  $\epsilon$

La absorbancia molar es la constante de proporcionalidad que relaciona la absorbancia observada a una determinada longitud de onda,  $A_{\lambda}$ , la concentración molar,  $C$ , de la muestra y la longitud de la trayectoria,  $I$ , del rayo de luz a través de la celda muestra, ecuación 3.13, [64].

$$A = \epsilon x C x I \quad (3.13)$$

### 3.3.6. Determinación de pH

Para medir el pH de la solución y tener controlada la condición interna del medio, se utilizó un equipo marca BANTE mod 920, Figura 3.5 el cual es de saber que la lectura de este equipo es afectado por la producción de rayos ultravioleta, motivo por el cual se optó por el muestreo para la determinación del pH.



Figura 3.5: Medidor de pH.

### 3.3.7. Análisis de gases

Se utilizó un equipo Multitec 540, Figura 3.6 con la capacidad de determinación de gases como metano, dióxido de carbono, oxígeno, monóxido de carbono y ácido sulfhídrico. Aunque los sensores de CO y H<sub>2</sub>S son de sensibilidad cruzada con el hidrógeno, las determinaciones de interés como el metano, dióxido de carbono y oxígeno, son bastantes fiables, motivo por el cual los resultados son confiables. Este dispositivo presenta limitaciones para nuestro caso debido a que la cantidad mínima de metano que mide es de 0.1 % vol cuando se esperan valores inferiores a este.

### 3.3.8. Balanza analítica

Para verificar el nivel de concentración óptimo de dióxido de titanio en solución, se pesó el reactivo en una balanza analítica marca OHAUS, Figura 3.7.



Figura 3.6: Equipo multitec para medición de metano.

Este instrumento de medición también se utilizó para la preparación de los reactivos para la determinación de la curva de valoración de metanol de acuerdo a la técnica del nitroprusiato sódico.

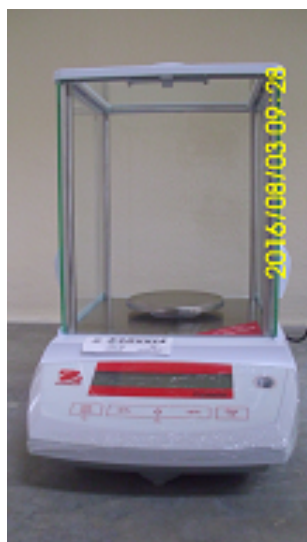


Figura 3.7: Balanza analítica.

### 3.3.9. Cromatógrafo de gases

La cromatografía está basada en las diferencias de las propiedades absorbentes de las sustancias. Los fundamentos de este método fueron creados por el científico ruso M. S. Tsvet (1903). Ahora existen una serie de variantes de la cromatografía y este método se emplea frecuentemente para la purificación y demostración de la individualidad de las sustancias.

El principio común de todos los métodos cromatográficos consiste en que la mezcla a separar la dejamos pasar por un absorbente, que es la sustancia capaz de interactuar diversamente con los componentes de la mezcla a separar. De esta forma las sustancias que están absorbidas con más fuerza, se van rezagando en su movimiento de las que son absorbidas

débilmente, y así es como se produce la separación de estas [66].

El paso de las sustancias eluyentes es identificado por un detector en el gas acarreador a medida que salen de la columna. Todos los detectores están diseñados para producir una señal eléctrica como resultado de un efecto físico causado por la sustancia eluyente. Entonces se amplifica la señal y se aplica a un registrador que hace un trazo (cromatograma) referente a las sustancias que se eluyen. El detector comunmente usado es el de ionización de flama (FID) el cual es muy sensible y tiene unos límites de respuesta lineal muy amplios. EL detector de conductividad térmica (TCD) o catanómetro consiste de un filamento calentado o un ermistor sensible a los cambios en la conductividad térmica del gas acarreador, causados por la presencia de las sustancias que se eluyen [67].

La cromatografía de gases es esencialmente una técnica de separación, pero la efciecia de la columna y de los detectores posibilita la medición precisa y exacta de la cantidad de constituyentes que se han separado de una mezcla. Si la respuesta del detector es lineal con respecto a la concentración de un constituyente, el área del pico (o su altura en el caso de picos agudos dados por sustancias eluidas rápidamente) es proporcional a la cantidad de sustancias en la solución de la muestra que se ha inyectado. Las áreas de los picos se pueden medir por integración automática. Se utilizó un cromatógrafo de gases hp serie 6890, Figura 3.8 para determinar la composición a la salida del reactor a cada hora del proceso batch



Figura 3.8: Cromatógrafo de gases.

Columna: Carboxen-1010 PLOT, 30mx0.53 mm I.D.(25467)

Temperatura de puerto de inyección: 200°C

Temperatura de horno: 230°C

Rampa de calentamiento: 35°C (7.5 min) a 250°C. 24°C/min

Flujo de gas de arrastre (Argón): 3.0 ml/min

En el cromatógrafo se utilizó una columna con las características indicadas en la Figura 3.9

column: Carboxen-1010 PLOT, 30 m x 0.53 mm I.D. (25467)  
 oven: 35 °C (7.5 min.) to 250 °C at 24 °C/min.  
 inj.: 200 °C  
 det.: TCD/methanizer-FID, 230 °C  
 flow rate: Argon, 3.0 mL/min.  
 valve: 150 °C  
 injection: 10.0 µL valve injection  
 sample: 500 ppm each, transformer gas for ASTM Method D3612-96

1. Hydrogen
2. Oxygen
3. Nitrogen
4. Carbon monoxide
5. Methane
6. Carbon dioxide
7. Acetylene
8. Ethylene
9. Ethane

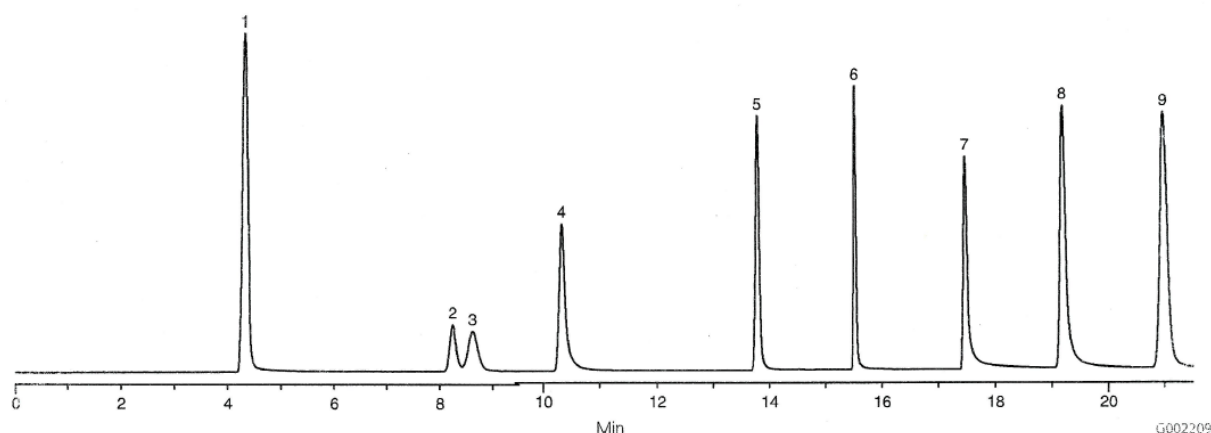


Figura 3.9: Características de columna de cromatógrafo de gases.

## 3.4. METODOLOGIA ANALITICA

### 3.4.1. Determinación de metanol

Para determinar la presencia de metanol, se usó el método espectrofotométrico de luz visible, usando Nitroprusiato de sodio como sonda espectroscópica. El nitroprusiato sódico reacciona con el metanol para formar un producto coloreado en solución básica. La absorbancia del producto es medida a una longitud de onda máxima de 481 nm y la cantidad de metanol puede ser calculada según la absorbancia obtenida. Existe una relación lineal de la concentración de metanol contra la absorbancia en un rango de 0.02-6.0 mg/ml. La ecuación 3.14 de regresión lineal es:

$$A = 0.02484 + 0.29457C\left(\frac{mg}{ml}\right) \quad (3.14)$$

con un coeficiente de correlación de 0.9991. El límite de detección es de  $0.012 \frac{mg}{ml}$ . Este método ha sido exitosamente aplicado para determinación de metanol en una variedad de muestras con resultados muy gratos [43].

## 3.5. REACTOR FOTOCATALÍTICO

### 3.5.1. Reactor de tubo concéntrico

Como reactor de fotocatalisis, se usó uno de tipo concéntrico vertical en acero inoxidable, con dos conectores en los extremos, para entrada y salida del fluido. Un termopozo para verificación de temperatura con termopar. Distribución de gases maximizando el área de transferencia. Agitador magnético para mantener la solución homogénea. Sistema de enfriamiento con agua y lámpara de UV concéntrica, Figura 3.10 y diagrama 3.11.

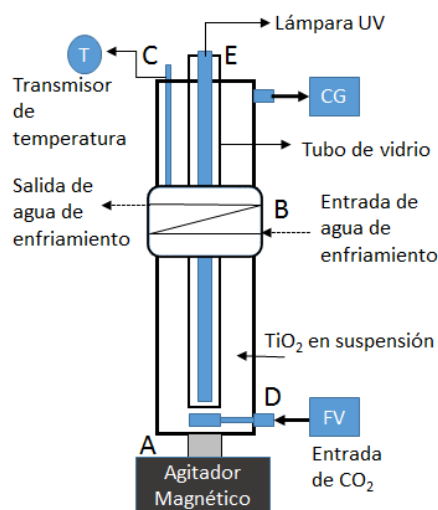


Figura 3.10: Diagrama de reactor fotocatalítico.



Figura 3.11: Reactor fotocatalítico.

### 3.5.2. Lámpara de luz ultravioleta

La lámpara UV, Figura 3.12 usada como fuente de energía es de 25 W con una longitud de onda de 254 nm marca EVANS, a la cual se le midió la intensidad a la distancia del radio del reactor, dado que este sería su máxima distancia de recorrido, dando un valor de  $200 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ .



Figura 3.12: Lámpara UV de 25 W marca Evans.

### 3.5.3. Medidor de radiación UV

Se verificó la intensidad de la lámpara UV con un radiómetro marca BLAK-RAY, Figura 3.13. La intensidad de la luz UV se determinó con una configuración equivalente a la del reactor con respecto a la concentración del dióxido de titanio de 0.1 % y el radio de máximo alcance del reactor de 2.30 cm. La intensidad esperada en la pared interna del fotorreactor fue de  $10 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ .



Figura 3.13: BLAK-RAY mod J-221. Medición de intensidad.

### 3.5.4. Termopar

El control de temperatura fue realizado a través de la insercción de un termopozo en el cuerpo del reactor tubular. De esta manera se consiguió tener el control de una de las condiciones de operación al insertar el termopar en el termopozo, Figura 3.14.



Figura 3.14: Termopar insertado en termopozo.

### 3.5.5. Distribución de gas

Con la finalidad de conseguir la mayor superficie de contacto entre el gas y el catalizador suspendido en el medio acuoso, fue necesario adaptar un dispositivo para hacer que el gas de entrada lo hiciera en burbujas de tamaños pequeños.

De acuerdo a la configuración del reactor, el distribuidor de gas se colocó en el fondo, entrando por el conector inferior del reactor como se muestra en la Figura 3.15. El tamaño de burbujas alcanzado fue de 1.2 mm de diámetro.

### 3.5.6. Agitador magnético

Sabiendo que el dióxido de titanio es insoluble en agua, requiere de un sistema para mantener la suspensión homogénea. Para conseguir esta condición, se insertó en la tapa del fondo del reactor, una barra magnética de manera que pueda mantener el sistema agitado. Se utilizó un agitador magnético marca Thermo, Figura 3.16 el cual se mantuvo operando a 600 rpm.



Figura 3.15: Distribuidor de gases de entrada.



Figura 3.16: Agitador magnético marca Thermo.

### 3.5.7. Sistema de enfriamiento con agua

La lámpara UV, Figura 3.17 es una fuente de generación de calor y hace que la temperatura del medio se incremente con el paso del tiempo. En 2 hrs de operación del reactor, se tuvo un incremento de  $16^{\circ}\text{C}$  del medio de reacción, por este motivo se decidió colocar un medio de control de temperatura con agua fría en una sección del reactor, de manera que se mantuviera la temperatura controlada en  $30^{\circ}\text{C}$ .



Figura 3.17: Sistema de enfriamiento del reactor tubular.



### 3.6. BALANCE DE ENERGÍA

El proceso de conversión de reactantes a productos, inicia con el suministro de energía a través de la lámpara ultravioleta con longitud de onda de 254 nm. Para iniciar el balance de energía, es preciso realizar el balance macroscópico de radiación en el reactor como se puede observar en la figura 3.18. donde  $R_l$ , representa la radiación emitida por

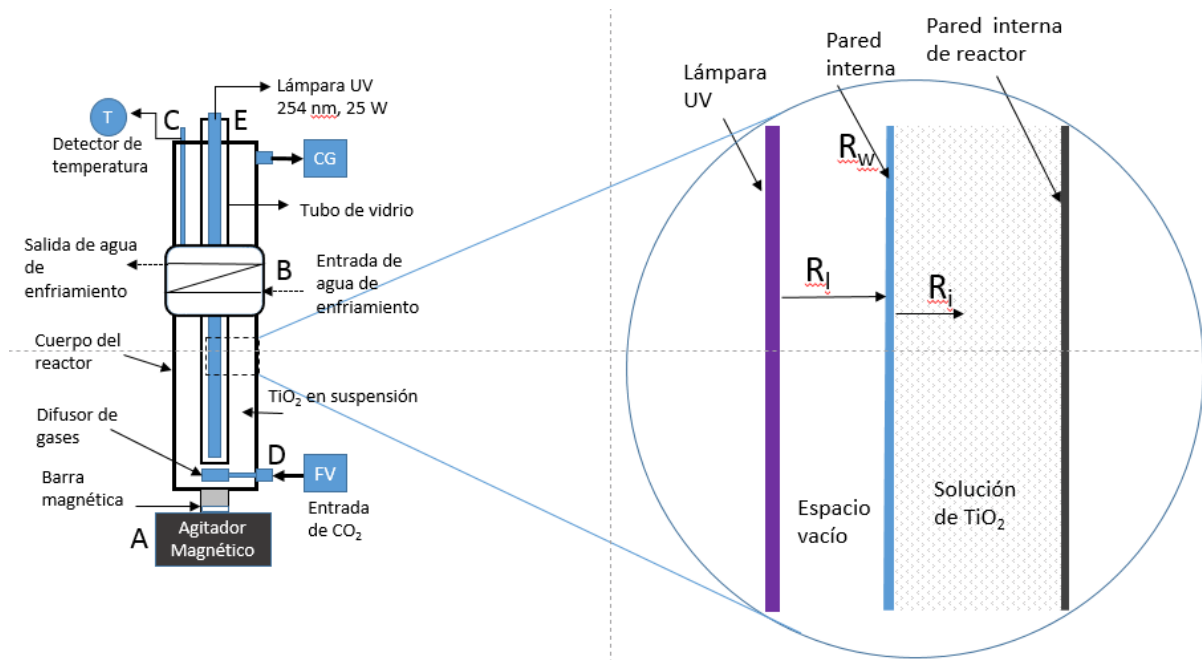


Figura 3.18: Balance macroscópico de radiación emitida por lámpara UV.

la lámpara,  $R_w$ , es la radiación absorbida por la pared interna que cubre la lámpara del medio acuoso y  $R_i$  significa la radiación que incide en el medio acuoso para interaccionar con el semiconductor.

El balance macroscópico quedaría de la siguiente manera:

$$R_i = R_l - R_w$$

La radiación incidente al medio acuoso, es absorbida en gran parte por el dióxido de titanio y una parte menor es transmitida hacia la pared del reactor por lo que un nuevo balance quedaría como se observa en la figura 3.19

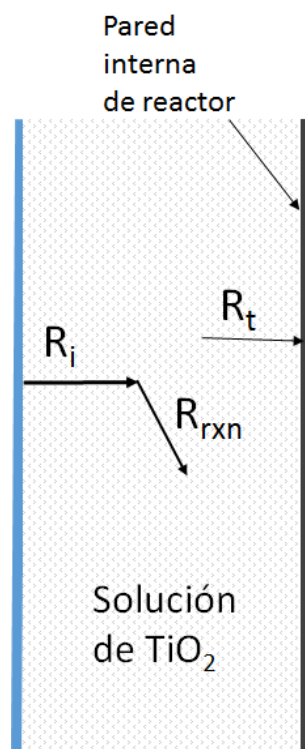


Figura 3.19: Balance macroscópico de radiación que incide en la suspensión de dióxido de titanio

$$R_i = R_{rxn} + R_t$$

donde

$R_{rxn}$ , es la radiación que interactúa con el dióxido de titanio para formar el par  $e^- - h^+$ , con la cual se inicia la reacción y

$R_t$ , es la radiación transmitida del medio y que colisiona en la pared interna del reactor.

Como se puede observar en el balance macroscópico, la radiación que será disponible para dar inicio a la transformación de los reactantes a productos está definida como  $R_{rxn}$ , de la cual solo una fracción será utilizada para completar los procesos de óxido-reducción, de tal manera que el nuevo balance macroscópico quedaría de la forma siguiente.

$$R_{rxn} = R_u + R_r$$

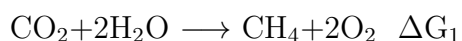
donde:

$R_u$ , representa la radiación efectiva que inicia el proceso de conversión

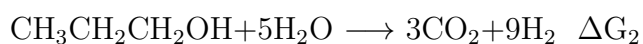
$R_r$ , es la radiación que no se aprovecha y termina en la recombinación del par  $e^- - h^+$  de las diversas etapas del acarreo de cargas.

Por otro lado, las reacciones que se llevan a cabo en el medio acuoso y que requieren de una energía libre determinada son las siguientes:

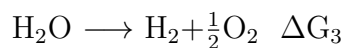
Formación de metano:



Formación de hidrógeno vía agente de sacrificio:



Formación de hidrógeno por separación del agua:



De esta manera tenemos que:

$$R_u = \Delta G_1 + \Delta G_2 + \Delta G_3$$

Por lo tanto el balance energético a partir de las consideraciones anteriores puede representarse como sigue:

$$R_{rxn} = \Delta G_1 + \Delta G_2 + \Delta G_3 + R_r$$

La energía libre de Gibbs es la energía útil que puede llevar a cabo una reacción química, la cual se inicia con el rompimiento de enlaces moleculares que interactúan en el medio y que para nuestro caso son los siguientes, Tabla C:

Tabla 3.9: Energía de enlace de moléculas reactantes [71].

Molécula	Enlace	Número de enlaces	Energía de enlace KJ/mol
CO <sub>2</sub>	C=O	2	1607
CH <sub>4</sub>	C-H	4	1678
H <sub>2</sub> O	H-O	2	1849
H <sub>2</sub>	H-H	1	1740

### 3.7. ENERGÍA DE ACTIVACIÓN

El metano como producto de la reacción de reducción, se encuentra en un estado energético menor que el reactante dióxido de carbono, por lo tanto se requiere de una fuerza impulsora denominada energía de activación que es la mínima necesaria para sobrepasar la barrera energética. Con la energía de activación se consigue que la colisión entre las moléculas reactantes y la orientación de estas den como resultado el complejo activado, que es un estado de transición, donde la molécula se encuentra enlazada tanto a los componentes de reactante como a los componentes que tendrá como producto. Para un proceso exotérmico la energía de activación en sentido directo es menor que la energía de activación en el proceso inverso, como se observa en la figura 3.20.

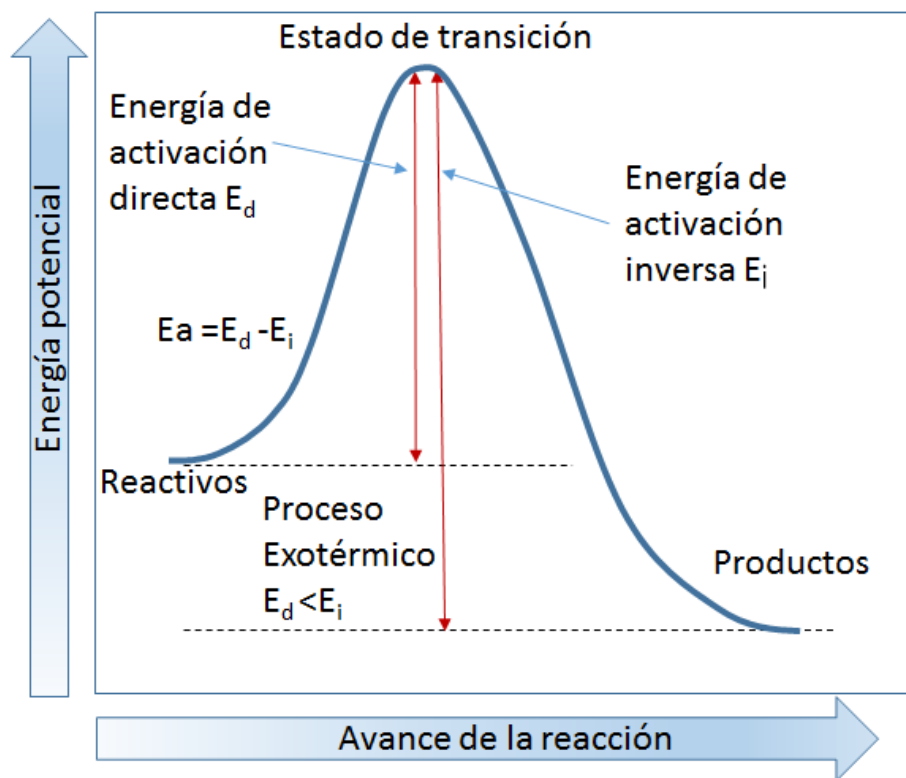


Figura 3.20: Energía de activación de proceso exotérmico.

En el caso de proceso endotérmico, el proceso se invierte, es decir, la energía de activación del proceso directo es mayor que el proceso inverso, como se observa en la figura 3.21.

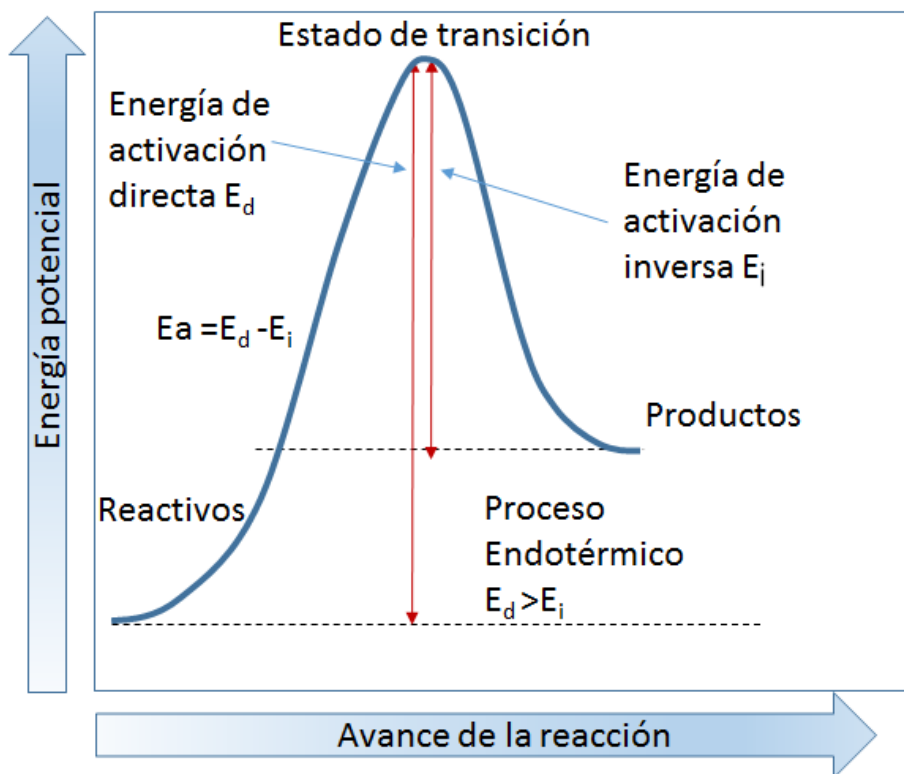


Figura 3.21: Energía de activación de proceso endotérmico.

Como puede observarse en la figura 3.22, la reacción de reducción del dióxido de carbono a metano mediante hidrógeno es exotérmica dado que la energía de enlace de los productos (3527 KJ/mol) es mayor que la de los reactivos (3347 KJ/mol). Si el proceso de reacción no implicara fotocatalisis, el rompimiento de enlaces tendría que ser originado por una fuente energética elevada, a diferencia de cuando el proceso fotocatalítico tiene como función aportar átomos de hidrógeno y electrones de alta energía. Por la razón mencionada la energía de activación o barrera energética, es reducida cuando el proceso es por fotocatalisis.

Cuando el proceso se lleva a cabo en solución, el rompimiento del agua por fotocatalisis, promueve la reacción por la disponibilidad de hidrógenos. De acuerdo a la energía de enlace de los componentes, se tienen 3454 KJ/mol de energía de enlace en los reactivos, mientras que se liberan 2673 KJ/mol en el enlace de los productos, es decir, se absorbe energía, dando lugar a un proceso endotérmico, como se observa en la 3.23.

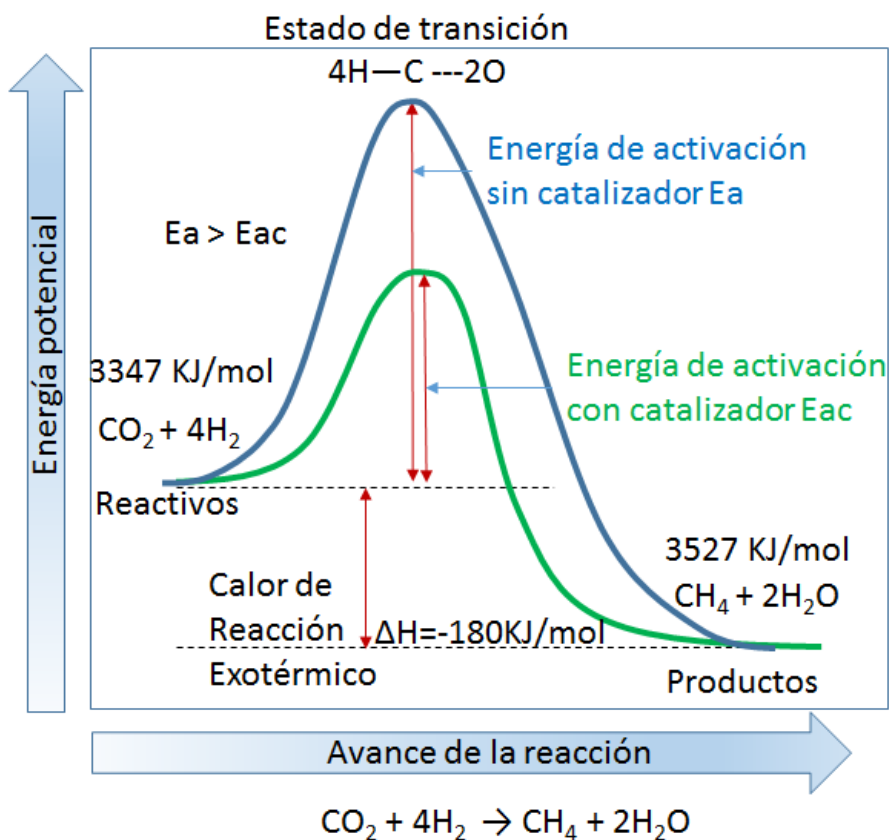


Figura 3.22: Energía de activación del proceso con hidrógeno.

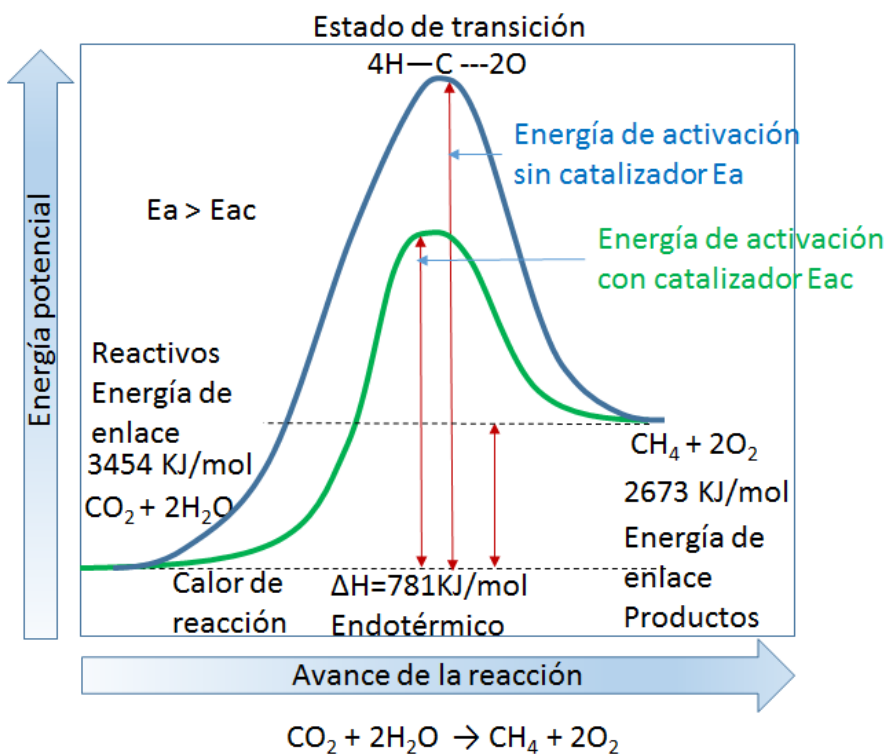


Figura 3.23: Energía de activación del proceso con agua.

## 3.8. DESCRIPCIÓN DEL PROCEDIMIENTO

### 3.8.1. Hidrogenación molecular

Inicialmente se consideró la saturación del medio de reacción mediante gas hidrógeno para promover la ocupación de los huecos generados en la superficie del dióxido de titanio y permitir la reacción de los electrones de la banda de conducción con el dióxido de carbono adsorbido en las vacancias de la superficie del fotocatalizador.

El medio de reacción fue saturado con dióxido de carbono al cual se le dió 1 h de reposo herméticamente para el proceso de adsorción. Se procedió a encender la lámpara UV y se adicionó el gas hidrógeno de forma continua. A la salida se observó mediante el analizador de gases Multitec, la desorción del CO<sub>2</sub>, el hidrógeno que se estaba adicionando y no se detectó gas metano.

### 3.8.2. Hidrógeno *in situ*

Algunos metales, no todos, reaccionan con los hidróxidos solubles liberando hidrógeno. Probablemente los mejores ejemplos son el aluminio y el cinc con el hidróxido de sodio. Este disuelto en agua, se agrega al metal que generalmente debe estar finamente dividido [70].

Considerando que el hidrógeno atómico mediante la generación *in situ* podría beneficiar la reacción, se procedió a adicionar limadura de aluminio al reactor. Se agregó el dióxido de carbono con el tiempo de adsorción y se elevó el pH del medio mediante la adición de NaOH 1 M alcanzando rápidamente el pH de 12 con lo cual se inició la producción de hidrógeno detectándose con el analizador de gases Multitec. No se detectó gas metano en la salida del reactor de acuerdo al nivel mínimo detectable por el analizador Multitec.

El pH alcalino de la solución promueve la producción de hidrógeno con aluminio metálico de acuerdo a la siguiente reacción, ecuación 3.15:



El hidrógeno generado es monoatómico y busca la forma de estabilizarse en la ruta que más le favorezca. La reacción anterior se produjo *in situ*, de manera que se consiguiera un exceso de hidrógenos disponibles para la oxidación fotocatalítica antes de permitir la formación molecular de este componente.

Este método de generación de hidrógeno aunque muy efectivo, requiere de ciertas adecuaciones que permitan controlar la reacción, ya que una vez iniciada la reacción en solución, esta se detendría hasta el agotamiento de cualquiera de los reactantes. Esta alternativa se expone como una opción a seguir considerando algunas modificaciones al reactor propuesto para tener control de la reacción.

### 3.8.3. Reacción sin modificación del medio

En este procedimiento, con el reactor cargado con la solución de TiO<sub>2</sub> a 1 g/L de concentración y manteniendo con agitación el medio, se adicionó el CO<sub>2</sub> al cual previamente con la ayuda de un medidor de flujo de gases, se fijó a 50 ml/min por lo que se procedió a mantener la adición durante 40 minutos para completar 2 L de dióxido de carbono. Se procedió al cierre hermético del reactor para reposar por una hora. Antes de encender la

lámpara se realizó un muestreo de la cámara superior del fotorreactor para verificación de datos iniciales. Se procedió a encender la lámpara UV y a la circulación de agua fría para mantener la temperatura de 30 °C en el medio de reacción. Se procedió al muestreo de la cámara en lapsos de media hora para su análisis en el cromatógrafo de gases, al mismo tiempo que se tomó una alícuota del fondo del reactor para su análisis posterior en infrarrojo. A este procedimiento se le identificó como esquema A de reacción.

#### **3.8.4. Reacción con exceso de $\text{OH}^-$**

Este procedimiento fue denominado como esquema B de reacción.

El procedimiento aplicado para el esquema A de reacción, se repitió con una modificación en el pH del medio, el cual fue alcanzado con una solución 0.2 M de hidróxido de sodio. Este paso fue aplicado antes de adicionar el dióxido de carbono al medio. Se realizaron las pruebas a pH de 10 y 12, para los cuales se denominaron los esquemas de reacción B10 para el de pH 10 y B12 para el de pH 12.

#### **3.8.5. Reacción con agente de sacrificio**

Para este procedimiento, el alcohol isopropílico se utilizó como agente de sacrificio en una proporción del 10 % en volumen en un medio de reacción 0.02 M de hidróxido de sodio para reducir el excedente de iones  $\text{OH}^-$  y permitir al producción de hidrógeno promovida por el agente de sacrificio.

Este esquema de reacción fue denominado esquema de reacción C, el cual tuvo 2 modificaciones en el volumen de dióxido de carbono adicionado, quedando 3 esquemas: C1 para la adición de 1 L, C2 para 2 L y C3 para 3 L.

#### **3.8.6. Ciclos de reuso del $\text{TiO}_2$**

Este procedimiento se aplicó para el esquema C3 de reacción que produjo la mayor cantidad de combustibles de todos los esquemas propuestos. Para esto una vez que se terminó el proceso con 3 L de dióxido de carbono, se procedió a recuperar el fotocatalizador mediante centrifugación. Se lavó y centrifugó el  $\text{TiO}_2$  2 veces con agua destilada y se procedió a repetir la operación del esquema C3 en 3 ocasiones mas para tener 4 gráficas de producción con el mismo fotocatalizador.

#### **3.8.7. Diagrama de flujo y esquemas propuestos**

En el diagrama 3.24 se resume la metodología para el diseño, construcción y evaluación del fotorreactor, así como, la tabla 3.10 donde se resumen los esquemas de reacción propuestos.



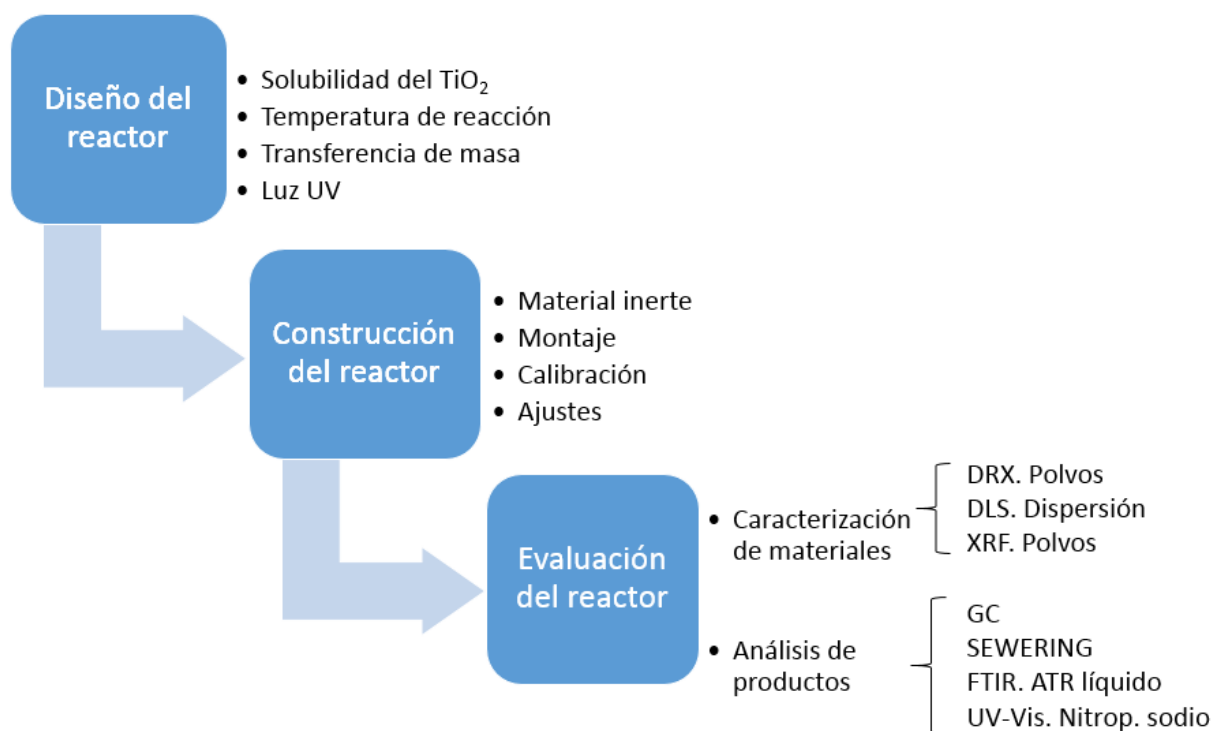


Figura 3.24: Diagrama de metodología.

Tabla 3.10: Resumen de esquemas de reacción.

Número	Esquema	Descripción
1	Hidrógeno molecular	Se adiciona gas hidrógeno al sistema
2	Hidrógeno <i>in situ</i>	Generación de hidrógeno con aluminio
3	A	No se modifica el medio de reacción
4	B10	Reacción a pH 10
5	B12	Reacción a pH 12
6	C1	Agente de sacrificio y 1 L de $\text{CO}_2$
7	C2	Agente de sacrificio y 2 L de $\text{CO}_2$
8	C3	Agente de sacrificio y 3 L de $\text{CO}_2$



# Capítulo 4

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 4.1. CARACTERIZACIÓN DEL DIÓXIDO DE TITANIO

#### 4.1.1. Dióxido de titanio en DRX

El patrón de difracción del dióxido de titanio en sus fases anatasa y rutilo es caracterizado por presentar picos fuertes a  $27^\circ$ ,  $36^\circ$  y  $55^\circ$  para la fase rutilo y a  $25^\circ$  y  $48^\circ$  en la fase anatasa, Figura 4.1, [44].

El dióxido de titanio marca Aldrich fué caracterizado en DRX presentando el difracto-

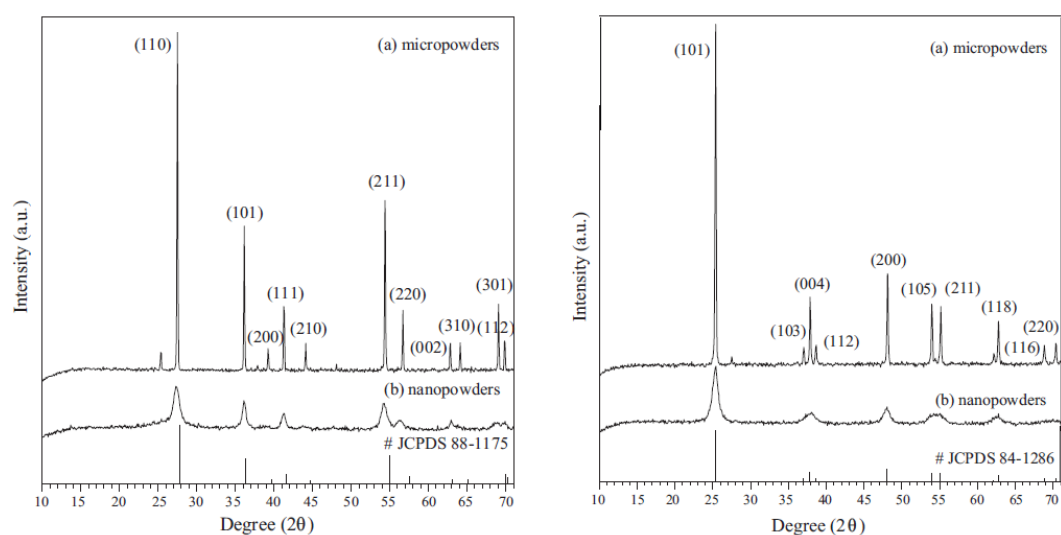


Figura 4.1: Patrón de difracción de dióxido de titanio en fases rutilo y anatasa.

grama de la siguiente, Figura 4.2. Los picos fuertes se presentan a  $25^\circ$  y  $48^\circ$  confirmando la presencia de la fase anatasa del catalizador.

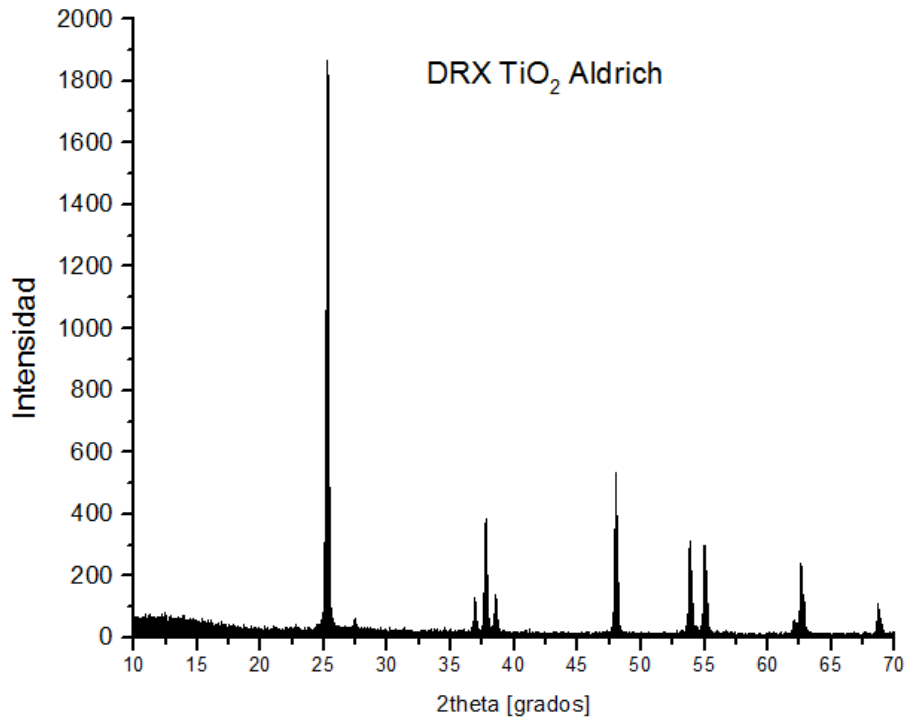


Figura 4.2: Patrón de difracción de dióxido de titanio Aldrich.

#### 4.1.2. Dióxido de Titanio en XRF

Se analizó la composición del reactivo comercial, mediante fluorescencia de rayos X en el equipo Supermini 200 de Rigaku, obteniéndose los resultados presentados en Figura 4.3.

Rigaku emite una tabla periódica de los elementos con la espectrometría de XRF que para el caso de titanio se presenta la figura 4.4. Como se observa el espectro coincide con los datos del titanio extraídos de la tabla periódica.

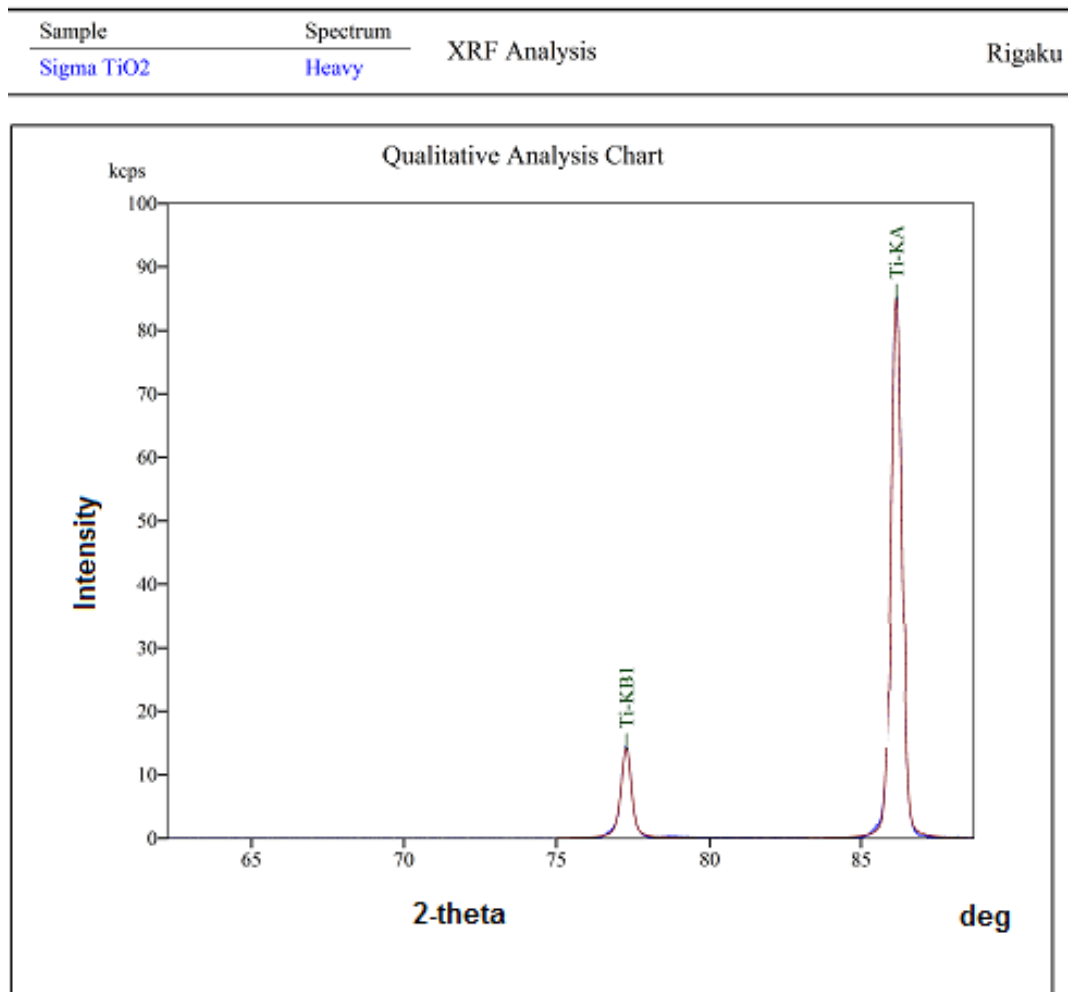


Figura 4.3: Análisis cualitativo de dióxido de titanio mediante fluorescencia de rayos X.

**Tabla periódica de los elementos  
para espectrometría de FRX**

	22	4.507	47.867	
	<b>Ti</b>			
	Titanium			
Línea de emisión	K $\alpha_{1,2}$	2.750 Å	86.14°	Ángulo 2 $\theta$
	K $\beta_{1,3}$	2.514 Å	77.27°	
	K $\alpha_{1,2}$	2.750 Å	36.67°	
	K $\beta_{1,3}$	2.514 Å	33.43°	
	L $\alpha_{1,2}$	27.42 Å	(132.1°)	
	L $\beta_1$	27.05 Å	(128.8°)	
	<b>Longitud de onda</b>			

Figura 4.4: Espectrometría de XRF emitida por Rigaku.

La información de intensidad y composición de la muestra de dióxido de titanio Sigma

Tabla 4.1: Intensidad y composición porcentual de dióxido de titanio mediante fluorescencia de rayos X.

Componente	% masa	Intensidad KA	Intensidad KB
<b>O</b>	<b>39.6783</b>	<b>0.08736</b>	<b>0</b>
Al	0.0049	0.01469	0
Si	0.003	0.0087	0
P	0.1445	0.56817	0
S	0.0026	0.02075	0
K	0.1934	1.06328	0
<b>Ti</b>	<b>59.9397</b>	<b>83.8461</b>	<b>14.0312</b>
Zr	0.0181	0.48972	0
Nb	0.0155	0.43506	0

Aldrich mediante fluorescencia de rayos X, se puede observar en la tabla 4.1.

La pureza del dióxido de titanio es de 99.62% considerando que todo el oxígeno reportado contribuye a la formación del  $\text{TiO}_2$ . También se observan trazas P y K de entre las mas destacadas.

### 4.1.3. Tamaño de partícula

El tamaño de partícula fué determinado mediante dispersión de luz con el equipo Nanoplus obteniéndose un tamaño promedio de 656.1 nm como se puede ver en la gráfica 4.5. El medio de referencia usado para la dispersión de la partícula fué alcohol etílico, la cuál fué sonicada por 3 minutos antes de proceder a la lectura en el equipo.

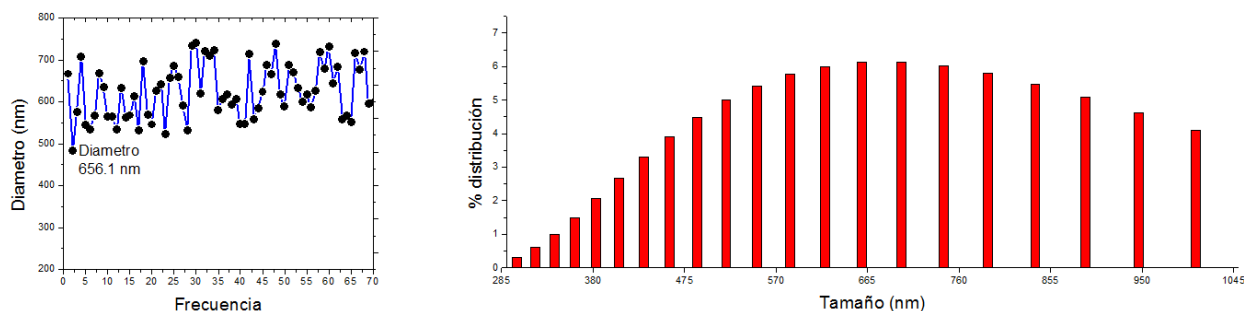


Figura 4.5: Gráfica de determinación de tamaño de partícula.

## 4.2. EVALUACIÓN DEL REACTOR

### 4.2.1. Proceso de arranque del reactor

El reactor fué sometido a 4 hrs de proceso en batch, dentro del cual se fué evaluando el contenido de la cámara de gas cada media hora. Los puntos importantes dentro del proceso se describen como sigue.

**Paso 1.** Preparación de la solución de dióxido de titanio en agua destilada, sonificado por 1 minuto.

**Paso 2.** Desplazamiento del aire contenido en el reactor mediante gas nitrógeno.

**Paso 3.** Saturación del medio del reactor con dióxido de carbono.

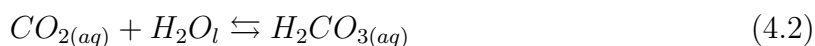
**Paso 4.** Tiempo de reposo para adsorción del dióxido de carbono.

**Paso 5.** Encendido de lámpara UV y sistema de enfriamiento.

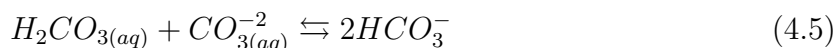
Referente al paso 3 y 4, el  $CO_2$  tiene una solubilidad de  $90\text{ cm}^3$  por 100 ml de agua. Primero ocurre una disolución simple, ecuación 4.1:



El equilibrio es establecido entre el  $CO_2$  disuelto y el  $H_2CO_3$ , ácido carbónico, ecuación 4.2:



Únicamente el 1% de el dióxido de carbono disuelto existe como  $H_2CO_3$ , un ácido débil, el cual se disocia en 2 etapas, ecuaciones 4.3, 4.4 y 4.5:



La metanización del  $CO_2$ , ocurre sobre la superficie del catalizador semiconductor y no por la ruta del metanol. Los iones  $HCO_3^-$  y  $CO_3^{-2}$ , considerados presentes en el sistema saturado de  $CO_2$ , no toman parte en la formación de metano [45].

Las variantes en la reacción, fueron en la adición de una solución de hidróxido de sodio 0.2 M de manera que se consiguiera el inicio de la reacción con diferente pH, con el objeto de observar el efecto causado en la reacción por la cantidad excedente del grupo  $OH^-$  disponible.

Por otro lado, la adición de alcohol isopropílico como agente de sacrificio, fue una segunda variante para verificar los efectos de este tipo de reactivos que promueven las reacciones deseadas.

La cantidad de dióxido de carbono también fue modificada, incrementando y disminuyendo el volumen adicionado al reactor, de manera que en esta tercer variante se obtuviera un resultado optimizado.

Por último, se evaluó el reuso del catalizador con el esquema de reacción de mayor producción de combustible.

#### 4.2.2. Evaluación del proceso CO<sub>2</sub>-Titanio

Esquema de reacción A

En esta esquema de reacción se observaron los efectos causados por las condiciones de operación propuestas. La producción de metanol es muy baja y nula para el caso de hidrógeno como se puede observar en la Figura 4.6 .

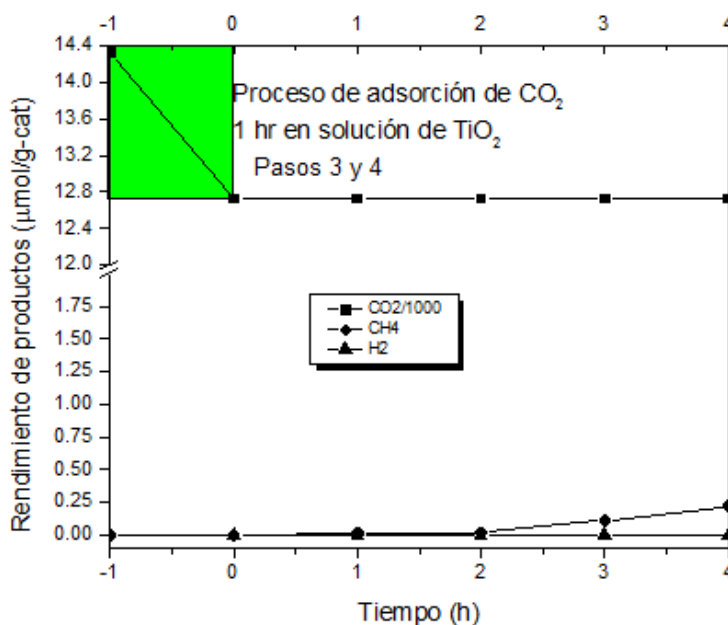


Figura 4.6: Resultados obtenidos para la reacción CO<sub>2</sub>-Dióxido de titanio.

La fuente de hidrógeno para la producción de metano en este esquema, es proporcionado por el proceso de división del agua que aunque es de muy baja eficiencia, se consigue lo necesario para lograr la reacción con el dióxido de carbono y obtener el gas mencionado. Frecuentemente se considera que la producción de una molécula de oxígeno de dos de agua, requiere de 4 huecos y por tanto 4 fotones [46], esto indica que en la producción de hidrógeno por división del agua, también hay una generación de oxígeno como puede asumirse por el incremento de área de picos de cromatogramas de este esquema de reacción, Figuras 4.7 y 4.8.

También se observa el cromatograma de dicha reacción en la Figura 4.9.

Desde el punto de vista termodinámico, la reacción de división del agua, es un proceso energéticamente no favorable. La transformación del agua a H<sub>2</sub> y O<sub>2</sub>, es una reacción



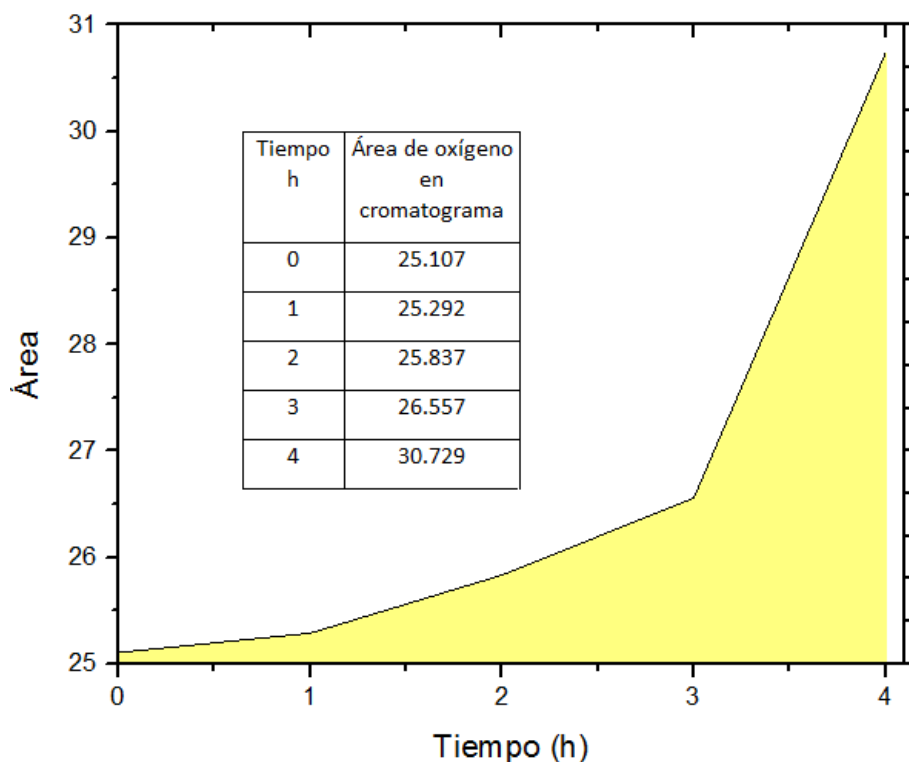


Figura 4.7: Área bajo curva de generación de oxígeno.

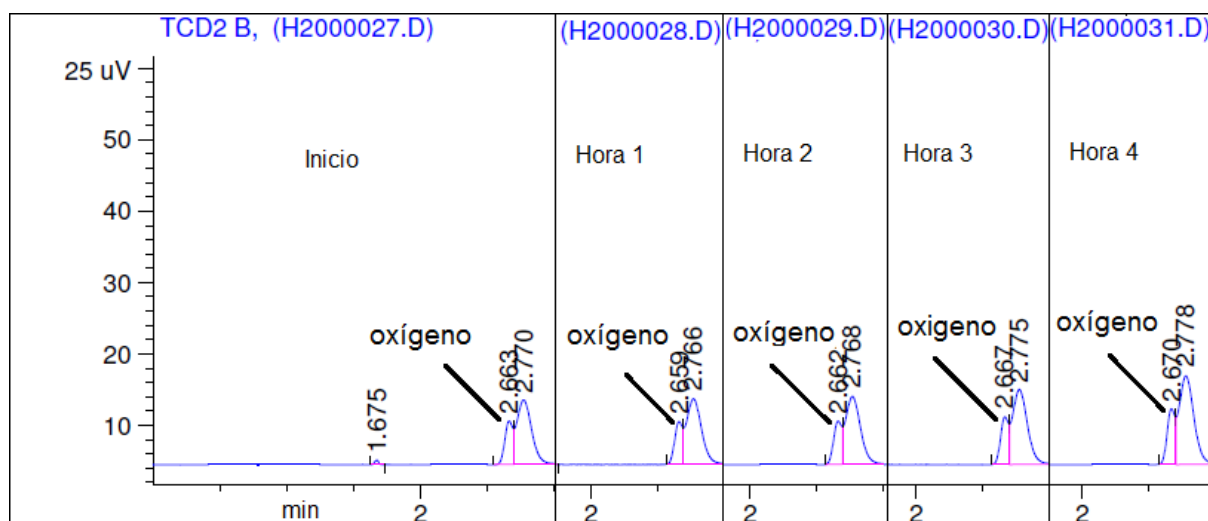
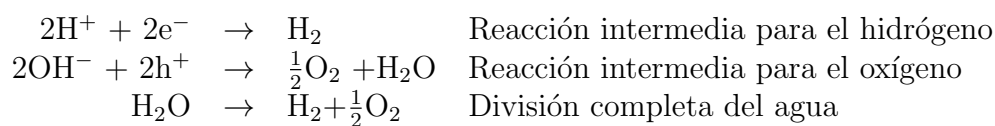


Figura 4.8: Cromatograma de área de generación de oxígeno a 2.6 min.

difícil que requiere de una variación en la energía libre de Gibbs de 237 kJ/mol [47].



Con respecto a la estructura electrónica del fotocatalizador potencial para la división del agua, hay 2 requerimientos importantes: (i) el ancho de banda debe ser  $1.23 < E_g < 3.26$  eV, (ii) las posiciones de las bandas deben estar colocadas como sigue: el fondo de la banda de conducción debe ser mas negativo que el potencial redox de  $\text{H}^+/\text{H}_2$  (0 V vs

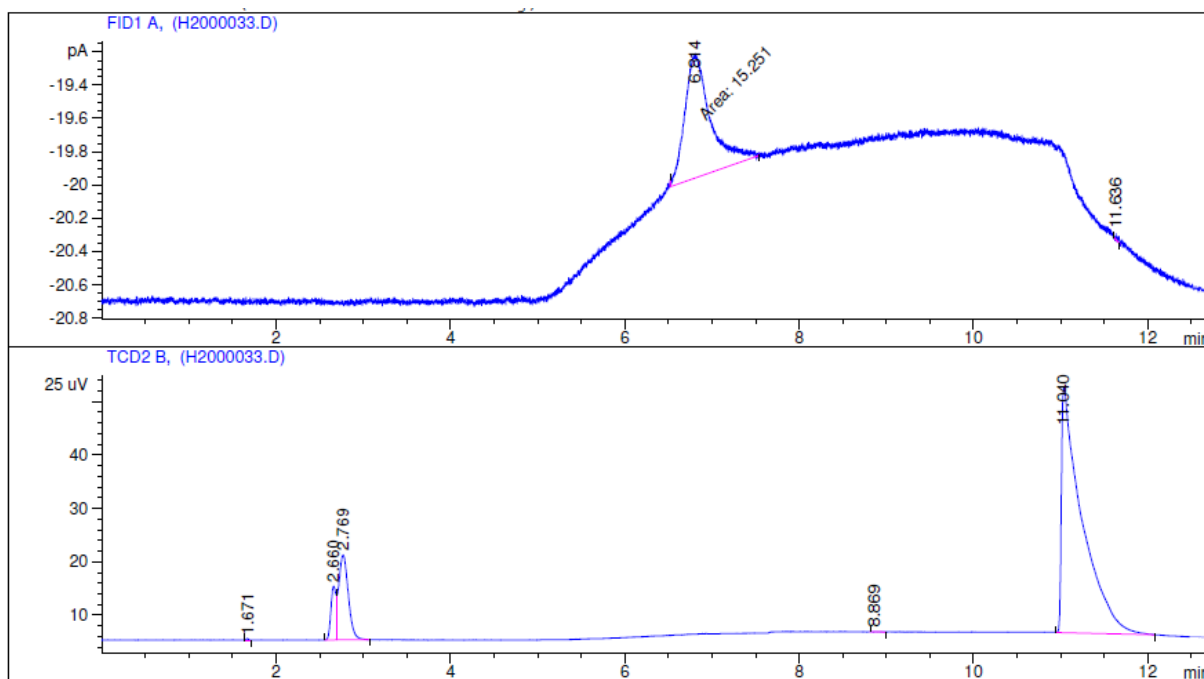


Figura 4.9: Cromatograma de reacción  $\text{CO}_2$ -Dióxido de titanio.

NHE). Mientras tanto la parte alta de la banda de valencia debe ser mas positivo que el potencial redox de  $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$  (1.23 V) [48].

### 4.2.3. Proceso con excedentes de iones $\text{OH}^-$ procedentes de NaOH

Esquema de reacción B

En fotocatalisis, el proceso de recombinación genera la reducción de la reacción deseada, debido a la reversibilidad de la reacción.

Este proceso se valoró con la intención de observar el efecto causado por la disponibilidad de iones  $\text{OH}^-$  procedentes del hidróxido de sodio, con la intención de ocupar los huecos generados en la fotogeneración del par  $e^-h^+$  y promover la reacción y disponibilidad del electrón en la reacción de reducción.

Aunque el agua actúa como agente reductor en la reducción fotocatalítica del  $\text{CO}_2$ , el NaOH en solución acuosa es frecuentemente usado en esta reacción. Hay 2 razones para esto: (i) un incremento en la cantidad de  $\text{CO}_2$  disuelto, debido a que la solución caústica de NaOH, disuelve más  $\text{CO}_2$  que el agua pura, (ii) reducción de la recombinación del par electrón-hueco, permitiendo un incremento en el tiempo de decaimiento de la superficie electrónica facilitando la reducción del  $\text{CO}_2$  debido a la alta concentración de iones  $\text{OH}^-$  en solución acuosa podría actuar como un fuerte secuestrador de huecos y formar radicales  $\bullet\text{OH}$  [49].

Los resultados obtenidos demuestran una mejor eficiencia para el primer caso, como se muestra en la grafica de pH 10, Figura 4.10 y pH 12, Figura 4.11. La gráfica de Figura 4.12, demuestra el comparativo de ambos esquemas en el que se aprecia claramente la ventaja en la reacción de pH 10. Se presenta tambien el cromatograma del fin de la reacción para cada caso en Figura 4.13 y Figura 4.14.

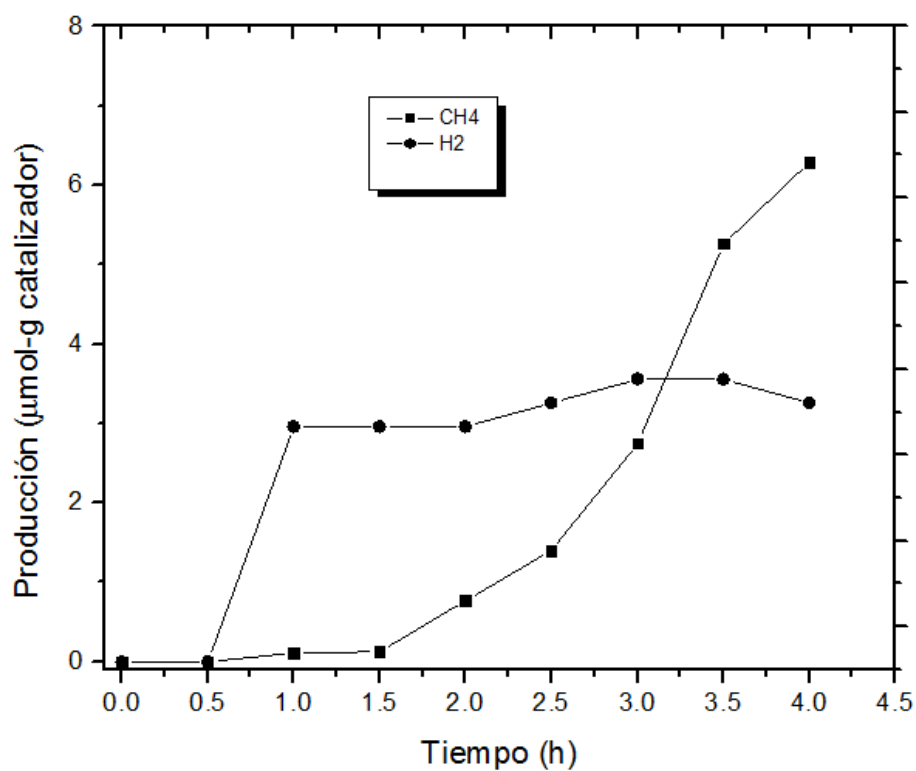


Figura 4.10: Producción obtenida a pH 10. Esquema B10.

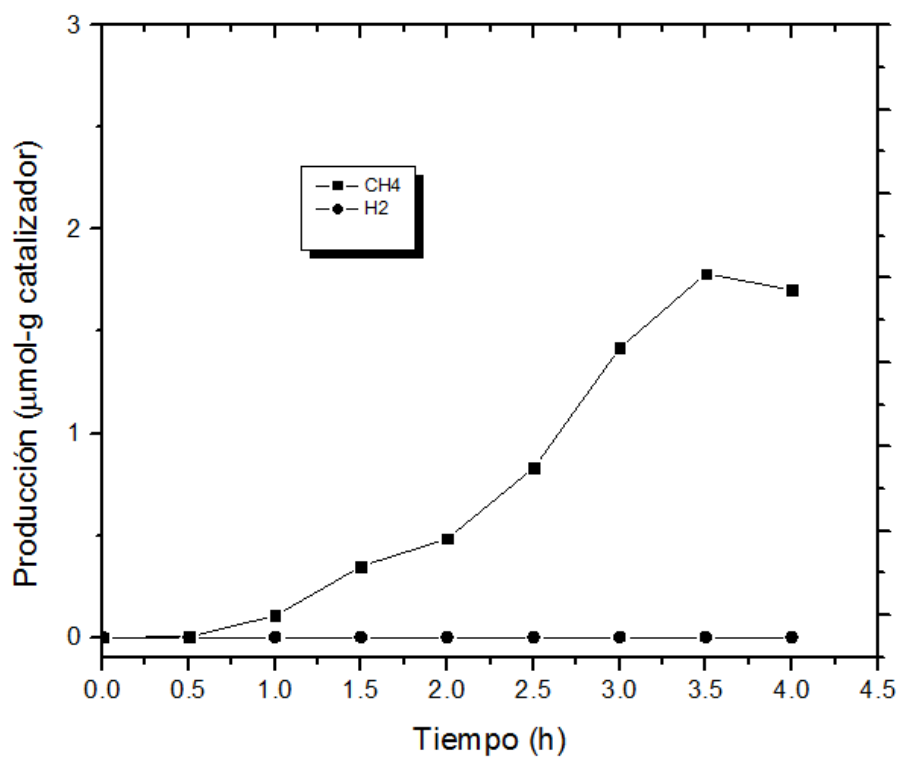


Figura 4.11: Producción obtenida a pH 12. Esquema B12.

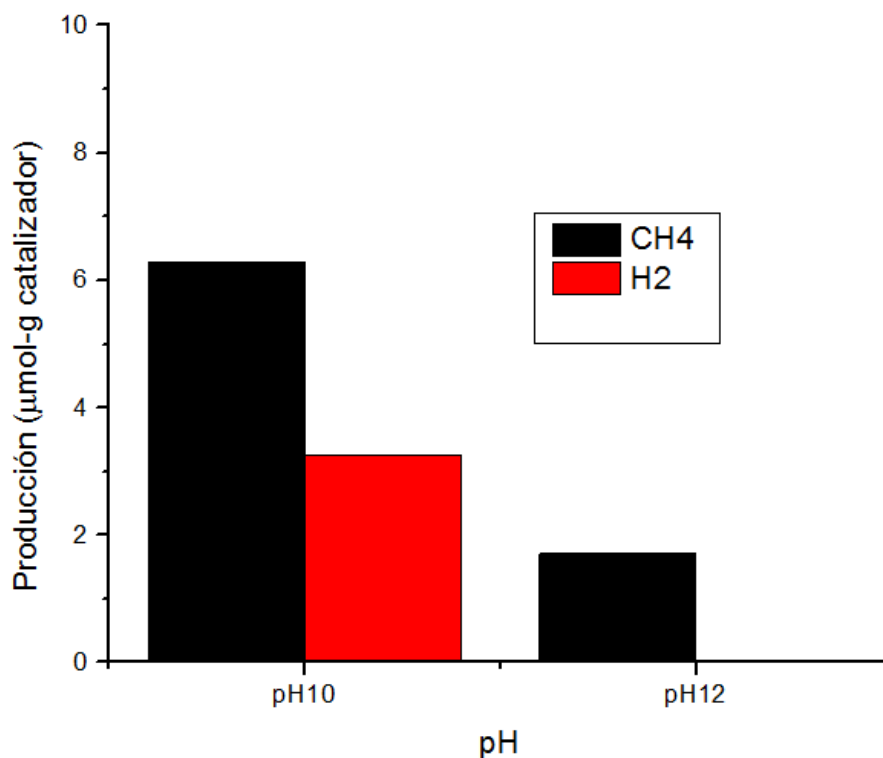


Figura 4.12: Comparación de producción Vs pH.

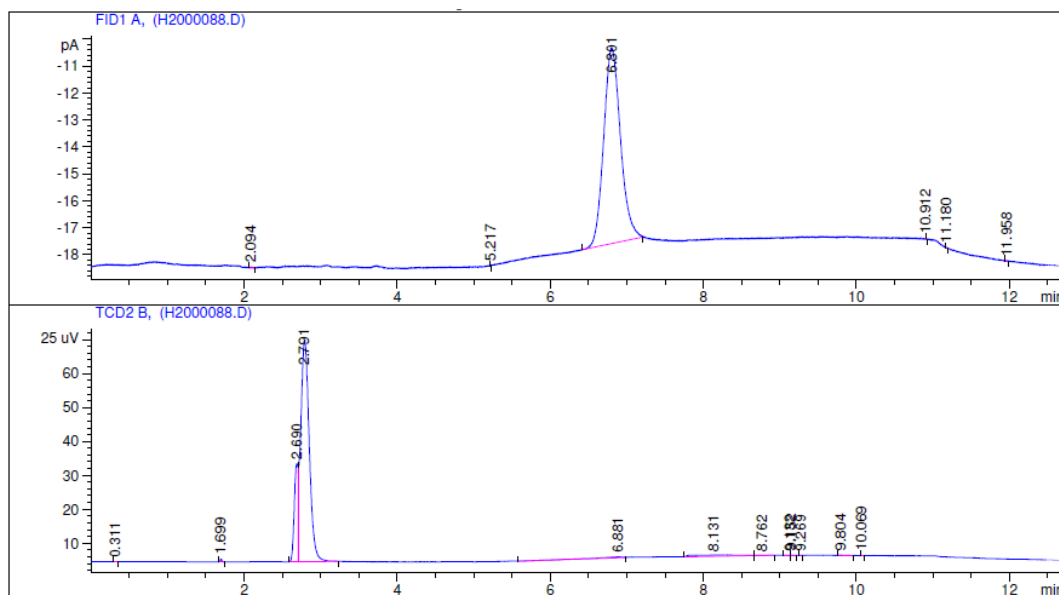


Figura 4.13: Cromatograma de reacción a pH 10.

Los parámetros de operación como el pH tienen un efecto importante en el desempeño de fotocatalisis heterogénea, debido al proceso de agregación de la partícula, la cual reduce la accesibilidad a los sitios activos de la superficie, bloqueando los eventos de excitación dentro del catalizador. El pH también afecta al estado de ionización de la superficie del catalizador y los compuestos orgánicos afectando en el sorbato la interacción de la superficie que impacta en el desempeño debido al secuestro de radicales  $\bullet\text{OH}$ . El pH de la suspensión tiene un efecto dramático sobre la reactividad y la eficiencia del fotocataliza-

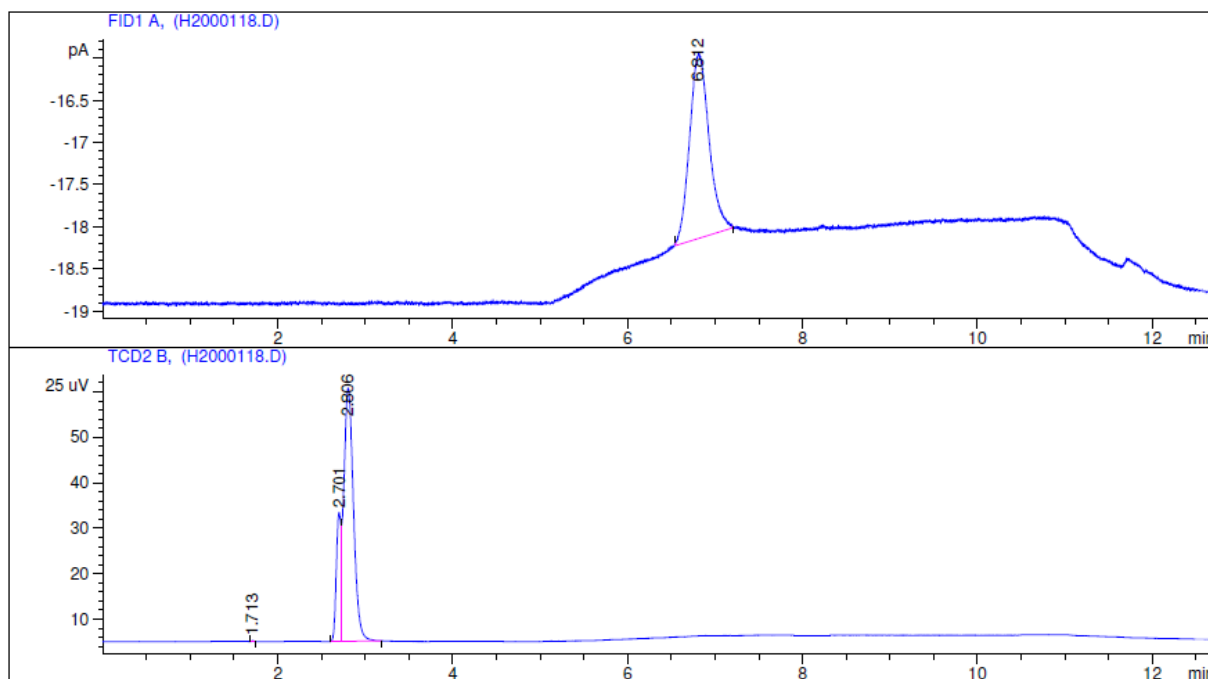


Figura 4.14: Cromatograma de reacción a pH 12.

por debido a las interacciones superficie-partícula, afectando la velocidad y el modo de degradación en la reacción [50].

Se llevó a cabo una serie de ensayos para determinar el comportamiento del tamaño de partícula dado por el equipo Nanoplus modificando el pH del medio acuoso. El pH de la solución se consiguió adicionando ácido clorhídrico e hidróxido de sodio según el caso para conseguir los valores de 4, 7, 10 y 12. Los valores obtenidos se muestran en la Figura 4.15 y en la gráfica de Figura 4.16 consecuencia de estos resultados.

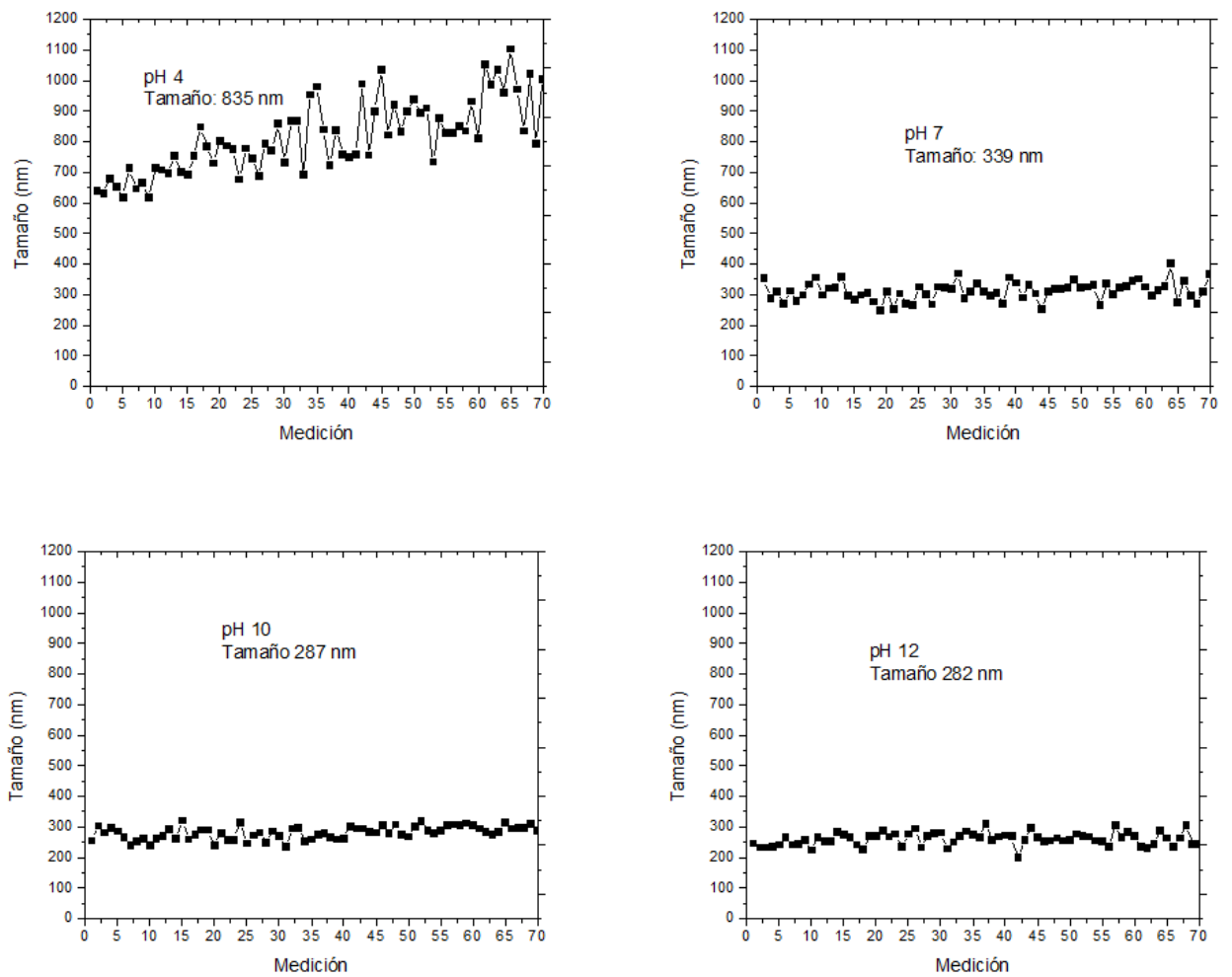


Figura 4.15: Tamaño de partícula a pH 4, 7, 10 y 12.

Carlos A. Pineda y colaboradores [51], investigaron sobre los efectos del pH sobre la degradación de ferricianuro acuoso mediante fotólisis y fotocatalisis bajo irradiación solar, consiguiendo una liberación mayor de iones cianuro a un pH 12 que en el medio neutro, concluyendo que la reacción es influenciada por el pH.

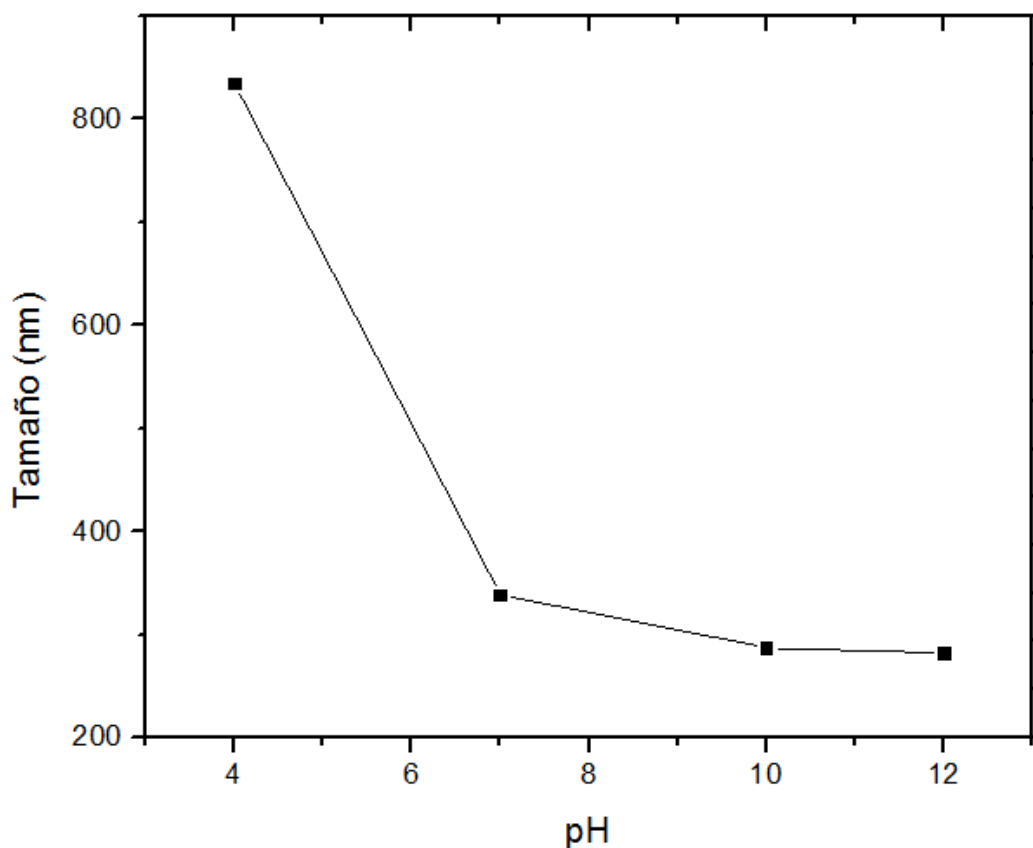


Figura 4.16: Efecto del pH en el tamaño de partícula.

#### 4.2.4. Fotocatálisis con agente de sacrificio

Esquema de reacción C

Con la finalidad de incrementar la capacidad de atrapar los huecos y promover la reacción de reducción deseada, se adicionó alcohol isopropílico como agente de sacrificio de manera que se dispondría de iones  $\text{OH}^-$  provenientes del hidróxido de sodio y de  $\text{OH}^-$  procedentes del radical del grupo alquílico.

Uno de los inconvenientes en el proceso de separación del agua mediante fotocatalisis es la baja producción de hidrógeno como resultado de la extremadamente rápida recombinación del par electrón-hueco generado sobre la superficie del catalizador. Entre las formas de mejorar la eficiencia de este proceso esta la adición de especies orgánicas [52].

Los agentes de sacrificio comunmente usados como el metanol, etanol, y glicerol son diluidos en agua para atrapar los huecos generados, facilitando la separación de cargas [53]. El resultado en este planteamiento se muestra en la Figura 4.17, y tambien se puede observar el cromatograma en Figura 4.18 con la presencia de los gases metano e hidrógeno.

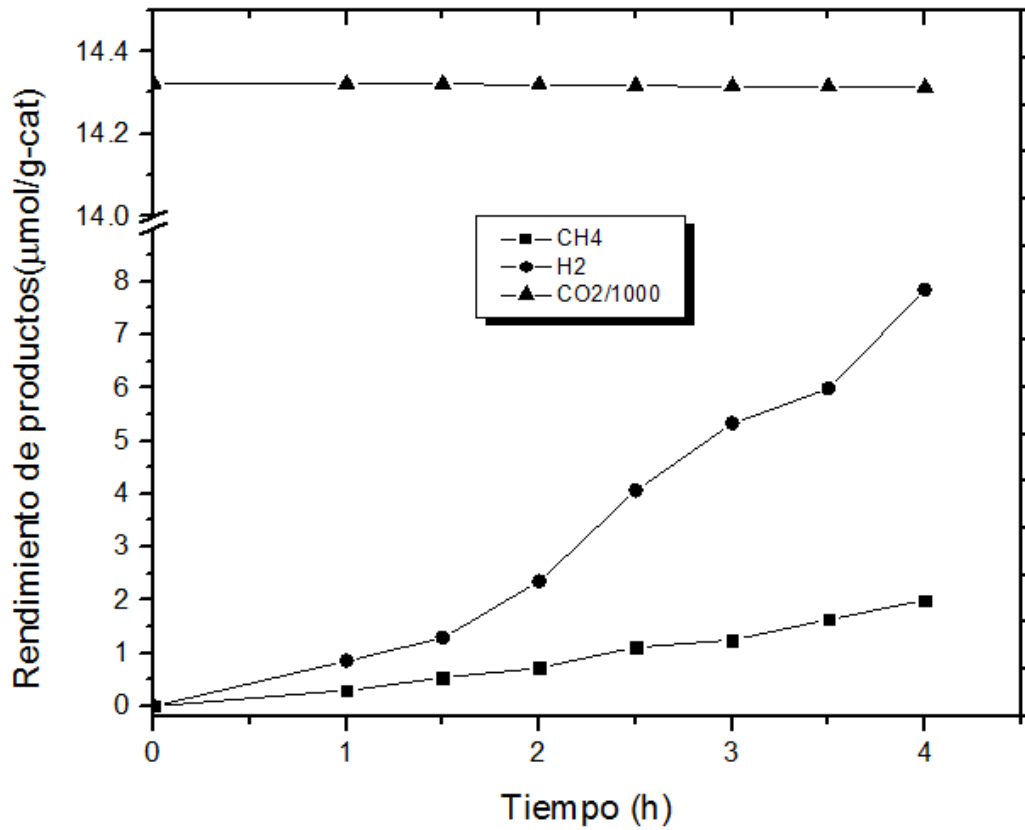


Figura 4.17: Producción con agente de sacrificio y 2 l de dióxido de carbono. Esquema C2.

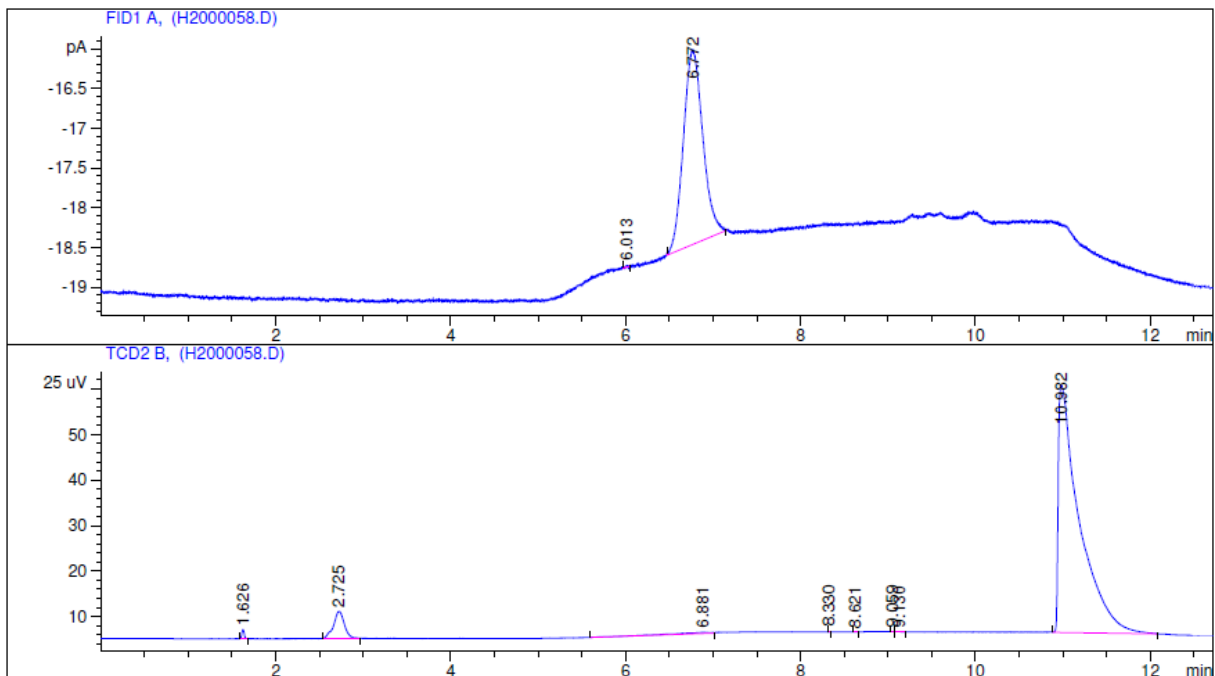


Figura 4.18: Cromatograma de producción con agente de sacrificio y dióxido de carbono.



### 4.3. ANALISIS DE RESULTADOS

#### 4.3.1. Análisis de planteamientos de reducción del CO<sub>2</sub>

De acuerdo a los resultados anteriormente presentados se observa que el caso en que se emplea el agente de sacrificio da mejores resultados en la cantidad global de combustibles producidos, motivo por el cual se determina continuar los ensayos de optimización para dicho esquema como se observa en Tabla 4.2 y Figura 4.19.

Tabla 4.2: Resultados de 3 esquemas de reacción.

Reacción	$\mu$ mol H <sub>2</sub>	$\mu$ mol CH <sub>4</sub>	Total
A	0	0.61152	0.61152
B	3.2573	6.28369	9.541
C	7.8395	1.99091	9.83

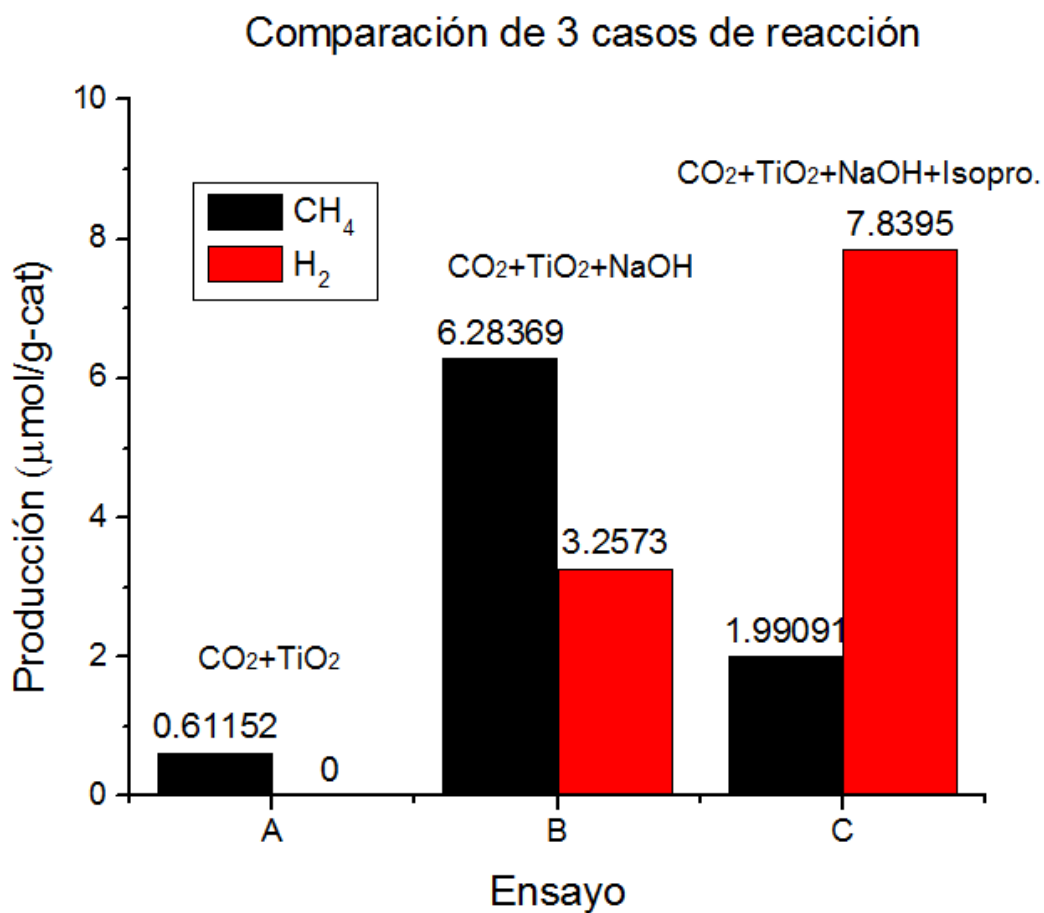


Figura 4.19: Comparación de esquemas de reacción fotocatalítica.

### 4.3.2. Optimización del proceso REDOX con secuestradores de huecos

Los secuestradores de huecos empleados como NaOH y alcohol isopropílico, junto con el esquema de reacción general, fueron sometidos a un proceso de mejora incrementando y reduciendo la cantidad de CO<sub>2</sub> adicionado. En el caso de disminución, la cantidad de dióxido de carbono adicionado fue de 1 L con el cual se obtuvieron los siguientes resultados. Figuras 4.20 y 4.21.

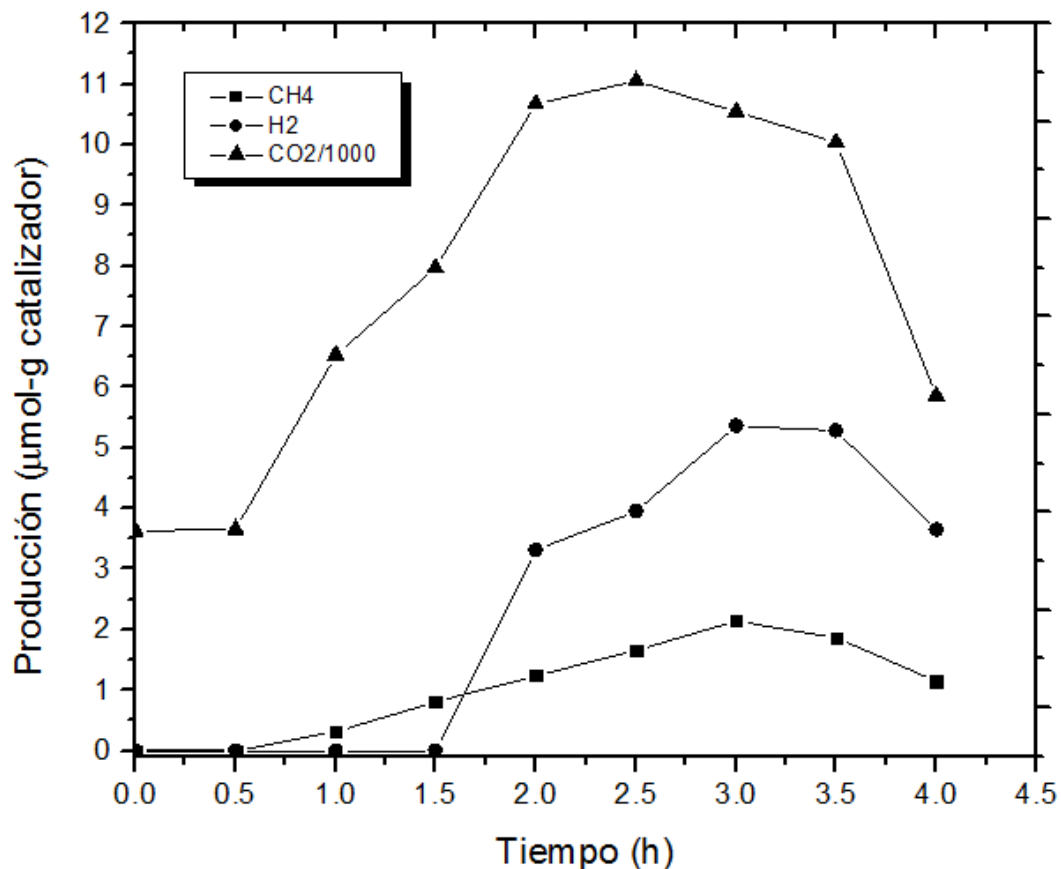


Figura 4.20: Gráfica de producción con 1 L de dióxido de carbono. Esquema C1.

Cuando se incrementó la cantidad de CO<sub>2</sub> de 2 a 3 L, se observó el proceso de mayor eficiencia de todos los propuestos. Figuras 4.22 y 4.23. Estos esquemas de reacción se identificaron como C1, C2 y C3 para adición de 1, 2 y 3 L de CO<sub>2</sub>.

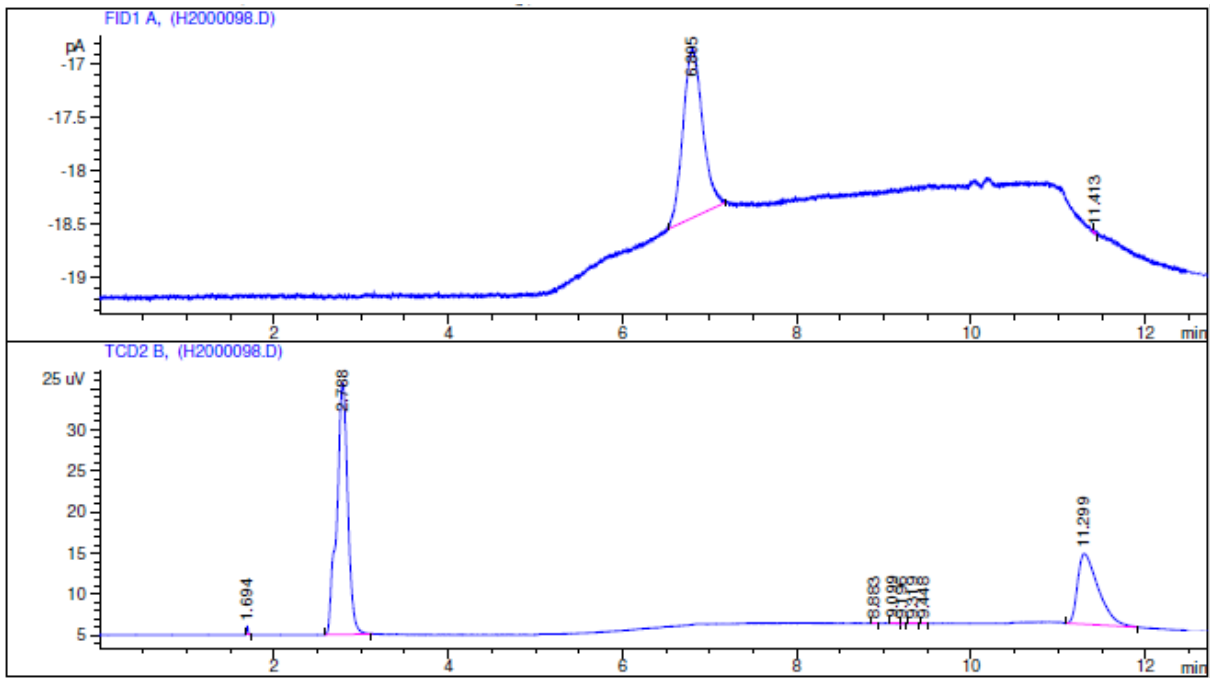


Figura 4.21: Cromatograma de producción con 1 L de dióxido de carbono.

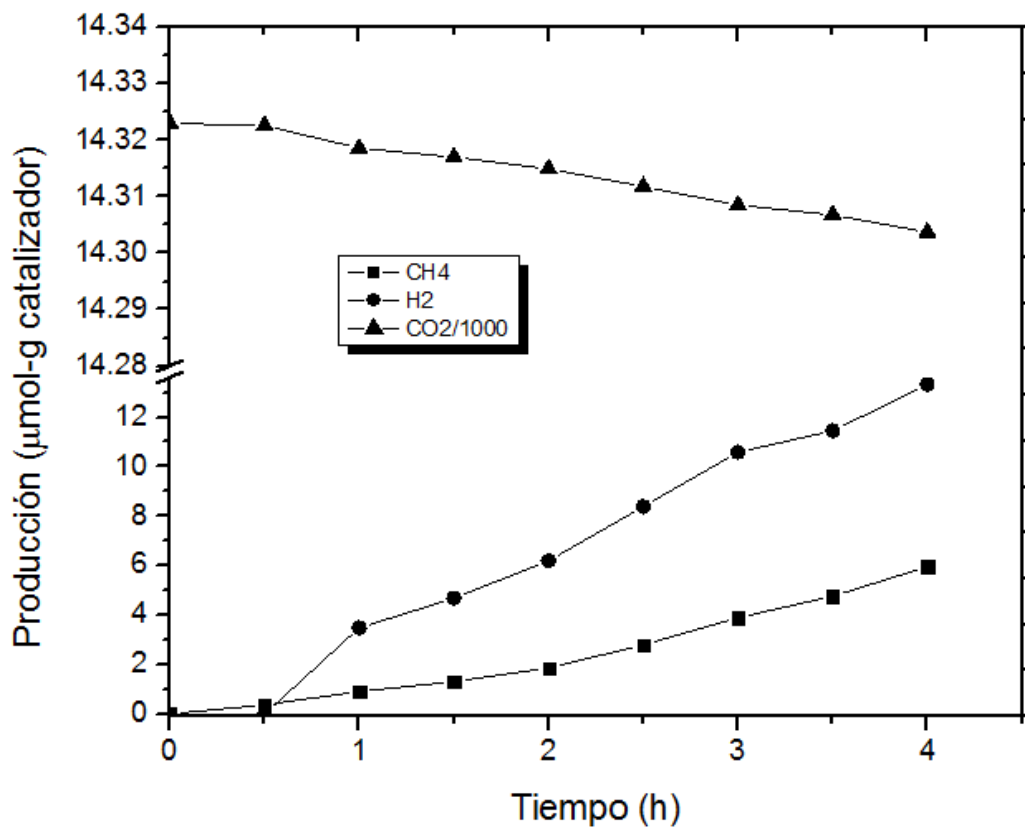


Figura 4.22: Gráfica de producción con 3 L de dióxido de carbono. Esquema C3.

En la gráfica 4.24 se puede observar el comportamiento de la producción de hidrógeno para cada sistema propuesto.

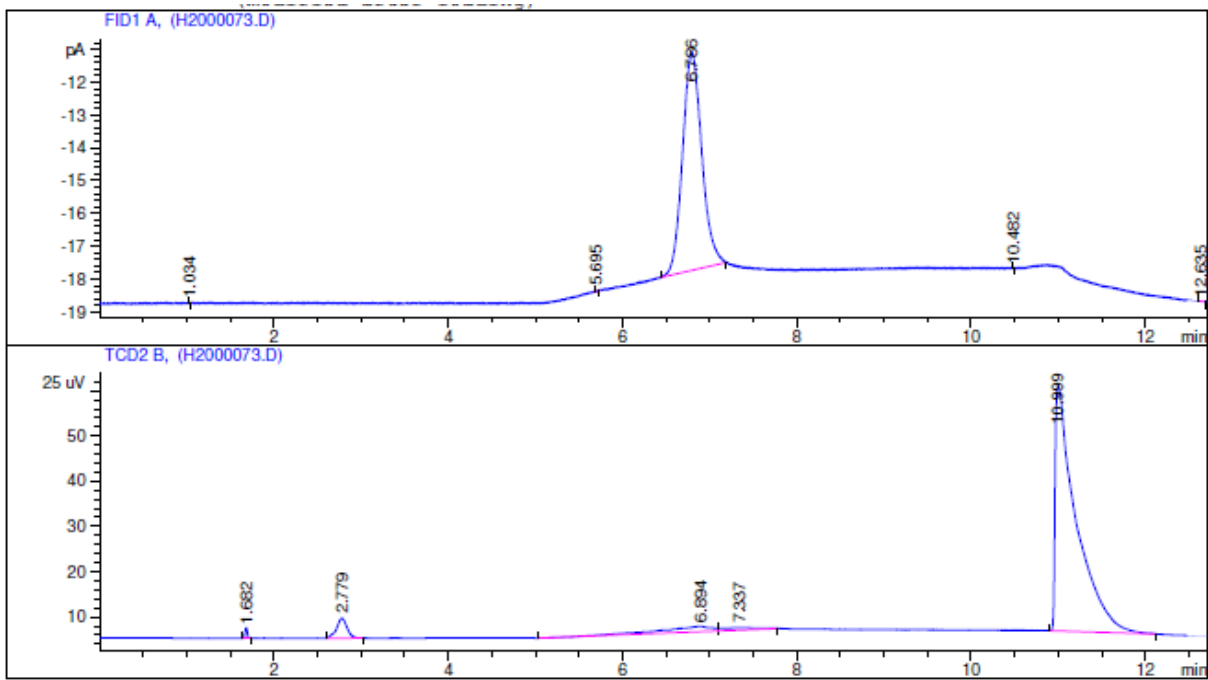


Figura 4.23: Cromatograma de producción con 3 L de dióxido de carbono.

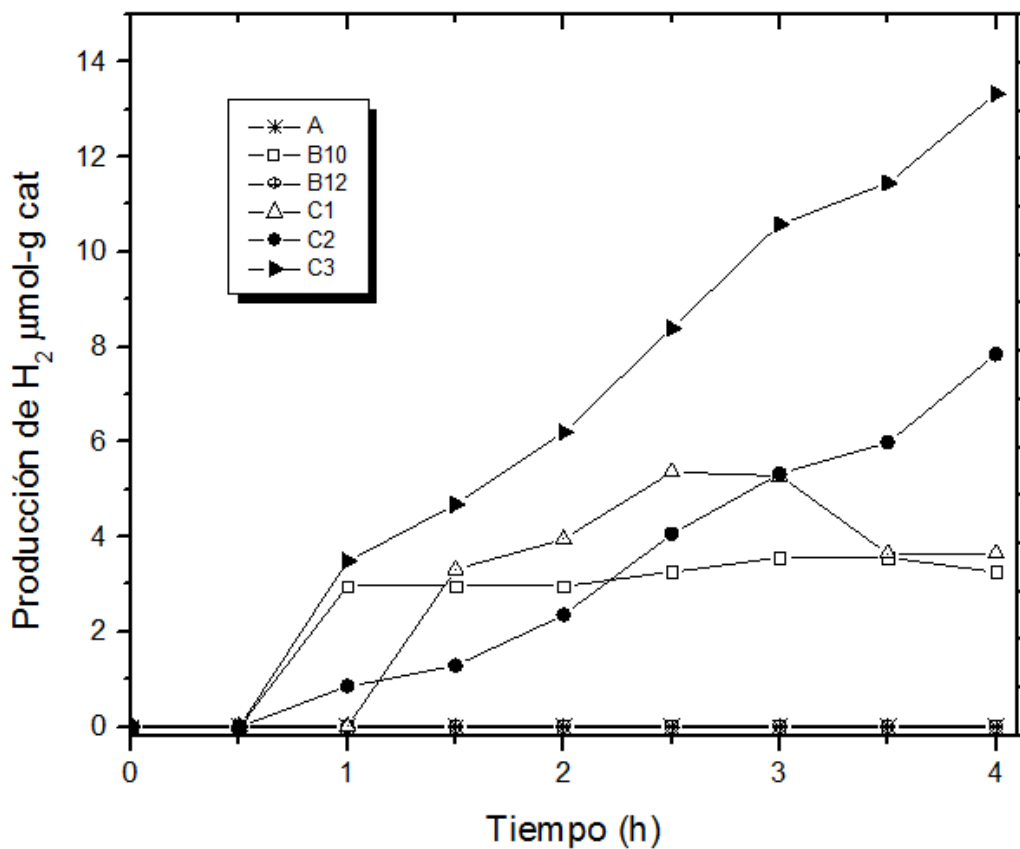


Figura 4.24: Producción de hidrógeno para cada esquema propuesto.

En la gráfica 4.25 se puede observar el comportamiento de la producción de metano para cada sistema propuesto.

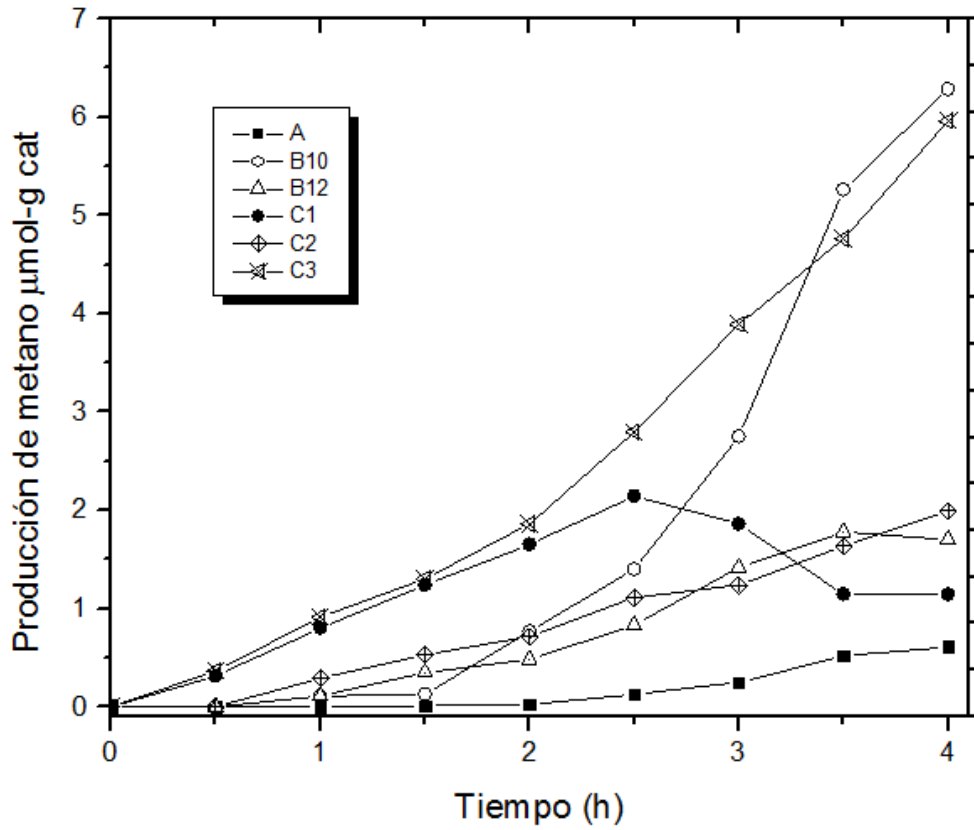


Figura 4.25: Producción de metano para cada esquema propuesto.

En la gráfica 4.26 se puede observar el comportamiento de la producción de la cantidad total de combustible hidrógeno y metano para cada esquema propuesto.

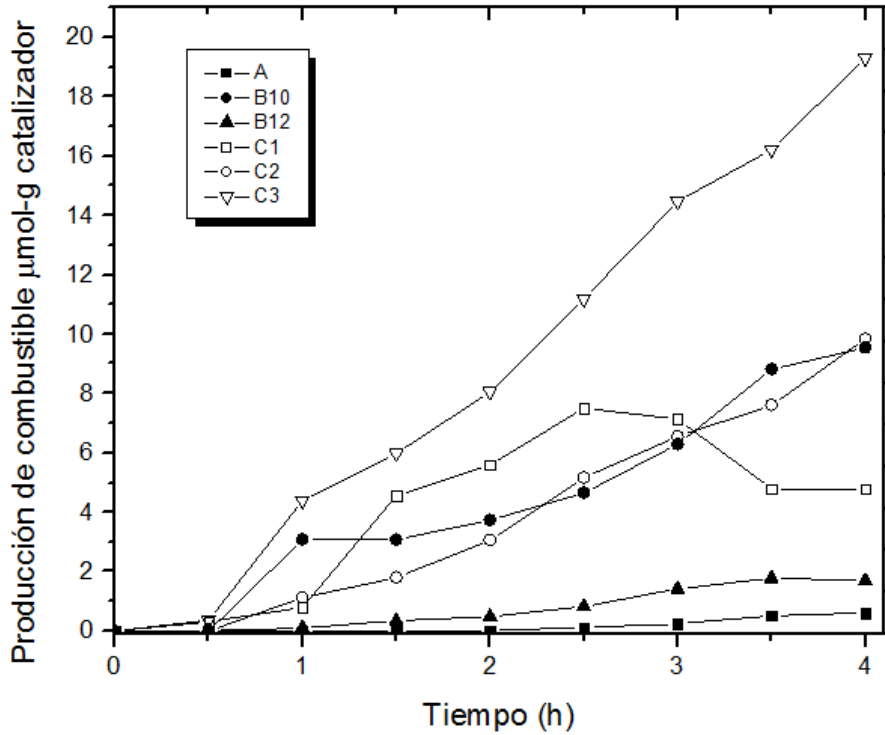


Figura 4.26: Producción total de combustible para cada esquema propuesto.

En la gráfica 4.27 se puede observar la comprobación del efecto de la lámpara UV, antes y después de encenderse. Antes de encender no hay producción, una vez encendida, después de media hora inicia la producción de metano. La gráfica es para el caso de 3 L de dióxido de carbono.

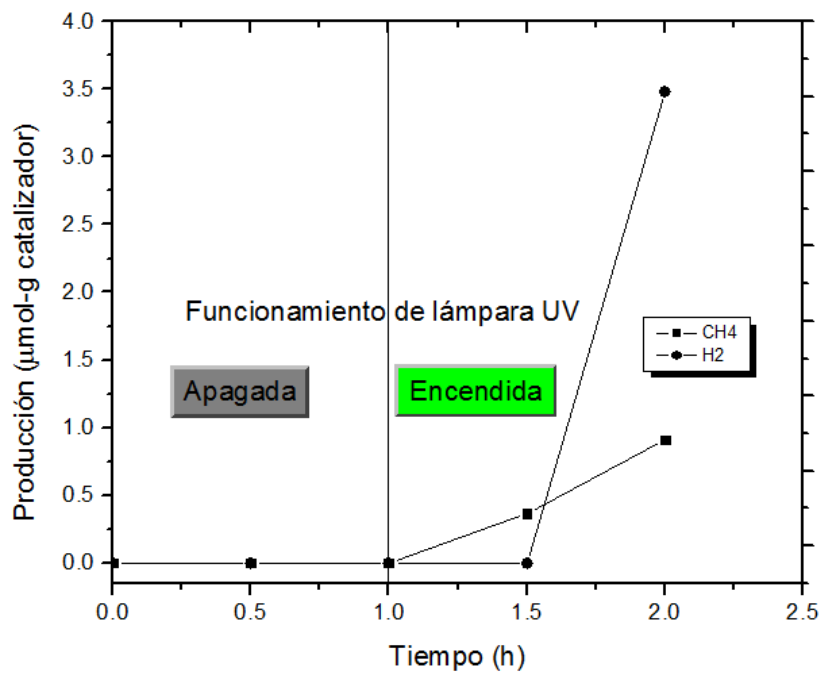


Figura 4.27: Efecto de encendido-apagado de lámpara UV.

### 4.3.3. Aplicación de ciclos de reuso del catalizador

La estabilidad de la fotoactividad del catalizador, se demostró con la aplicación de ciclos de reuso al esquema de reacción mas eficiente que fue el que requirió donadores de iones y 3 L de dióxido de carbono. El reuso del catalizador se aplicó en 4 ciclos, demostrándose la estabilidad del semiconductor como se observa en la Figuras 4.28 y 4.29 en las producciones de hidrógeno y metano.

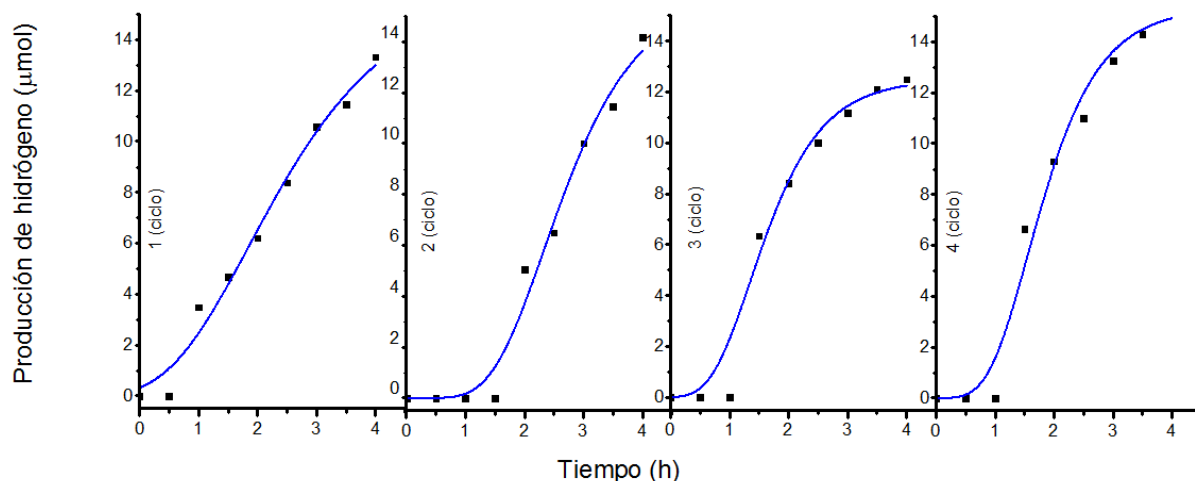


Figura 4.28: Producción de hidrógeno y ciclos de reuso del catalizador.

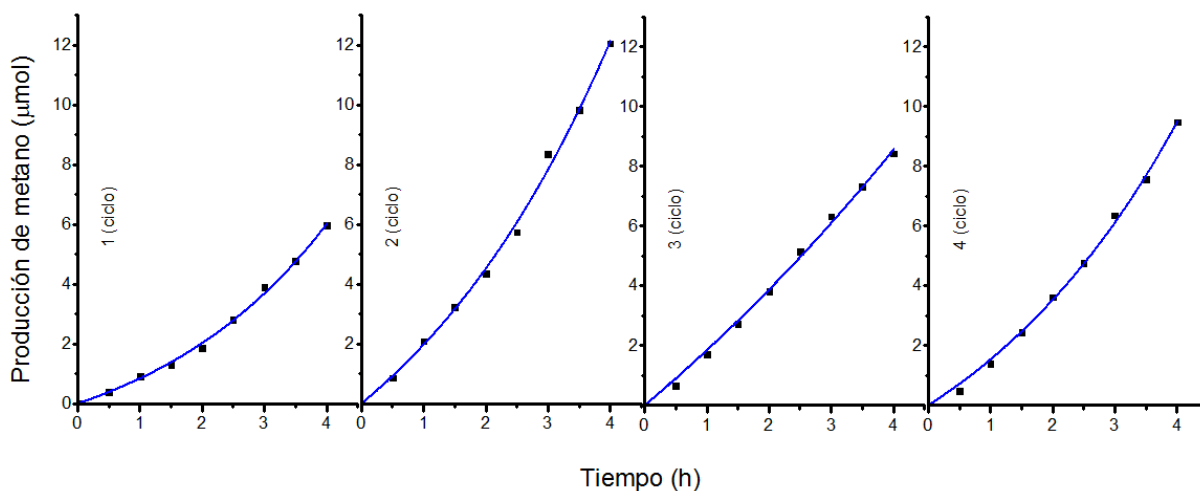


Figura 4.29: Producción de metano y ciclos de reuso del catalizador.

### 4.3.4. Análisis de la solución acuosa

Posterior a la reacción, se analizó la solución acuosa pretendiendo encontrar metanol dado que el mecanismo de reacción permite la formación de dicho alcohol. Los métodos usados para esta determinación fueron el uso espectroscopía infraroja y el método colorimétrico con nitroprusito sódico a 481 nm de longitud de onda.

Dado que la presencia del medio acuoso enmascara a los grupos funcionales sobre todo por el grupo OH perteneciente tanto al agua como al alcohol, se decidió realizar una serie

de espectros IR con los diferentes componentes para verificar el efecto de cada uno de ellos en el espectro.

Las diversas combinaciones se realizaron entre los componentes agua, dióxido de titanio, dióxido de carbono, alcohol isopropílico e hidróxido de sodio para incrementar el pH de la solución. Se obtuvieron los siguientes espectros de las Figuras 4.30, espectro IR del agua destilada, 4.31 solución de 1 g/l de dióxido de titanio y burbujeado con dióxido de carbono, 4.32 isopropanol al 10% en agua destilada, 4.33 espectro de metanol puro, 4.34 espectro IR de la muestra problema.:

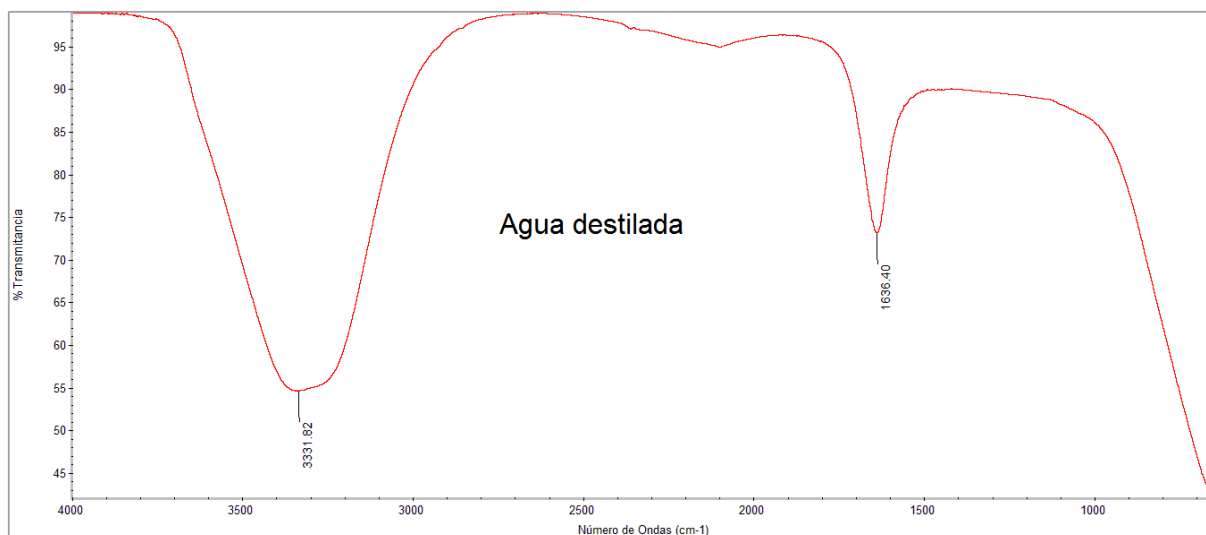


Figura 4.30: Espectro IR de agua destilada.

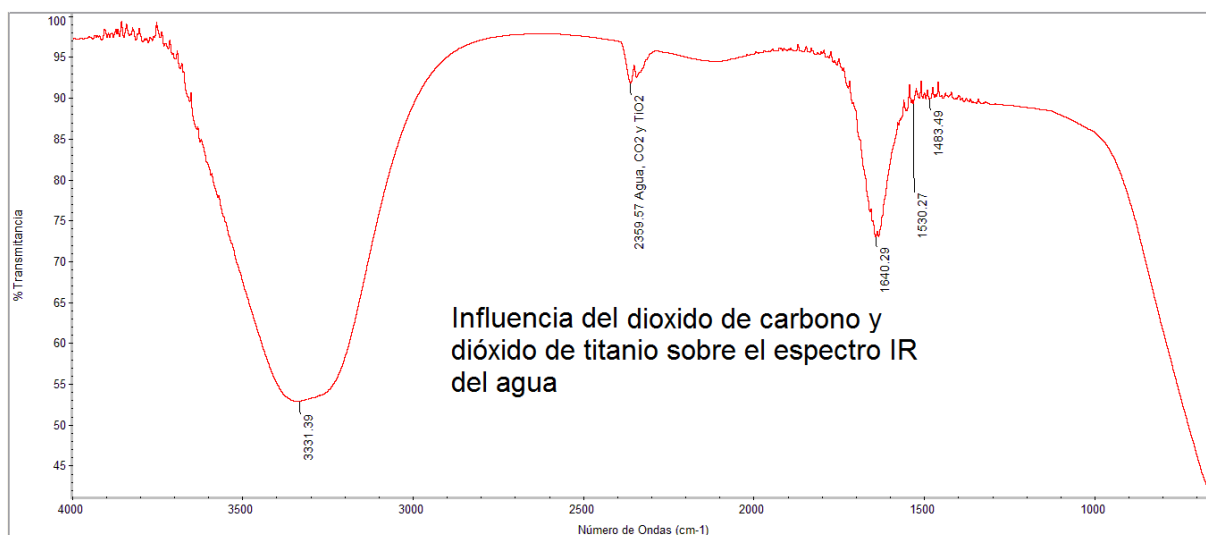


Figura 4.31: Espectro IR de solución acuosa de dióxido de titanio burbujeado con dióxido de carbono.

Para la determinación de metanol, se aplicó el método colorimétrico con nitroprusiato sódico, el cual tiene un límite de detección de 0.012 g/ml realizó la curva de estándares de metanol a diferentes concentraciones y se obtuvo el porcentaje de absorbancia a 481 nm para cada muestra como se observa en la tabla 4.3. Los estándares obtenidos para la



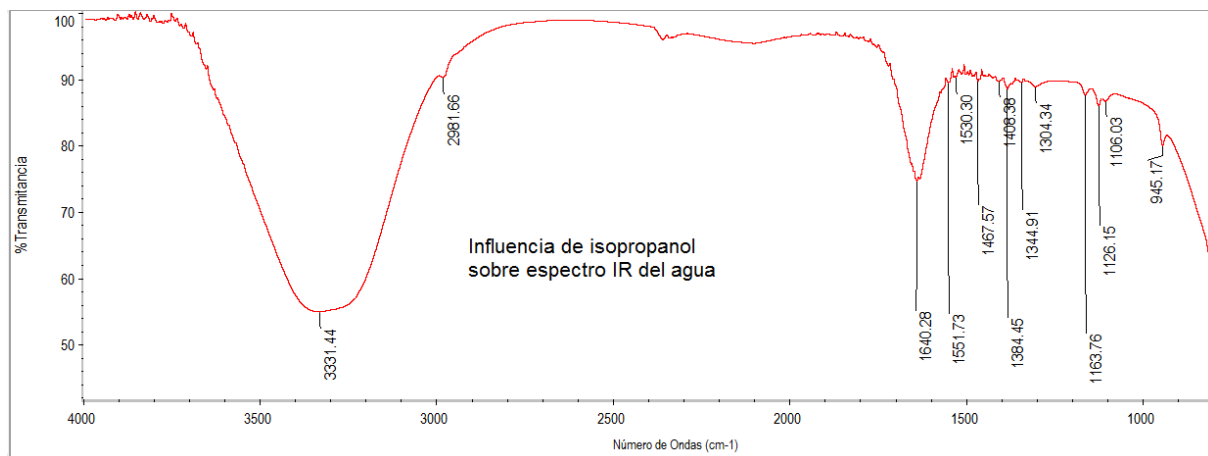


Figura 4.32: Espectro IR de solución acuosa de isopropanol.

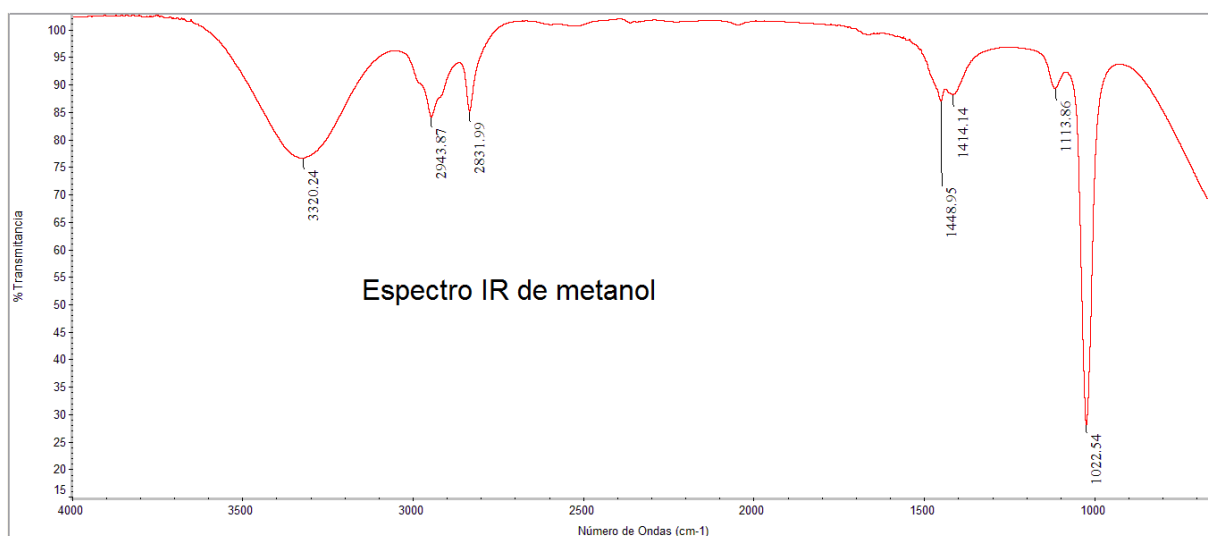


Figura 4.33: Espectro IR de metanol.

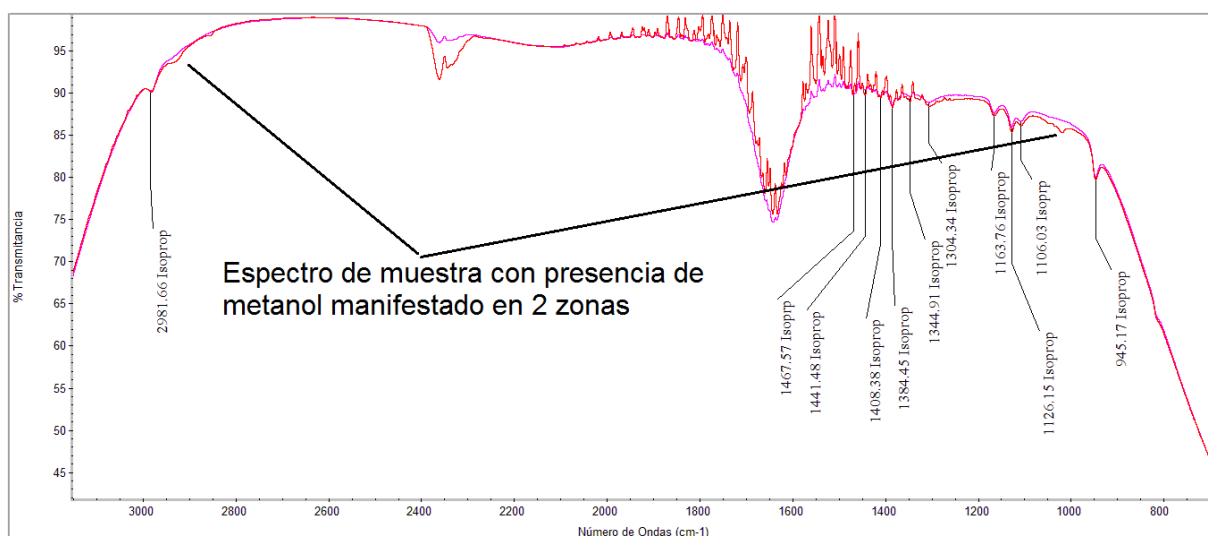


Figura 4.34: Espectro de muestra del reactor con presencia de metanol.

Tabla 4.3: Estándares de metanol Vs absorbancia a 481 nm.

Muestra	Concentración ppm	% absorbancia
1	0	1.721
2	1.2	2.132
3	2.4	2.455
4	3.6	2.833
5	4.8	3.101
6	6.0	3.452
7	7.20	3.670
M1	0.111	1.77
M2	0.144	1.78

lectura en el equipo UV-Vis, así como los resultados obtenidos de absorbancia, pueden observarse en las Figuras 4.35,4.36 y 4.37.

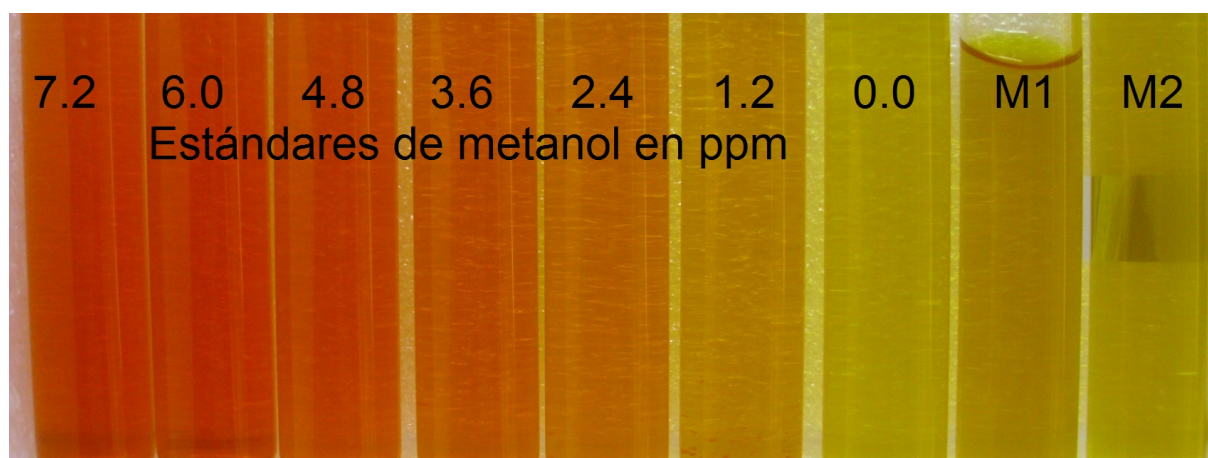


Figura 4.35: Estándares de metanol en Nitroprusiato sódico y muestras indicando presencia de metanol.

### Gráfica de absorbancia Vs concentración de metanol

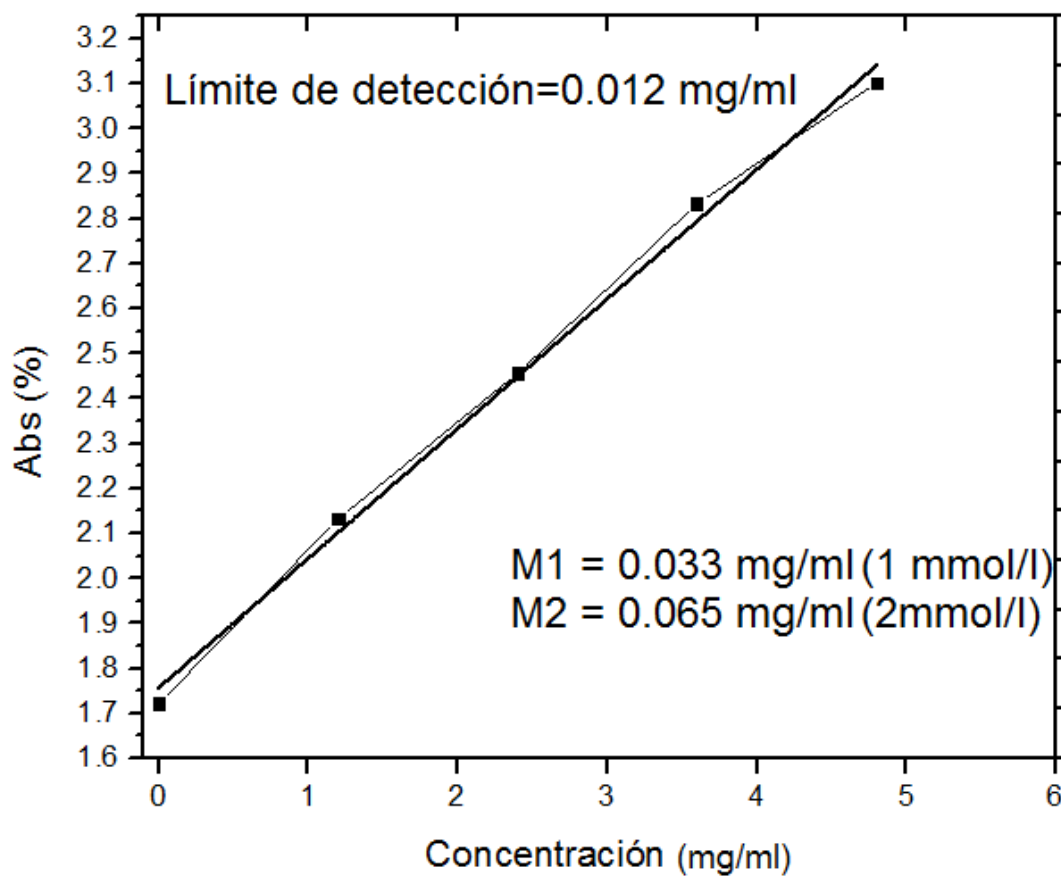


Figura 4.36: Absorbancia y concentración de metanol.

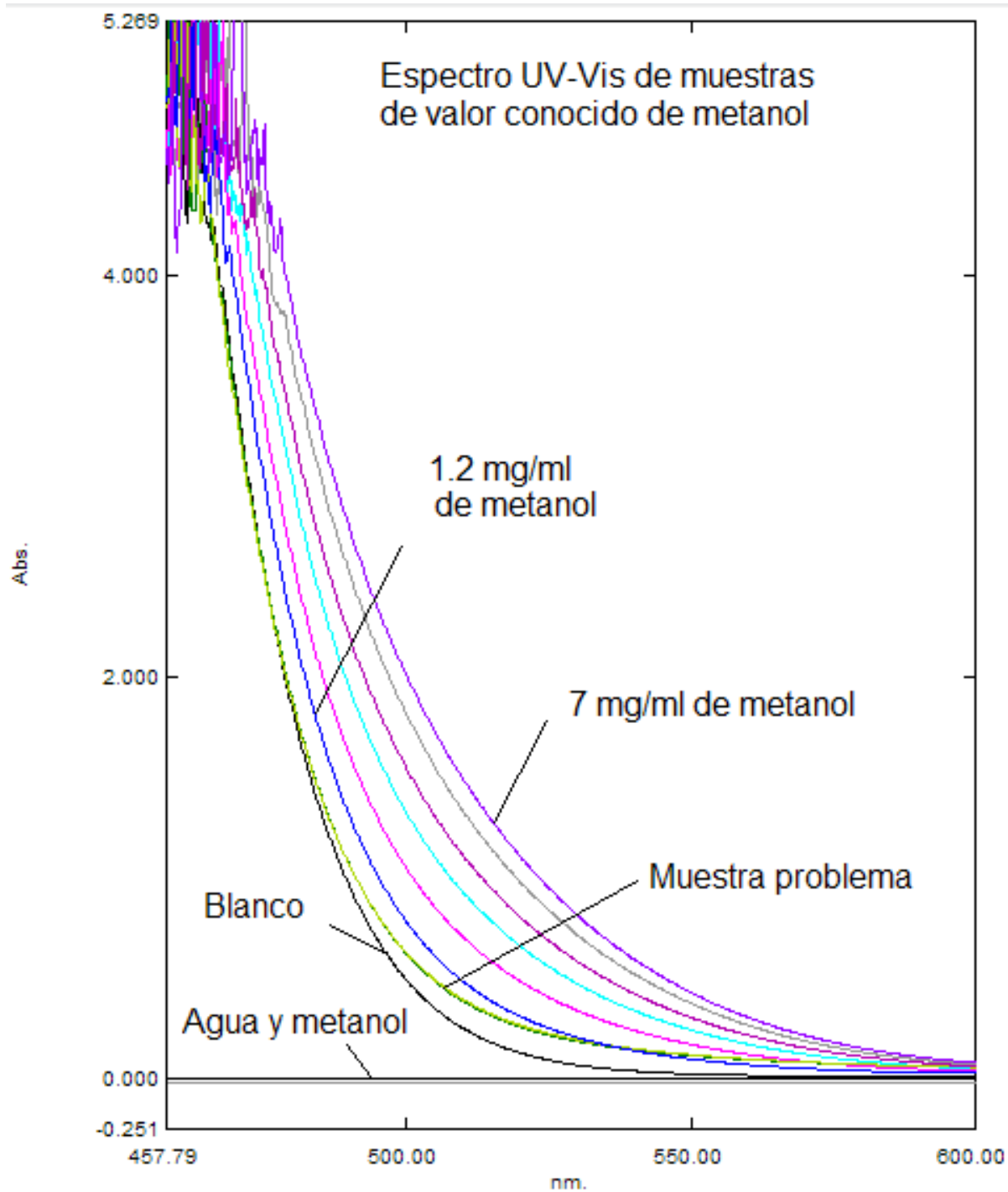
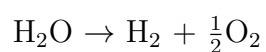
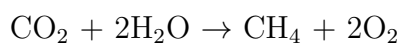
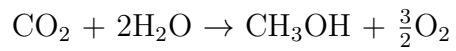


Figura 4.37: Absorbancia y concentración de metanol mediante UV-Vis.

#### 4.3.5. Eficiencia energética

Las reacciones propuestas de acuerdo a los productos obtenidos son:





De acuerdo a las energías de enlace de cada reacción, se obtiene el calor de reacción total, como una sumatoria de las 3 reacciones según las cantidades producidas de cada combustible. El total de energía utilizada corresponde a 2.12 KJ, provenientes de la lámpara UV de 25 W durante 4 h. Esto indica una eficiencia energética de 0.0059. Para contaminantes del aire Hugo de Lasa y colaboradores [80], reporta un rendimiento con valor de 0.02 a 0.025 de uso de la energía del fotón. M. Schiavello y colaboradores reportan un rendimiento cuántico como la relación entre moléculas reactantes y fotones absorbidos de 0.017 [81].



# Capítulo 5

## CONCLUSIONES

- El diseño del fotorreactor se basó en 4 aspectos fundamentales: mantener la temperatura de la reacción exotérmica, elevar la absorción del CO<sub>2</sub>, cubrir el volumen completo de radiación y mantener la solución homogénea en el reactor.
- Tanto la desorción de gas dióxido de carbono como los efectos fototérmicos en la reacción, se evitaron manteniendo la solución a temperatura promedio de 30 °C.
- La difusión adecuada del gas promovió la saturación del medio acuoso con dióxido de carbono.
- La intensidad de la luz en la pared del reactor, depende de la concentración del dióxido de titanio, por esta razón, la efectividad del alcance de la luz UV de 10 μW/cm<sup>2</sup> en la pared interna del fotorreactor, permitió que la reacción se efectuara en todo el volumen de la suspensión.
- La concentración homogénea del dióxido de titanio de 1 g/L en el volumen del reactor se consiguió mediante agitación magnética a 600 rpm.
- El fotorreactor en acero inoxidable y los componentes empleados en la construcción, fueron necesariamente inertes debido al nivel de alcalinidad usado en el medio de reacción.
- Los productos de reacción obtenidos en el proceso de 4 horas para el mejor esquema de reacción fueron de 5.95 μmol de metano, 13.32 μmol de hidrógeno y 2 mmol de metanol por g de catalizador. El dióxido de carbono contenido en la cámara sin líquido del reactor es de 14300 μmoles.
- El TiO<sub>2</sub> es reusable ya que mantiene sus propiedades fotocatalíticas bajo las condiciones experimentadas, como se observó en 4 ciclos de reuso.

## TRABAJOS FUTUROS

Los trabajos futuros relacionados con la producción de energéticos a partir de dióxido de carbono mediante fotocatalisis que darían secuencia a el trabajo desarrollado en esta tesis, se enlistan a continuación:

- Modificación del fotocatalizador para tener respuesta ante el espectro visible.
- Exploración de nuevas condiciones de reacción (temperatura, pH, tiempo de reacción)
- Desarrollo de tecnología sustentable, a partir de estos resultados.



# Bibliografía

- [1] Shunsuke Sato, Takeo Arai, Takeshi Morikawa. *J Inorg. Chem.*, **2014**, 54, 5105-5113.
- [2] Engelbert Portenkirchner, Kerstin Oppelt, Christoph Ulbricht, Daniel A.M. Egbe, Helmut Neugebauer, Günther Knör, Niyazi Serdar Sariciftci. *J of Organometallic Chem*, **2012**, 716, 19-25.
- [3] Kamila Koci, Lenka Matejova, Martin Reli, Libor Capek, Vlastimil Matejka, Zdenek Lacny, Piotr Kustrowski, Lucie Obalová. *Catalysis Today*, **2014**, 230, 20-26.
- [4] Atefe Ahmad Beigi, Shohreh Fatemi, Zeinab Salehi. *J of CO<sub>2</sub> utilization*, **2014**, 7, 23-29.
- [5] Stefan Neatu, Juan Antonio Macía-Agulló. Patricia Concepción, Hermenegildo García. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 15969-15976.
- [6] Jacob Jensen, Mette Mikkelsen, Frederik C. Krebs. *Solar Energy Mat and Solar Cells*, **2011**, 95, 2949-2958
- [7] Guangtong Zeng, Jing Qiu, Zhen Li, Prathamesh Pavaskar, Stephen B. Cronin. *ACS catal.* **2014**, 4, 3512-3516
- [8] Kimfung Li, Xiaoqiang An, Kyeong Hyeon Park, Majeda Khraisheh, Junwang Tang. *Catalysis Today*, **2014**, 224, 3-12.
- [9] Wei-Ning Wang, Johnathon Soulis, Y. Jeffrey Yang, Pratim Biswas. *Aerosol and Air Quality R.* **2014**. 14. 533-549
- [10] Chunni Tang, Wenquian Hou, Enzhou Liu, Xiaoyun Hu, Jun Fan. *J of Luminescence*. **2014**. 154. 305-309
- [11] Tatsuto Yui, Akira Kan, Chieko Saitoh, Kazuhide Koike, Takashi Ibusuki, Osamu Ishitani. *ACS Appl Mater Interfaces*, **2011**, 3, 2594-2600
- [12] Bastian Mei, Anna Pougin, Jennifer Strunk. *J of Catalysis*, **2013**, 306, 184-189.
- [13] Amin Taheri Najafabadi. *Int . J. Energy Res.* **2013**, 37, 485-499
- [14] Muhammad Naeem Ashiq, Yanjie Wang, Muhammad Fahad Ehsan, Tao He. *Sci Chi-na Mater*, **2015**, 58, 634-639.
- [15] Sreejon Das, W.M.A. Wan Daud. *J. Reneable and Sust Energy Rev.* **2014**. 39. 765-805
- [16] Byeong Sub Kwak, K Vignesh, No-Kuk Park, Ho-Jung Ryu, Jeom-In Baek, Misook Kang. *Fuel*. **2015**. 143. 570-576

- [17] Wenyu Zhang, Shengjun Wang, Jingguo Li, Xiaoyong Yang. *Catalysis communications*. **2015**. 59. 189-194.
- [18] Parveen Akhter, Murid Hussain, Guido Saracco, Nunzio Russo. *Fuel*. **2014**. 149. 55-65
- [19] Xianguang Meng, Tao Wang, Lequan Liu, Shuxin Ouyang, Peng Li, Huilin Hu, Tetsuya Kako, Hideo Iwai, Akihiro Tanaka, Jinhua Ye. *Angew Chem*. **2014**, 126, 11662-11666.
- [20] Francesc Sastre, Alberto V. Puga, Lichen Liu, Avelino Corma, Hermenegildo García. *J of American Chem Society*. **2014**, 136, 6798-6801
- [21] Laura B. Hoch, Thomas E. Wood, Paul G. O'Brien, Kristine Liao, Laura M. Reyes, Charles A. Mims and Geoffrey A. Ozin. *Adv. Sci*. **2014**, 1, 1400013
- [22] Wenguang Tu, Yong Zhou and Zhigang Zou. *Adv. Mater*. **2014**, 26, 4607-4626.
- [23] Xin Li, Jiuqing Wen, Jingxiang Low, Yuepin Fang y Jiaguo Yu. *Sci China Mater*. **2014**, 57, 70-100
- [24] Junseok Lee, Dan C. Sorescu and Xingyi Deng. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 10066-10069
- [25] Three bond Co LTD. *Technical news*. **2004**, 62, 1-8
- [26] Oluwafunmilola Ola, M. Mercedes Maroto-Valer. *Journal of photochemistry and photobiology C: Photochemistry reviews*. **2015**, 24, 16-42
- [27] Junwang Tang, Alexander J. Cowan, James R. Durrant, y David R. Klug. *J. Phys. Chem. C*. **2011**, 115, 3143-3150
- [28] Phairat Usubharatana, Dena McMartin, Amornvadee Veawab y Paitoon Tontiwachwuthikul. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2006**, 45, 2558-2568.
- [29] Wenxian Li. *Phys. Status Solid RRL*. **2015**, 1, 10-27
- [30] S.M. santhosh, S. Swetha, Geetha R. Balakrishna. *Cent. Eur. J. Chem.* **2010**, 8(2), 453-460.
- [31] Kazuya Nakata, Akira Fujishima. *Journal of Photochemistry and Photobiology Reviews*. **2012**, 13, 169-189
- [32] Yi Ma, Xiuli Wang, Yushuai Jia, Xiaobo -chen, Hongxian Han, y Can Li. *I Chem Rev*. **2014**, 114, 9987-10043
- [33] Severin N Habisreutinger, Lukas Schmidt-Mende, and Jacek K Stolarczyk. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 7372-7408.
- [34] César Augusto Jaramillo Páes, Gonzalo Taborda Ocampo. *Revista universidad de Caldas*. **2006**, Enero-Diciembre, 71-88.
- [35] Umar Ibrahim Gaya. *Heterogeneous Photocatalysis Using Inorganic Semiconductor Solids*. Springer Science+Business Media. Dordrecht 2014.
- [36] J.-M. Herrmann. *Topics in Catalysis*. **2005**, 34, 49-65

- [37] Lichtfouse Eric, Schwarzbauer Jan. *CO<sub>2</sub> Sequestration, Biofuels and Depollution*. **2015**.
- [38] Castellote Marta y Bengtsson Nicklas. *Principles of TiO<sub>2</sub> Photocatalysis*, **2011**, 5, 5-10
- [39] A.H. Yahaya, M.A, Gondal, A. Hameed. *Chemical Physics Letters*, **2004**, 400, 206-212
- [40] Nada M. Dimitrijevic, Baiju K. Vijayan, Oleg G. Poluektov, Tijana Rajh, Kimberly A. Gray, Haiying He, y Peter Zapol. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 3964-3971.
- [41] Hanan H. Mohamed, Detlef W. Bahnemann. *Applied Catalysis B: Environmental*, **2012**, 128, 91-104.
- [42] Michael Birnie, Saffa Riffart y Mark Gillott. *International Journal of Low Carbon Technologies*.**2015**.
- [43] Yan-Yan Zhan, Yan Zhang, Quan-Min Li, Xin-Zhen Du. *Journal of the Chinese Chemical Society*,**2010**,57,230-235.
- [44] Kheamrutai Thamaphat, Pichet Limsumam, Boonlaer Ngotawornchai. *Nat. Sci.*, **2008**, 42, 357-361.
- [45] G.R. Dey, A.D. Belapurkar, K. Kishore. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **2004**,163, 503-508
- [46] Junwang Tang, James R. Durrant and David R. Klug. *J. AM. CHEM. SOC.*, **2008**, 130, 13885-13891.
- [47] Gerardo Colón. *Applied Catalysis A*, **2016**, 518, 48-59.
- [48] Anna Kubacka, Marcos Fernández-García and Gerardo Colón. *Chem. Rev.*, **2012**, 112, 1555-1614.
- [49] K. Kočí, L. Obalová, L. Matějová, D. Plachá, Z. Lacný, J. Jirkovský, O. Šolcová. *Applied Catalysis B:Environmental*, **2009**, 89, 494-502.
- [50] Nichola M. Kinsinger, Alexander Dudchenko, Ashley Wong, and David Kisailus. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2013**, 5, 6247-6254.
- [51] Carlos Antonio Pineda Arellano y Susana Silva Martínez. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **2010**, 94, 327-332.
- [52] J.A. Ortega Méndez, Cristina R. López, E. Pulido ;Melián, O. González Diaz, J.M. Doña Rodríguez, D. Fernández Hevia, M. Macías. *Applied Catalysis B:Environmental*, **2014**, 147, 439-452.
- [53] Ana L. Luna, Ekaterina Novoseltceva, Essyllt Louarn, Patricia Beaunier, Ewa Kowalska, Bunsho Ohtani, Miguel A. Valenzuela, Hynd Remita, Christophe Colbeau-Justin. *Applied Catalysis B: Environmental*, **2016**, 191, 18-28.
- [54] Henrique A.J.L.Mourão, Osmando F. Lopes, Cauê Ribeiro, Valmor R. Mastelaro. *Materials Science in Semiconductor Processing*, **2015**, 30, 651-657.

- [55] W. Chu. W.K. Choy, T.Y. So. *Journal of Hazardous Materials*, **2007**, 141, 86-91.
- [56] J. Fernández, J. Kiwi, J. Baeza, J. Freer, C. Lizama, H.D. Mansilla. *Applied Catalysis B: Environmental*, **2004**, 48, 205-211 .
- [57] Joon-Chul Lee, Moon-Sun Kim, Chul Kyung Kim, Chan-Hwa Chung, Sung M. Cho, Gui Young Han, Ki June Yoon and Byung-Woo Kim *Korean J. Chem. Eng.* **2003**. 20, 862-868.
- [58] V. M. Tsvetkov and A. A. Pikulev. *Technical Physics Letters*, **2012**, 38, 307-310.
- [59] Vishnu Pareek, Siewhui Chong, Moses Tade and Adesoji A. Adesina. *Asia-Pac. J. Chem. Eng.*, **2008**, 3, 171-201.
- [60] CathyMcCullagh, Nathan Skillen, Morgan Adams and Peter K.J. Robertson. *J. Chem Technol Biotechnol.* **2011**, 86, 1002-1017.
- [61] Yoshio Waseda, Eiichiro Matsubara and Kozo Shinoda. *X-Ray Diffraction Crystallography*, Springer, Verlag Berlin Heidelberg, 2011.
- [62] Aracely Hernández-Ramírez, Iliana Medina-Ramirez. *Photocatalytic Semiconductors*. Springer, International Publishing Switzerland, 2015.
- [63] Alan S. Wingrove, Robert L. Caret. *Química Orgánica*. HARLA S.A. de C.V. 1984.
- [64] T.W.G. Solomons. *Química orgánica*. Editorial LIMUSA, México. 1985.
- [65] Peter Brouwer. *Theory of XRF. Getting acquainted with the principles*. PANalytical BV, The Netherlands. 2010.
- [66] V.M. Potaapov y S.N. Tatarinchik. *Química orgánica*. Editorial MIR. Moscú. 1979.
- [67] Harold Egan, Ronald S. Kirk y Ronald Sawyer. *Análisis químico de alimentos de Pearson*. Compañía editorial continental, S.A. de C.V. México. 1991
- [68] Chengze Xu, Xiaoshu Cai, Jie Zhang, Lili Liu. *Particuology*. **2015**. 19, 82-85.
- [69] Horst Kisch. *Semiconductor Photocatalysis. Principles and applications*. Wiley-VCH, Germany, 2015.
- [70] Roland M. Whittaker. *Química general*. Cia Editorial Continental, México, 1984.
- [71] John A. Dean. *LANGE Manual de Química*. McGraw-Hill-Interamericana. México. 1989.
- [72] Jenny Schneider and Detlef W. Bahnemann. *J. Phys. Chem. Lett.*, **2013**, 4, 3479-3483.
- [73] Masakazu Anpo, Hiromi Yamashita, Yuichi Ichihashi, Shaw Ehara. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. **1995**. 396, 21-26
- [74] Slamet, Hosna W. Nasution, Ezza Purnama, Soleh Kosela, Jarnuzi Gunlazuardi. *Catalysis Communications*. **2005**. 6, 313-319.

- [75] Qin-Hui Zhang, Wen-Dong Han, Yi-Juan Hong, Jian-Guo Yu. *Catalysis Today*. **2009**. 148, 335-340.
- [76] I-Hsiang Tseng, Wan-Chen Chang, Jeffrey C.S. Wu. *Applied Catalysis B: Environmental*. **2002**. 37, 37-48.
- [77] Seng Sing Tan, Linda Zou, Eric Hu. *Catalysis Today*. **2006**. 115, 269-273.
- [78] Jeffrey C.S. Wu, Hung-Ming Lin, Chao-Ling Lai. *Applied Catalysis A: General*. **2005**. 296, 194-200.
- [79] Wen Wang, Young Ku. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. **2003**. 159, 47-59.
- [80] de Lasa Hugo, Serrano Rosales Benito, Moreira Jesus, Valades-Pelayo Patricio, *Chem. Eng. Technol.*, **2016**, 1, 51-65.
- [81] M. Schiavello, V. Augugliaro, V. Loddo, M. J. López-Muñoz y L. Palmisano. *Res. Chem. Intermed*, **1999**, 2, 213-227.