

**UNIVERSIDAD DE COSTA RICA
FACULTAD DE INGENIERÍA
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA**

**EVALUACIÓN DE FOTOCATALIZADORES DE DIÓXIDO DE
TITANIO SENSIBILIZADOS EN LA REDUCCIÓN DE DIÓXIDO DE
CARBONO EN MEDIO ACUOSO**

**Proyecto de Graduación sometido a consideración de la Escuela de Ingeniería
Química como requisito final para optar al grado de Licenciatura en Ingeniería
Química**

Carlos Enrique Rojas Sánchez

B05547

Ciudad Universitaria Rodrigo Facio

San José, Costa Rica

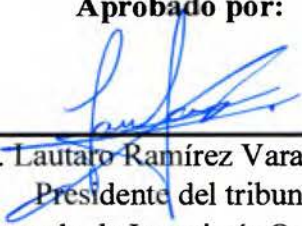
2017

**Proyecto de graduación sometido a consideración de la Escuela de Ingeniería Química
como requisito final para optar por el grado de Licenciatura en Ingeniería Química**

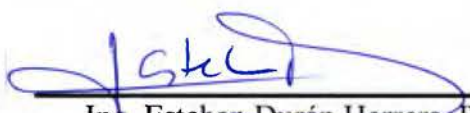
Sustentante:

Carlos Enrique Rojas Sánchez


Aprobado por:



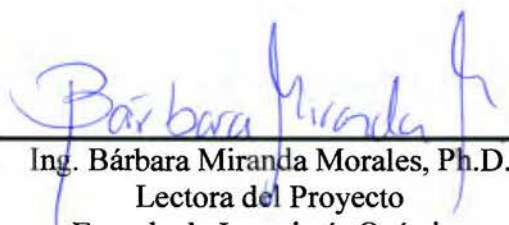
Ing. Lautaro Ramírez Varas, Ph.D.
Presidente del tribunal
Escuela de Ingeniería Química




Ing. Esteban Durán Herrera, Ph.D.
Director del Proyecto
Escuela de Ingeniería Química



Leslie W. Pineda Cedeño, Ph.D.
Lector del Proyecto
Escuela de Química



Ing. Bárbara Miranda Morales, Ph.D.
Lectora del Proyecto
Escuela de Ingeniería Química



Ing. Jimena Incer Valverde
Miembro Invitado
Escuela de Ingeniería Química

“Todos somos muy ignorantes. Lo que ocurre es que no todos ignoramos las mismas cosas”

Albert Einstein

DEDICATORIA

Dedico el presente trabajo primero que todo a Dios, a mis padres Carlos Humberto y Zaira por darme la oportunidad de estudiar y sobretodo su apoyo incondicional.

A mis compañeros y amigos, Wayner y Jefry, por toda su ayuda durante estos años de estudios universitarios.

A Kimberly, Stephanie, Noelia, María Rosa y todos aquellos que estuvieron involucrados de alguna u otra forma con mis estudios en ingeniería química.

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a mi familia por darme todo su apoyo y ayuda durante estos años. Agradezco a mis profesores tutores en este proyecto de investigación, Esteban y Leslie, por ayudarme en el desarrollo de éste con su vasto conocimiento, por su guía y ayuda desinteresada. Agradezco a todos aquellos profesores que me motivaron en este proceso de aprendizaje que significó la universidad.

Al Centro de Electroquímica y Energía Química (CELEQ) y el Laboratorio de Ingeniería Química por permitirme utilizar sus instalaciones durante la ejecución de este proyecto de graduación. Agradezco profundamente a María Elena, Jimena, Andrea, la profesora Natalia, Olman y Emilio por su ayuda y aporte durante la realización de esta investigación.

RESUMEN

El objetivo principal de este trabajo de investigación fue evaluar el desempeño de 3 fotocatalizadores de dióxido de titanio en la fotoreducción de dióxido de carbono, uno funcionalizado con un trímero de cobre, otro con un trímero de cobalto y el último modificado con platino.

Inicialmente se estudió el proceso de sensibilización con tintes, donde se dividió el procedimiento en dos partes, la primera dedicada a la funcionalización con el ácido p-aminobenzoico y la segunda a la adición de los cromóforos. Para ambas etapas se realizó un estudio estadístico donde se varió la temperatura, potencia y tiempo durante el calentamiento mediado con microondas, más sin embargo este tipo de análisis arrojó que no existió diferencia significativa entre ninguna de las experimentaciones para los dos procesos estudiados. Por lo tanto se definió, procurando un ahorro energético y de tiempo, que se puede trabajar en los niveles bajos propuestos, 70 °C, 100 W y 5 min para la primera etapa relacionada con la funcionalización con ácido p-aminobenzoico y 80 °C, 150 W y 5 min para el segundo proceso. Además de los tintes sensibilizados se modificó el dióxido de titanio con platino mediante fotodeposición con el objeto de utilizar este último catalizador como referencia ya que según diversas investigaciones presenta un desempeño aceptable en la fotoreducción de dióxido de carbono.

Después del proceso de síntesis de los catalizadores se procedió a establecer el esquema experimental propio del proceso de fotoreducción de dióxido de carbono; además se realizaron algunas pruebas con el objeto de verificar el buen desempeño del sistema seleccionado; tales como ensayos de fugas, selección de un agente de sacrificio y algunos blancos. Posteriormente se procedió a definir los métodos de cuantificación de metanol, formaldehído y ácido fórmico en la fase líquida, y metano, hidrógeno y monóxido de carbono en la fase gas.

Por último se realizó la evaluación de los fotocatalizadores sintetizados. El catalizador que presentó mejor desempeño fue el sensibilizado con el trímero de cobalto ya que presentó más producción de metano y monóxido de carbono, productos típicos de la fotoreducción de dióxido de carbono. En todos los procesos se notó una selectividad hacia el proceso de

rompimiento de agua, especialmente con el catalizador modificado con platino que produjo grandes cantidades de hidrógeno. No se detectó presencia de productos en la fase líquida.

Se recomienda realizar más corridas con cada catalizador con el objeto de realizar un estudio más completo, así como diseñar un nuevo sistema para mantener la presión del sistema o la utilización de un reactor que pueda presurizarse.

ÍNDICE GENERAL

Dedicatoria	iv
Agradecimientos	v
Resumen	vi
Índice general	viii
Índice de figuras	xi
Índice de cuadros	xvii
Capítulo 1. Introducción	1
Capítulo 2. Fotocatálisis de dióxido de carbono	4
2.1. Ciclo del dióxido de carbono.....	4
2.2. Reacción de fotoreducción de dióxido de carbono.....	5
2.3. Termodinámica de la reacción de reducción de dióxido de carbono	11
2.4. Mecanismo de reacción	11
2.5. Esquema de reacción	13
2.5.1. Reactivos principales.....	14
2.5.2. Radiación.....	16
2.5.3. Fotocatalizadores	17
2.6. Factores que afectan el proceso de reducción de dióxido de carbono.....	28
2.6.1. Potencial de reducción.....	28
2.6.2. pH de la mezcla	28
2.6.3. Efecto del agente reductor	28
2.6.4. Efecto de la temperatura.....	29
2.6.5. Efecto de la presión	29
2.6.6. Efecto del tamaño de partícula del catalizador.....	29

2.7. Diseño del fotocatalizador	30
Capítulo 3. Síntesis de los fotocatalizadores.....	31
3.1. Fotocatalizadores sensibilizados	31
3.1.1. Primera etapa de síntesis: acople de la molécula de anclaje.....	33
3.1.2. Segunda etapa de reacción: sensibilización con tintes	51
3.2. Dióxido de titanio con platino (cocatalizador)	59
3.2.1. Metodología de síntesis utilizada para producir el catalizador de dióxido de titanio con platino	60
Capítulo 4. Métodos de cuantificación.....	64
4.1. Cuantificaciones realizadas en la fase líquida	65
4.1.1. Determinación de formaldehído	65
4.1.2. Determinación de ácido fórmico	69
4.1.3. Determinación de metanol.....	70
4.2. Cuantificaciones realizadas en la fase gas	73
4.2.1. Curva de calibración de hidrógeno.....	76
4.2.2. Curva de calibración de monóxido de carbono	77
4.2.3. Curva de calibración de metano	78
Capítulo 5. Definición, montaje y prueba del equipo utilizado durante el proceso de fotoreducción.....	79
5.1. Definición y montaje del equipo utilizado	79
5.1.1. Suministro de dióxido de carbono	79
5.1.2. Lámpara utilizada	80
5.1.3. Fotoreactor utilizado.....	83
5.1.4. Sistema de enfriamiento	85
5.1.5. Sistema de regulación de presión	86
5.1.6. Sistema de protección.....	87

5.1.7. Toma de muestras.....	88
5.1.8. Sistema general de reacción	89
5.2. Metodología experimental seguida durante el proceso de fotoreducción	91
5.3. Pruebas preliminares.....	93
5.3.1. Prueba del sistema con agua.....	93
5.3.2. Prueba para definir el agente reductor.....	93
5.3.3. Prueba sin catalizador.....	95
Capítulo 6. Evaluación de los fotocatalizadores sintetizados	97
Capítulo 7. Conclusiones y recomendaciones	118
7.1. Conclusiones.....	118
7.2. Recomendaciones	118
Capítulo 8. Bibliografía.....	119
Capítulo 9. Nomenclatura.....	125
Apéndices.....	126
A. Datos experimentales.....	127
B. Resultados intermedios	132
C. Muestra de cálculo.....	134

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1. Aumento de la concentración de dióxido de carbono en la atmósfera: mediciones realizadas en Mauna Loa, Hawai (rojo) y el Polo Sur (negro).....	01
Figura 2.1. Ciclo energético del dióxido de carbono.....	05
Figura 2.2. Proceso de fotoreducción	07
Figura 2.4. Banda prohibida del dióxido de titanio (TiO ₂).....	09
Figura 2.5. Mecanismo de reacción.....	13
Figura 2.6. Espectro electromagnético, zonas ultravioleta y visible	16
Figura 2.7. Bandgaps para diversos fotocatalizadores y sistemas posibles redox.....	17
Figura 2.8. Diferentes estructuras cristalinas del dióxido de titanio: a) anatasa, b) rutilo, c) brookita.....	18
Figura 2.10. Variación de la “band gap” del dióxido de titanio al realizar dopaje con cationes a) Dopaje con óxido de vanadio b) Dopaje con óxido de hierro c) Dopaje con óxido de cromo	21
Figura 2.11. Dopaje de dióxido de titanio con diferentes óxidos metálicos (Mapeo mediante fluorescencia de rayos X): a) Cobre (celestes) b) Hierro (amarillo) c) Níquel (verde) d) Cobalto (rojo) e) Zinc (azul) f) Catalizador sin dopaje	22
Figura 2.12. Disminución de la banda prohibida al realizar un codopaje de C y Mo sobre una matriz de dióxido de titanio	23
Figura 2.13. Estructuras de los fotocatalizadores sintetizados: a) Dopado con trímeros de cobalto y glicina b) Dopado con trímeros de cobalto y ácido 6-aminocaproico	24
Figura 2.14. Resultados de producción de hidrógeno durante la experimentación.....	25
Figura 2.15. Distintas conformaciones del acople de semiconductores. a) Tipo I b) Tipo II c) Tipo III.....	26
Figura 2.16. Imágenes de microscopio electrónico de transmisión de la modificación Pt-TiO ₂ con el método de impregnación (derecha), con el método de plasma (izquierda).....	27
Figura 2.17. Esquema típico de una fotocatalizador con un metal acoplado	27
Figura 3.1. Etapas de síntesis	33
Figura 3.2. Estructura del ácido p-aminobenzoico	34
Figura 3.3. Posibilidades de enlace entre un ácido carboxílico y el dióxido de titanio.....	35
Figura 3.4. Equipo de microondas utilizado.....	36

Figura 3.5. Esquema interno del equipo de microondas utilizado	36
Figura 3.6. Equipo utilizado para centrifugación	38
Figura 3.7. Espectrofotómetro ultravioleta-visible.....	40
Figura 3.8. Espectro obtenido después del barrido realizado al ácido p-aminobenzoico ...	40
Figura 3.9. Barrido realizado al sobrenadante resultante después del proceso de desorción del PABA, (negro) primera etapa, (rojo) segunda etapa	42
Figura 3.10. Curva de calibración para determinar PABA por espectrofotometría	42
Figura 3.11. Espectrómetro IR marca Thermo Scientific.....	43
Figura 3.12. Espectrómetro FT-IR marca Perkin Elmer	44
Figura 3.13. Espectro IR obtenido para una muestra de dióxido de titanio P-25.....	44
Figura 3.14. Espectro IR de una muestra de ácido p-aminobenzoico	45
Figura 3.15. Espectro IR de una muestra de dióxido de titanio funcionalizado con ácido p-aminobenzoico.....	45
Figura 3.16. Dióxido de titanio, funcionalizado con ácido p-aminobenzoico.....	46
Figura 3.17. Unión más común del ácido p-aminobenzoico con el dióxido de titanio	47
Figura 3.18. Cambio de color antes y después del proceso mencionado, (derecha) dióxido de titanio funcionalizado, (izquierda) dióxido de titanio puro	47
Figura 3.19. Desviación de cada corrida con respecto a la media.....	50
Figura 3.20. Estructura de los tintes utilizados, (a) trímero de cobre, (b) trímero de cobalto	51
Figura 3.22. Tubos de ensayo después de la reacción con el trímero de cobalto.....	53
Figura 3.23. Espectrómetro de emisión óptica con plasma inductivamente acoplado utilizado	56
Figura 3.24. Coloración de los fotocatalizadores después del proceso de síntesis, a) comparación entre el dióxido de titanio funcionalizado con PABA y el fotocatalizador sensibilizado con el trímero de cobalto b) fotocatalizador sensibilizado con el trímero de cobre	56
Figura 3.25. Gráfica de efectos normales estandarizados ($\alpha=5$).....	58
Figura 3.26. Gráfica de residuos con respecto a la media de cada tratamiento.....	59
Figura 3.27. Gráfica de probabilidad normal obtenida durante la etapa de sensibilización con el trímero de cobalto	59
Figura 3.28. Fotoreactor utilizado durante la producción del catalizador con platino.....	61

Figura 3.29. Microscopio electrónico de barrido utilizado para determinar porcentaje de platino en el catalizador.....	61
Figura 3.30. Determinación elemental para el fotocatalizador modificado con platino, mediante la utilización de SEM.....	62
Figura 3.31. Micrografía obtenida para el fotocatalizador sensibilizado con el trómero de cobalto	62
Figura 3.32. Micrografía obtenida para el fotocatalizador sensibilizado con el trómero de cobre	63
Figura 3.33. Micrografía obtenida para el fotocatalizador modificado con platino.....	63
Figura 4.1. Estructura del ácido cromotrópico	83
Figura 4.2. Reacción del ácido cromotrópico con el formaldehído	83
Figura 4.3. Color antes de la valoración con ácido clorhídrico.....	85
Figura 4.4. Color de la muestra después del proceso de calentamiento	86
Figura 4.5. Muestra antes de someterse a la determinación por espectrofotometría.....	86
Figura 4.6. Curva de calibración para determinación de formaldehído	87
Figura 4.7. Esquema de la determinación de ácido fórmico	88
Figura 4.8. Cromatógrafo de gases utilizado para la determinación de metanol	89
Figura 4.9. Cromatograma obtenido para una mezcla de metano e isopropanol	89
Figura 4.10. Cromatograma obtenido para el patrón 5.....	90
Figura 4.11. Curva de calibración para la determinación de metanol	91
Figura 4.12. Determinación de metanol realizada para una concentración de 10 ppm.....	91
Figura 4.13. Cromatógrafo utilizado para las diferentes determinaciones en la fase gas ...	92
Figura 4.14. Cromatograma obtenido con el detector TCD para una corrida utilizando el fotocatalizador funcionalizado con el trómero de cobalto después de 300 min.....	93
Figura 4.15. Cromatograma obtenido con el detector FID para una corrida utilizando el fotocatalizador funcionalizado con el trómero de cobalto después de 300 min.....	93
Figura 4.16. Curva obtenida para la cuantificación de hidrógeno.....	95
Figura 4.17. Curva obtenida para la cuantificación de monóxido de carbono	96
Figura 4.18. Curva obtenida para la cuantificación de monóxido de carbono	97
Figura 5.1. Lámpara utilizada durante el proceso de fotoreducción	65
Figura 5.2. Longitudes de onda emitidas por la lámpara en la región infrarroja	66

Figura 5.3. Longitudes de onda emitidas por la lámpara en la región visible.....	67
Figura 5.4. Longitudes de onda emitidas por la lámpara en la región ultravioleta	67
Figura 5.5. Fuente de poder para lámpara utilizada	68
Figura 5.6. Gráfica de transmitancia para diferentes materiales, con un grosor de 2 mm. 69	
Figura 5.7. Fotoreactor utilizado	70
Figura 5.8. Chiller utilizado durante la etapa de reacción.....	71
Figura 5.9. Sistema de regulación de presión.....	71
Figura 5.10. Gabinete elaborado como método de protección.....	72
Figura 5.11. Aguja utilizada para la toma de muestras líquidas.....	73
Figura 5.12. Jeringa utilizada para el muestreo de la fase gaseosa	73
Figura 5.13. Esquema general de reacción.....	74
Figura 5.14. Esquema de reacción: chiller, sistema de regulación de presión y gabinete (de izquierda a derecha).....	75
Figura 5.15. Esquema de reacción, conformación del reactor	75
Figura 5.16. Baño ultrasónico utilizado	76
Figura 5.17. Filtros utilizados para separar el catalizador de la fase líquida.....	77
Figura 6.1. Monitoreo realizado para diversas sustancias participantes en la reacción, detectadas mediante el TCD, esto durante la primera corrida utilizando el catalizador sensibilizado con el trómero de cobre	99
Figura 6.2. Monitoreo realizado para algunas sustancias participantes en la reacción, detectadas mediante el FID, esto durante la primera corrida utilizando el catalizador sensibilizado con el trómero de cobre	100
Figura 6.3. Monitoreo realizado para diversas sustancias participantes en la reacción, detectadas mediante el TCD, esto durante la segunda corrida utilizando el catalizador sensibilizado con el trómero de cobre	101
Figura 6.4. Monitoreo realizado para algunas sustancias participantes en la reacción, detectadas mediante el FID, esto durante la segunda corrida utilizando el catalizador sensibilizado con el trómero de cobre	101
Figura 6.5. Micromoles producidos de cada uno de los productos medidos durante el transcurso de la reacción, esto utilizando el fotocatalizador sensibilizado con el trómero de cobre, corrida 1	102

Figura 6.6. Micromoles producidos de metano y monóxido de carbono durante el transcurso de la reacción, esto utilizando el fotocatalizador sensibilizado con el trímero de cobre, corrida 1	103
Figura 6.7. Micromoles producidos de cada uno de los productos medidos durante el transcurso de la reacción, esto utilizando el fotocatalizador sensibilizado con el trímero de cobre, corrida 2	103
Figura 6.8. Micromoles producidos de metano y monóxido de carbono durante el transcurso de la reacción, esto utilizando el fotocatalizador sensibilizado con el trímero de cobre, corrida 1	104
Figura 6.9. Monitoreo realizado para diversas sustancias participantes en la reacción, detectadas mediante el TCD, esto durante la primera corrida utilizando el catalizador sensibilizado con el trímero de cobalto	105
Figura 6.10. Monitoreo realizado para algunas sustancias participantes en la reacción, detectadas mediante el FID, esto durante la primera corrida utilizando el catalizador sensibilizado con el trímero de cobalto	105
Figura 6.11. Monitoreo realizado para diversas sustancias participantes en la reacción, detectadas mediante el TCD, esto durante la segunda corrida utilizando el catalizador sensibilizado con el trímero de cobalto	106
Figura 6.12. Monitoreo realizado para algunas sustancias participantes en la reacción, detectadas mediante el FID, esto durante la segunda corrida utilizando el catalizador sensibilizado con el trímero de cobalto	107
Figura 6.13. Micromoles producidos de cada uno de los productos medidos durante el transcurso de la reacción, esto utilizando el fotocatalizador sensibilizado con el trímero de cobalto, corrida 1	108
Figura 6.14. Micromoles producidos de metano y monóxido de carbono durante el transcurso de la reacción, esto utilizando el fotocatalizador sensibilizado con el trímero de cobalto, corrida 1	109
Figura 6.15. Micromoles producidos de cada uno de los productos medidos durante el transcurso de la reacción, esto utilizando el fotocatalizador sensibilizado con el trímero de cobalto, corrida 2	109

Figura 6.16. Micromoles producidos de metano y monóxido de carbono durante el transcurso de la reacción, esto utilizando el fotocatalizador sensibilizado con el trímero de cobalto, corrida 2	110
Figura 6.17. Monitoreo realizado para diversas sustancias participantes en la reacción, detectadas mediante el TCD, esto durante la primera corrida utilizando platino como cocatalizador	111
Figura 6.18. Monitoreo realizado para algunas sustancias participantes en la reacción, detectadas mediante el FID, esto durante la primera corrida utilizando el platino como cocatalizador	111
Figura 6.19. Monitoreo realizado para diversas sustancias participantes en la reacción, detectadas mediante el TCD, esto durante la segunda corrida utilizando platino como cocatalizador	112
Figura 6.20. Monitoreo realizado para algunas sustancias participantes en la reacción, detectadas mediante el FID, esto durante la segunda corrida utilizando el platino como cocatalizador	113
Figura 6.21. Micromoles producidos de cada uno de los productos medidos durante el transcurso de la reacción, esto utilizando el fotocatalizador con platino, corrida 1.	113
Figura 6.22. Micromoles producidos de cada uno de los productos medidos durante el transcurso de la reacción, esto utilizando el fotocatalizador con platino, corrida 2.	113
Figura 6.23. Comparación de los tres catalizadores sintetizados en la producción de hidrógeno	116
Figura 6.24. Comparación de los tres catalizadores sintetizados en la producción de monóxido de carbono	116
Figura 6.25. Comparación de los tres catalizadores sintetizados en la producción de monóxido de carbono	117

ÍNDICE DE CUADROS

Cuadro 2.1. Potencial de reducción de diversos sistemas a un pH neutro	9
Cuadro 2.2. Constante dieléctrica y potencial de reducción para diversas sustancias	15
Cuadro 3.1. Niveles seleccionados para cada variable durante la primera etapa de reacción	39
Cuadro 3.2. Diseño experimental para la primera etapa de reacción, Taguchi L9 (matriz interna).....	39
Cuadro 3.3. Verificación de la precisión del método seleccionado para el análisis del porcentaje de ácido p-aminobenzoico en la muestra	43
Cuadro 3.4. Estructura del diseño Taguchi, con la matriz externa incluida.....	48
Cuadro 3.5. Resultados del ANOVA realizado al sistema en estudio	49
Cuadro 3.6. Desviación de cada tratamiento con respecto a la media	49
Cuadro 3.7. Niveles seleccionados para el diseño estadístico de la segunda etapa de reacción.....	54
Cuadro 3.8. Esquema estadístico utilizado en la segunda etapa de reacción	55
Cuadro 3.9. Análisis ANOVA para la segunda etapa de reacción	57
Cuadro 4.1. Datos relacionados a la curva de calibración para determinación de metanol.	72
Cuadro 4.2. Condiciones seleccionadas para realizar las diferentes cuantificaciones en la fase gas	74
Cuadro 5.1. Características de la lámpara utilizada	81
Cuadro 5.2. Resultados obtenidos para la muestras analizadas por GC en la prueba con agua.....	93
Cuadro 5.3. Resultados obtenidos para la muestras analizadas por GC en la prueba con NaOH como agente reductor, utilizando el fotocatalizador sensibilizado con el trímero de cobre	94
Cuadro 5.4. Resultados obtenidos para la muestras analizadas por GC en la prueba con isopropanol como agente reductor, utilizando el fotocatalizador sensibilizado con el trímero de cobre.....	94
Cuadro 5.5. Resultados obtenidos para la muestras analizadas por GC en la prueba con isopropanol como agente reductor sin utilizar catalizador	95

Cuadro 6.1. Comparación realizada entre el catalizador sensibilizado con el trómero de cobre y el que posee platino, en la producción de metano	114
Cuadro 6.2. Producción total de las sustancias cuantificadas durante la fotoreducción de dióxido de carbono para cada corrida realizada con los catalizadores sintetizados	115
Cuadro A. 1. Curva de calibración construida para la determinación del porcentaje de ácido p-amino benzoico.....	127
Cuadro A. 2. Resultados obtenidos después de realizar el diseño estadístico para la determinación del porcentaje de ácido p-amino benzoico en la primera etapa de reacción	127
Cuadro A. 3. Resultados obtenidos después de realizar el diseño estadístico para la determinación del porcentaje de cobalto en la segunda etapa de reacción.....	146
Cuadro A. 4. Curva de calibración construida para la determinación de formaldehído	128
Cuadro A. 5. Curva de calibración construida para la determinación de hidrógeno.....	128
Cuadro A. 6. Curva de calibración construida para la determinación de monóxido de carbono	128
Cuadro A. 7. Curva de calibración construida para la determinación de metano.....	129
Cuadro A. 8. Monitoreo realizado durante la primera corrida utilizando el fotocatalizador sensibilizado con el trómero de cobre	129
Cuadro A. 9. Monitoreo realizado durante la segunda corrida utilizando el fotocatalizador sensibilizado con el trómero de cobre	129
Cuadro A. 10. Monitoreo realizado durante la primera corrida utilizando el fotocatalizador sensibilizado con el trómero de cobalto	130
Cuadro A. 11. Monitoreo realizado durante la segunda corrida utilizando el fotocatalizador sensibilizado con el trómero de cobalto.....	149
Cuadro A. 12. Monitoreo realizado durante la primera corrida utilizando el fotocatalizador modificado con platino	130
Cuadro A. 13. Monitoreo realizado durante la segunda corrida utilizando el fotocatalizador modificado con platino	131
Cuadro B. 1. Micromoles producidos de las sustancias cuantificadas durante la utilización del catalizador sensibilizado con el trómero de cobre, corrida 1	132

Cuadro B. 2. Micromoles producidos de las sustancias cuantificadas durante la utilización del catalizador sensibilizado con el trímero de cobre, corrida 2	132
Cuadro B. 3. Micromoles producidos de las sustancias cuantificadas durante la utilización del catalizador sensibilizado con el trímero de cobalto, corrida 1.....	132
Cuadro B. 4. Micromoles producidos de las sustancias cuantificadas durante la utilización del catalizador sensibilizado con el trímero de cobalto, corrida 2.....	133
Cuadro B. 5. Micromoles producidos de las sustancias cuantificadas durante la utilización del catalizador modificado con platino, corrida 1	133
Cuadro B. 6. Micromoles producidos de las sustancias cuantificadas durante la utilización del catalizador modificado con platino, corrida 2	133

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

Las consecuencias del calentamiento global son cada vez más perceptibles para el ser humano; la utilización de combustibles fósiles como principal fuente energética ha ocasionado un incremento constante de la concentración de gases de efecto invernadero a nivel atmosférico, a tal punto que se ha sobrepasado el punto de no retorno, situación que acrecienta las repercusiones de esta problemática de tipo ambiental, entre las cuales se puede enfatizar el aumento de la temperatura del planeta, el derretimiento de los polos y subsecuente aumento de la temperatura de los océanos, así como la desaparición de una gran cantidad de especies que no logran adaptarse al fenómeno (Dutta & Radner, 2009). Las concentraciones atmosféricas de los gases de efecto invernadero, a saber, el dióxido de carbono (CO_2), el metano (CH_4) y el óxido nitroso (N_2O), han aumentado desde 1750 debido a la actividad humana. En 2011, las concentraciones de estos gases eran de 391 ppm, 1,803 ppm y 0,324 ppm, respectivamente, valores que excedían los niveles preindustriales en aproximadamente el 40 %, el 150 % y el 20 % (Stocker & Dahe, 2013), en la Figura 1.1 se puede observar cómo ha sido el comportamiento de este significativo crecimiento con el pasar de los años, esto en términos de la concentración de dióxido de carbono en la atmósfera.

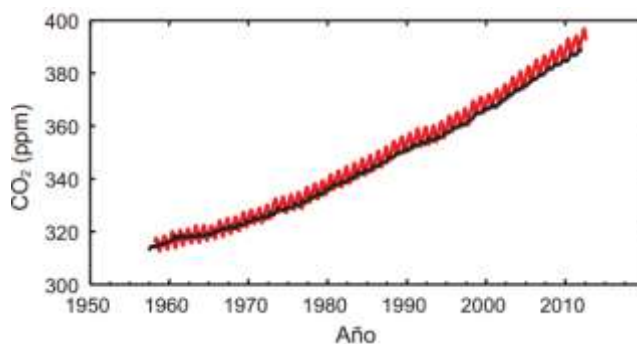


Figura 1.1. Aumento de la concentración de dióxido de carbono en la atmósfera: mediciones realizadas en Mauna Loa, Hawai (rojo) y el Polo Sur (negro) (Stocker & Dahe, 2013).

La alta necesidad energética alrededor del mundo ha dado paso al aumento en la demanda de combustibles derivados del petróleo, principales culpables y propulsores del fenómeno expuesto. Actualmente los combustibles fósiles comprenden el 80 % de la energía primaria

consumida a nivel mundial, donde el 56 % de esta fracción corresponde al sector transporte (Singh & Singh, 2011).

Además, se ha demostrado que el petróleo y sus derivados se constituyen como un recurso agotable y que su extinción está próxima. Debido a esto, y su gran impacto ambiental incentivado por la generación de gases de efecto invernadero, la utilización de combustibles fósiles debe diezmarse gradualmente e iniciar la búsqueda de una nueva fuente de energía capaz de equiparar y sustentar la energía brindada por este tipo de combustible, la cual debe ser amigable con el ambiente y promover la disminución del impacto generado por el calentamiento global hasta el momento.

Ante este reto, surge la investigación de fuentes renovables de energía, la cual tiene como objetivo en un futuro próximo sustituir los hidrocarburos derivados del petróleo, pilar de la matriz energética actual, por combustibles más sostenibles y amigables con el ambiente. Un ejemplo de gran auge en la actualidad a nivel investigativo es la reducción fotocatalítica de dióxido de carbono (CO_2), eje temático de este trabajo. Según Etedgui et al (2011), el extensivo uso de combustibles fósiles durante el último siglo ha significado un incremento considerable en la cantidad de dióxido de carbono presente en la atmósfera, situación que ha demandado grandes esfuerzos en la búsqueda de una alternativa energética. Una gran parte de esta investigación está direccionada a la utilización de la energía solar, en la reducción de dióxido de carbono, tecnología que permite almacenar la energía lumínica como energía química.

La reducción fotocatalítica de dióxido de carbono, a pesar de no originar una energía totalmente limpia, ya que implica la producción de hidrocarburos de bajo peso molecular, cumple a cabalidad como energía renovable, debido a que la materia prima del proceso, que consiste en el dióxido de carbono, es el producto típico de la combustión de hidrocarburos, situación que convierte la operación en un ciclo. Por lo tanto se puede establecer este tipo de energía como renovable debido a su carácter cíclico y de bajo impacto para el medio. Además, las sustancias obtenidas mediante este tipo de procedimiento se pueden condensar mediante métodos químicos con la finalidad de obtener fracciones más pesadas, situación que en una primera instancia presenta una solución ante la inminente desaparición del petróleo en un futuro próximo. Esta tecnología también puede ser utilizable en otras

industrias además de la petrolera, como por ejemplo la producción de combustibles a partir de biomasa.

El presente trabajo pretende realizar una comparación entre tres sistemas de catalizadores a base de dióxido de titanio (TiO_2), con el objetivo de determinar su rendimiento en la producción de combustibles sintéticos, entre ellos el metano (CH_4) y metanol (CH_3OH). Para esto se realizan variaciones estructurales al dióxido de titanio mediante moléculas de anclaje y tintes que le permitan al semiconductor aumentar el ámbito de longitudes de onda aceptables en el proceso de absorción fotónica y por lo tanto aumentar el flujo de electrones durante el proceso de reducción, situación que favorece el paso de éstos de la capa de conducción a la capa de valencia, ocasionando un mejor rendimiento en la reacción.

La presente investigación se estructuró en 3 etapas, la primera relativa al estudio del proceso de síntesis de los fotocatalizadores (capítulo 3), la segunda al montaje del equipo necesario y la selección de técnicas de cuantificación para algunos productos (capítulos 4 y 5); y la última dedicada a la evaluación de los catalizadores sintetizados en la fotoreducción de dióxido de carbono (capítulo 6).

CAPÍTULO 2. FOTOCATÁLISIS DE DIÓXIDO DE CARBONO

La necesidad mundial de una transición en materia energética, debida en su mayoría, a la gran contaminación atmosférica que generan los hidrocarburos, o por otro lado la alta posibilidad de desaparición de estas fuentes de energía; abre paso a la investigación de un posible sustituto para estos componentes en la matriz energética. El presente estudio se enfatiza en la reducción de dióxido de carbono como una posible solución a la problemática presentada. Según Murid et al (2013), el calentamiento global, debido principalmente al incremento de los niveles de gases de efecto invernadero en la atmósfera, se ha convertido en el punto de partida de las investigaciones en reducción fotocatalítica de dióxido de carbono. Esta tecnología utiliza luz visible o ultravioleta como fuente de excitación del fotocatalizador, el cual generalmente es un semiconductor. Los electrones fotoexcitados reducen el dióxido de carbono en la superficie del catalizador, dando como productos sustancias portadoras de energía, tales como monóxido de carbono, metano, metanol, formaldehído y ácido fórmico; sustancias que se pueden transformar mediante procesos químicos en combustibles.

2.1. CICLO DEL DIÓXIDO DE CARBONO

En una primera instancia resulta relevante enmarcar la naturaleza cíclica del fenómeno en estudio, esto desde un punto de vista macro. Tal como establece Wu (2010), la reducción de dióxido de carbono a partir de fotones con cierta capacidad energética presenta una gran similitud a la fotosíntesis realizada por los sistemas vegetales y algunos protistas, no obstante se presenta la misma problemática; los rendimientos resultan bajos. La eficiencia de la fotosíntesis natural presenta un máximo cercano al 6 % de conversión para una especie específica de alga, sin embargo el promedio no es mayor al 0,8 % de aprovechamiento. Por el motivo anterior, las investigaciones en reducción fotocatalítica de dióxido de carbono se centran en la eficiencia de la reacción, variando condiciones de reacción y catalizadores; esto con el objeto de lograr una conversión aceptable del dióxido de carbono en el compuesto de interés y consecuentemente analizar la aplicabilidad a nivel industrial. En la Figura 2.1 se puede observar un esquema típico del ciclo energético del dióxido de carbono. En esta figura es importante notar la posición de la fotosíntesis en el sistema, ya que este también es el lugar ocupado por la reducción fotocatalítica de dióxido

de carbono, con una simple divergencia en el producto, ya que esta reacción produce compuestos orgánicos de cadena corta, por lo tanto estos dos procesos se pueden considerar como homólogos. Por otra parte, es relevante establecer que además de la aplicabilidad de la energía solar, este proceso se considera un proceso renovable, según Tseng, Chan, & Wu (2002), la meta última de las investigaciones en esta área es demostrar que la fotosíntesis artificial puede ser implementada a través de reducción fotocatalítica de dióxido de carbono para producir hidrocarburos, como metanol y metano, donde la energía solar se transforma y se almacena como energía química. El metanol es el producto más prometedor de este proceso, debido a que se puede convertir fácilmente en otras sustancias con mayor contenido energético, es fácil de transportar, esto al compararlo con el hidrógeno; y es un combustible renovable, debido al proceso cíclico que implica su obtención, donde el dióxido de carbono es tanto la materia prima del proceso como el producto.

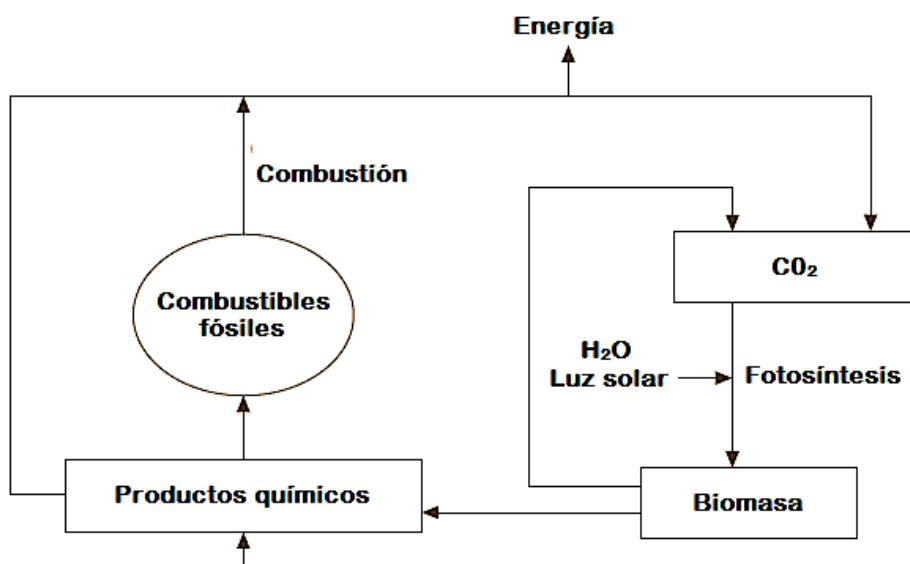
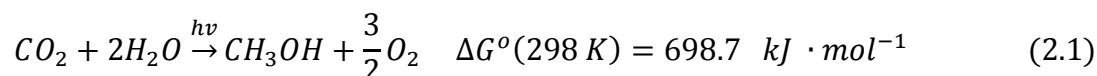


Figura 2.1. Ciclo energético del dióxido de carbono (Wu, 2010).

2.2. REACCIÓN DE FOTOREDUCCIÓN DE DIÓXIDO DE CARBONO

Además del reconocimiento del proceso cíclico del carbono, y la presentación de la reducción fotocatalítica de dióxido de carbono como una fuente energética renovable, es relevante mostrar una de las reacciones que puede ocurrir durante este fenómeno, la cual se puede observar en la ecuación 2.1:



En la ecuación (2.1) se puede notar que la reacción necesita de energía radiante de tipo ultravioleta si se utiliza el dióxido de titanio como catalizador, no obstante los trabajos en catalizadores han aumentado el intervalo de longitudes de onda permisibles. La reacción anterior se enfoca en el metanol como producto principal, no obstante como ya se mencionó este proceso puede presentar una gran diversidad de productos.

Este proceso necesita de tres condiciones para llevarse a cabo: reactivos, un catalizador adecuado y una fuente de luz con la energía necesaria para que la reacción sea posible. Acorde con Primo, Stefan, & García (2010), el catalizador utilizado generalmente es un semiconductor, este tipo de compuesto presenta una capa de valencia rica en electrones y una capa de conducción sin presencia de éstos, la diferencia energética entre estos dos estados se conoce como banda prohibida del inglés “band gap” y es característica de cada material. Para que el proceso de fotocátalisis sea factible es necesario superar esta barrera energética, el fotón debe tener la longitud de onda adecuada y por lo tanto el nivel energético necesario para romper la “band gap”, lo cual le permite a los electrones la transición de la capa de valencia a la capa de conducción. Cuando el electrón (e-) se traslada desde la banda de valencia a la de conducción, se produce una carga positiva conocida como hueco (h+). En este punto de ruptura de cargas debido a la superación de la banda prohibida pueden presentarse 3 situaciones:

- 1) La migración exitosa de cargas a la superficie del catalizador.
- 2) La captura de cargas en determinadas zonas del catalizador.
- 3) La recombinación del par electrón hueco.

El primero de los casos es la situación ideal, no obstante la segunda y tercera opción reducen considerablemente la eficiencia del fenómeno, por lo tanto uno de los retos investigativos es diezmar el efecto de estos procesos y mejorar la eficiencia del proceso en sí.

En la Figura 2.2 se pueden observar con más detalle los procesos necesarios para que se lleve a cabo la fotocátalisis, esto si se da de forma ideal. En una primera instancia (i) se da la absorción lumínica, (ii) se presenta la promoción del electrón desde la capa de valencia a

la capa de conducción, se supera la “band gap (E_g)”, (iii) las cargas resultantes migran hacia la superficie del catalizador, (iv) se producen las reacciones de reducción y oxidación.

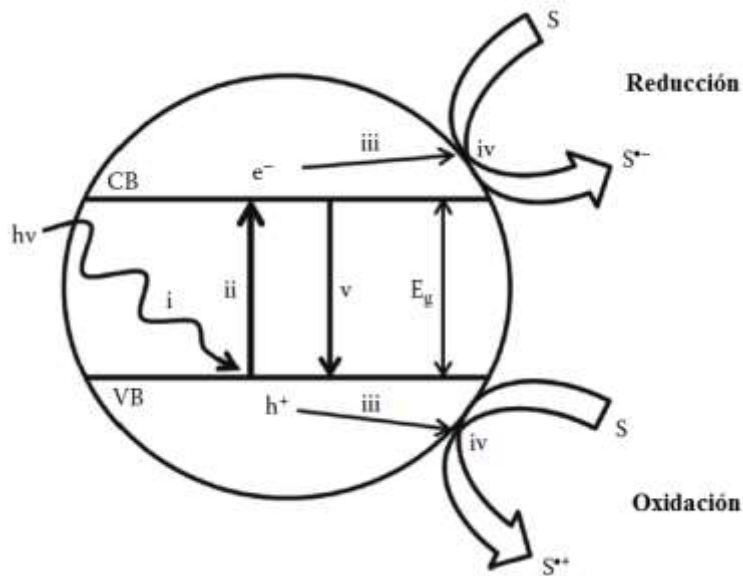


Figura 2.2. Proceso de fotoreducción (Primo, Stefan, & García, 2010).

Algo muy común es que se dé la recombinación del par electrón-hueco, esta reacción se presenta entre 10^{-12} y 10^{-9} s , lo cual es altamente desfavorable ya que los procesos de interés son mucho más lentos (del orden de los 10^{-6} s), lo anterior, diezma considerablemente la eficiencia del proceso, en (v) se puede observar esta problemática. La recombinación de cargas es el principal desactivador del proceso, debe ser minimizado lo más posible. Una opción altamente empleada es la utilización de un cocatalizador, el cual tiene como objetivo, almacenar y administrar adecuadamente la transferencia de cargas, evitando la acumulación de éstas en el semiconductor y por lo tanto combate la recombinación. Existen diferentes cocatalizadores y su uso depende de cuál es la reacción de mayor relevancia o interés, si lo que interesa es la fotoreducción, se puede utilizar el Pt o Au como cocatalizadores de electrones, los cuales aumentan considerablemente la velocidad del proceso (iii) antes mencionado, lo que a su vez se traduce en un aumento de la eficiencia del proceso. Si por lo contrario el proceso con énfasis es la oxidación, el óxido de cobalto (II) y el óxido de rutilo (II) se conforman como buenas opciones para aumentar el flujo de huecos a la superficie del fotocatalizador.

En cuanto al otro proceso desactivador, el cual consiste en la captura de cargas en los defectos estructurales se recomienda someter los catalizadores a altas temperaturas ya que de este manera se promueve una mayor cristalinidad y por lo tanto una disminución en la formación de sitios de captura.

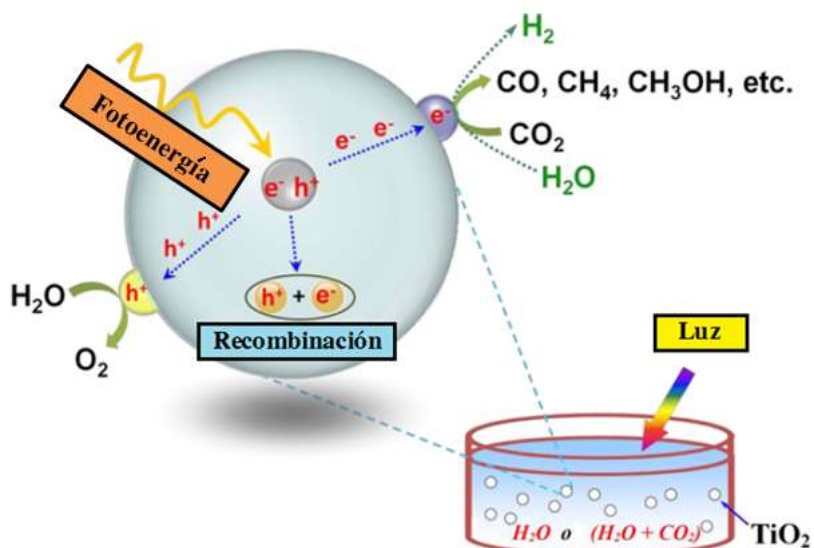


Figura 2.3. Proceso de fotoreducción desde un punto de vista micro (Ma et al, 2014).

En la Figura 2.3 se puede observar de una manera complementaria el proceso descrito con anterioridad ya aplicado propiamente a la fotoreducción de dióxido de carbono. En este punto es importante recalcar que si bien es cierto que el dióxido de titanio (TiO_2) necesita de radiación de tipo ultravioleta para superar la “banda prohibida” (ver Figura 2.4), el final de las investigaciones en esta área es utilizar la luz solar como fuente promotora del fenómeno en cuestión, tal como se muestra en la figura anterior. En esta ilustración también se pueden destacar las dos semireacciones presentes; por un lado la conversión de agua en oxígeno (oxidación) y la reducción de dióxido de carbono (CO_2) en diversos productos característicos de este proceso. Además se enfatiza la posibilidad de recombinación, proceso detractor de la reacción de interés, no obstante como se mencionó antes existen alternativas para aminorar las consecuencias de este fenómeno.

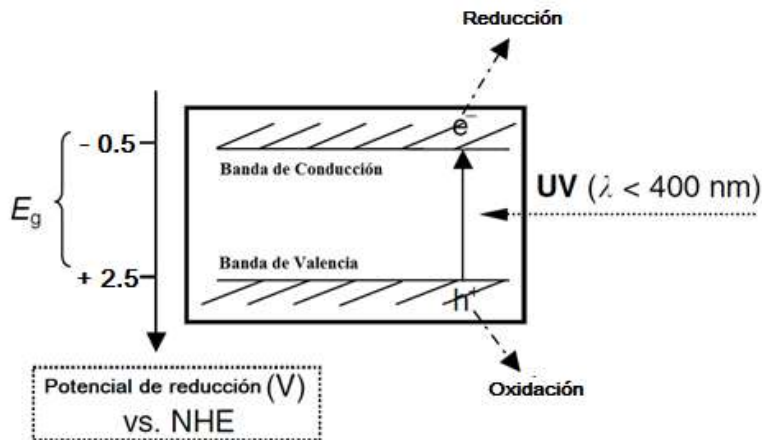


Figura 2.4. Banda prohibida del dióxido de titanio (TiO₂) (Pârvulescu, 2006).

Para que el proceso de fotocatalisis sea funcional es sumamente relevante que se cumpla con dos concordancias; la primera entre el tipo radiación y la banda prohibida del catalizador seleccionado, que éste tenga justamente la energía requerida para superar la “band gap” del semiconductor en cuestión, y que los potenciales de reducción y oxidación de las reacciones de interés se ajusten a la diferencia de potencial entre la banda de conducción y la de valencia, para esto debe cumplir con las siguientes condiciones:

- La banda de conducción (CB) debe ser más negativa que el potencial de reducción de la reacción de interés.
- La banda de valencia (VB) debe ser más positiva que el potencial de oxidación de la reacción de interés.

En el Cuadro 2.1 se presentan varias semireacciones posibles en la fotoreducción de dióxido de carbono esto a un pH equivalente a siete.

Cuadro 2.1. Potencial de reducción de diversos sistemas a un pH neutro. (Oluwafunmilola, 2014)

Sistema	Potencial de reducción (V)
CO_2/CO_2^-	-1.90
$CO_2/HCOOH$	-0,61
$CO_2/HCHO$	-0,52
CO_2/CO	-0,48

Continuación de Cuadro 2.1.

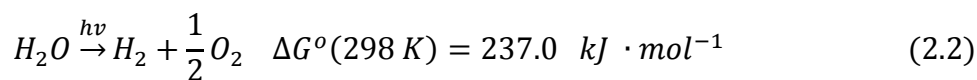
Sistema	Potencial de reducción (V)
H^+/H_2	-0,41
CO_2/CH_3OH	-0,38
CO_2/CH_4	-0,24
$H_2CO_3/HCOOH$	-0,17
$H_2CO_3/HCHO$	-0.05
H_2CO_3/CH_3OH	-0.04
H_2O/O_2	-0.82
H_2O/H_2	0.00
H_2O/OH	+2.44

Como se puede observar en el Cuadro 2.1 y analizando el caso del dióxido de titanio, reacciones típicas durante la reducción de dióxido de carbono como la obtención de ácido fórmico u formaldehído no resultan favorables si se toman como referencia los principios antes mencionados, ya que el potencial de reducción es más negativo que la banda de conducción del material, esto a un pH neutro. Para el sistema dióxido de titanio se sabe que los electrones producidos durante la fotoexcitación poseen un nivel energético equivalente a la banda de conducción (-0,5 V, ver figura 2.4), todas aquellas semireacciones que tengan un nivel energético más alto, no ocurrirán; por lo tanto se deben realizar modificaciones al catalizador para que aumentar el rango de posibles productos.

Tal como lo establece Primo, Stefan, & García (2010) el agua puede simultáneamente reducirse a hidrógeno (0.00 V) como oxidarse a oxígeno (-0.82 V). Es por esto que la fotoreducción de dióxido de carbono (CO_2) requiere de un compuesto de sacrificio donador de hidrógeno. Por lo tanto en un panorama ideal el agua debe oxidarse con los huecos producidos durante la fotoexcitación, no obstante surge el cuestionamiento de cómo lograr la selectividad hacia el proceso de interés ante esta limitante, ya que resulta más favorable desde el punto de vista energético la producción de hidrógeno, esto tomando en cuenta los potenciales de reducción.

2.3. TERMODINÁMICA DE LA REACCIÓN DE REDUCCIÓN DE DIÓXIDO DE CARBONO

La reducción de dióxido de carbono es desfavorable desde el punto de vista termodinámico, esto debido a la divergencia existente entre los niveles energéticos de los productos y reactivos (ver Ecuación 2.1), por lo tanto esta reacción no es espontánea y necesita de cierta cantidad de energía para superar su barrera de activación. Según Wu (2010), convertir un mol de dióxido de carbono en metanol requiere de 228 kJ de energía a 298 K, además la energía libre de Gibbs presenta un valor de 698,7 kJ a esa misma temperatura, esta situación indica que el equilibrio es altamente desfavorable para los productos.



Acorde con los potenciales termodinámicos, la reducción de agua a hidrógeno puede tomar lugar a potenciales menores que la reducción de dióxido de carbono (ver Ecuación 2.2), además como se mencionó anteriormente, si tomamos como referencia el dióxido de titanio, esta semireacción de reducción presenta un potencial de reducción menos negativo que la banda de conducción del semiconductor en cuestión, por lo tanto en estas condiciones la reacción predominante va a ser el rompimiento de agua para producir hidrógeno. Como solución a lo anteriormente expuesto, el catalizador debe contar con sitios activos que presenten selectividad hacia la fotoreducción de dióxido de carbono, ya que usualmente este tipo de reacción se realiza en medio acuoso, como es el caso de esta investigación. Acorde con Primo, Stefan, & García (2010), se ha llegado a la conclusión que la selectividad se puede controlar en algún grado, si se agrega un cocatalizador, se sabe que si se utiliza platino, se favorece la producción de hidrógeno. Mientras que si se utiliza algún óxido de cobre se aumenta la selectividad hacia la reducción de dióxido de carbono. La eficiencia del semiconductor en uno u otro sentido va ser controlada y mejorada por la presencia de centros adicionales de carga que direccionen la formación del producto deseado.

2.4. MECANISMO DE REACCIÓN

Como todo proceso cinético que involucra la presencia de un catalizador heterogéneo, la cinética de reacción involucra cinco pasos importantes:

- 1) Difusión del reactante a la superficie del fotocatalizador
- 2) Proceso de adsorción de los reactantes
- 3) Reacción de fotoreducción
- 4) Desorción de los productos
- 5) Difusión del producto fuera del fotocatalizador

Además de lo anterior se debe tomar en cuenta los procesos de transferencia de masa desde y hasta el seno del fluido.

No existe un mecanismo de reacción definitivo para este proceso, no obstante a continuación se muestra el propuesto en Wu (2010):

En una primera instancia, radiación con cierto contenido energético incide en el fotocatalizador, lo cual promueve la formación de un par electrón-hueco, ver ecuación 2.3:



La reacción anterior, unificada con el proceso de ionización del agua, promueve la adsorción de un hidrógeno por parte del fotocatalizador:



Por otro lado el hueco de carga positiva promueve la producción de oxígeno, uno de los productos de la reacción principal:



En la Figura 2.5 se muestra la siguiente parte del proceso. En este mecanismo se puede observar como una molécula de dióxido de carbono es adsorbida por el fotocatalizador y el hidrógeno retenido se traslada hacia el radical resultante, se repite el proceso hasta eliminar los enlaces con los oxígenos, dando como resultado hidrocarburos de cadena corta, como por ejemplo el metanol.

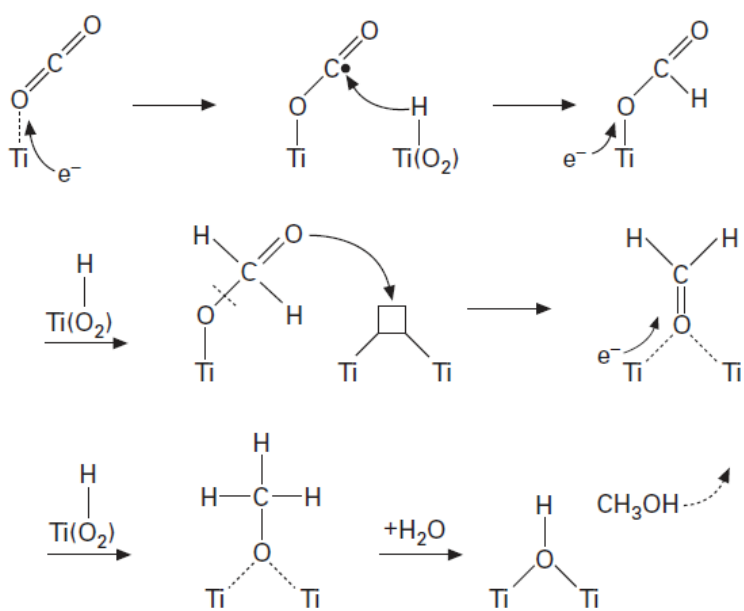


Figura 2.5. Mecanismo de reacción (Wu, 2010).

2.5. ESQUEMA DE REACCIÓN

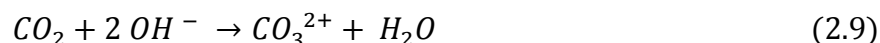
En este punto es relevante mencionar que existen diversas conformaciones metodológicas en cuanto a la fotoreducción de dióxido de carbono, variando algunos elementos fundamentales para que ésta se lleve a cabo, los cuales se mencionaron con anterioridad (reactivos, catalizador y tipo de radiación), no obstante para cuestiones de este trabajo sólo se realiza enfoque en el esquema de interés, el cual consiste en llevar a cabo la reacción en medio acuoso y utilizando el dióxido de titanio como semiconductor base. Teniendo clara esta delimitación, a continuación se indican los principales elementos necesarios para que se lleve a cabo la reacción de fotoreducción de dióxido de carbono.

2.5.1. REACTIVOS PRINCIPALES

Para efectos de este proyecto se analiza la fotoreducción de dióxido en medio acuoso por lo tanto el agua es el compuesto más abundante en el sistema. Otros de los reactivos de la reacción son:

2.5.1.1. DIÓXIDO DE CARBONO

Es el reactivo fundamental en la fotoreducción, como ya se mencionó en apartados anteriores este compuesto es un gas de efecto invernadero, por lo tanto reducir su concentración atmosférica mediante un método como éste implica un aporte importante en términos de protección ambiental. Este compuesto puede inyectarse directamente al sistema, o producirse mediante algún método durante el proceso. Este reactivo tiene una baja solubilidad en agua, lo que resulta una limitante, por lo tanto la concentración de este reactivo depende en gran medida de la saturación del sistema, la cual aumenta a niveles bajos de temperatura y altas presiones. La solubilidad de este compuesto también puede aumentar si la reacción se realiza a pH básico, ya que reacciona con los iones hidroxilo para formar carbonatos, tal como se puede ver en la ecuación 2.9.



Acorde con Urakawa & Sá (2011), debido a requerimientos de transporte y de espacio, el dióxido de carbono es típicamente encontrado como líquido comprimido. Este hecho puede ser ventajoso si se trabaja a temperatura ambiente ya que bajo estas condiciones esta sustancia tiene una presión de 5,73 MPa, lo cual permite trabajar a altas presiones si la reacción a realizar lo amerita.

2.5.1.2. REACTIVO DE SACRIFICIO (DONADOR DE ELECTRONES)

Este compuesto puede variar dependiendo del sistema, la función principal de este reactivo es promover la semireacción de oxidación, además de evitar la recombinación del par electrón-hueco. Como se mencionó anteriormente la fotoreducción de dióxido de carbono compite con el rompimiento de agua. Una manera de solucionar esto, además del uso de cocatalizadores, es la utilización de un reactivo de sacrificio donador de electrones (además del agua), el cual se constituye como una sustancia que tiene la facilidad de oxidarse, y promueve la fotoreducción, en otras palabras un agente reductor. Por lo tanto, los huecos

producidos durante la reacción deben tener la suficiente energía para oxidar el agente de sacrificio, entonces el potencial de oxidación del agente de sacrificio debe ser menos positivo que la banda de valencia del semiconductor (ver Cuadro 2.1.). Según Guan, Hao, & Abudula (2011), algunas buenas opciones corresponden a trietilamina, trietanolamina, dimetilformamida, acetonitrilo, propanol, diclorometano. Otra alternativa corresponde a la adicción de hidróxido de sodio.

Cuando se escoge el agente de sacrificio es importante analizar su constante dieléctrica según los estudios de Lin, Torimoto, Matsumoto, & Yoneyama (1997), existe una relación directa entre este parámetro y el orientación de la reacción. Si el valor de la constante es alto (agua, EDTA), el dióxido de carbono en su forma radical va ser estabilizado por la sustancia promoviendo la formación de formato, intermediario para compuestos como ácido fórmico y formaldehído; mientras que el valor de la constante es bajo (tetracloruro de carbono, diclorometano) se va promover la producción de monóxido de carbono, esto debido a que se permite un contacto entre el dióxido de titanio y el radical. A continuación se muestra un cuadro de diversas sustancias utilizadas como agentes de sacrificio con su respectiva constante dieléctrica y potencial de reducción. En este punto es relevante enfatizar que si bien es cierto el agua puede funcionar como agente de sacrificio, esto no sucede para el sistema en estudio, ya que para esta sustancia es más favorable el proceso de reducción sobre el de oxidación.

Cuadro 2.2. Constante dieléctrica y potencial de reducción para diversas sustancias.

Sustancia	Constante dieléctrica (ϵ)	Potencial normal de reducción
Diclorometano	9,1	-1,67
2-propanol	18,3	-1,91
Acetonitrilo	37,5	-1,75
Sulfulano	43,0	-1,56
carbonato de propileno	69,0	-1.58
agua (pH =7,0)	78,5	-0.82

2.5.2. RADIACIÓN

El tipo de radiación depende mayoritariamente de la banda prohibida del catalizador, ya que si se conoce la diferencia de energía existente entre el estado de valencia y el de conducción, se puede calcular el contenido energético que debe poseer la radiación incidente al sistema. Es importante recalcar que la fotoreducción de dióxido de carbono, es desfavorable desde el punto de vista termodinámico, no es espontánea; por lo tanto la radiación entrega la energía necesaria para que el proceso se lleve a cabo.

En el caso particular del dióxido de titanio se conoce que la radiación con el contenido energético necesario para superar la “band gap” es de tipo ultravioleta, ésta debe tener una longitud de onda menor a los 380 nm (Guan, Hao, & Abudula, 2011). En la Figura 2.6 se puede observar espectro electromagnético, específicamente la zona ultravioleta y visible.

Uno de los retos investigativos entorno a algunos fotocatalizadores, mayoritariamente aquellos que utilizan el dióxido de titanio como base o que su banda prohibida concuerda con la región ultravioleta, es realizar modificaciones estructurales que conlleven un traslado de la “band gap” a niveles energéticos compatibles con la región visible. Si esto se logra con cierta eficiencia, la luz solar resultaría el motor de este tipo de procedimientos, lo cual conlleva una importante reducción del costo del proceso, aumentando su rentabilidad.

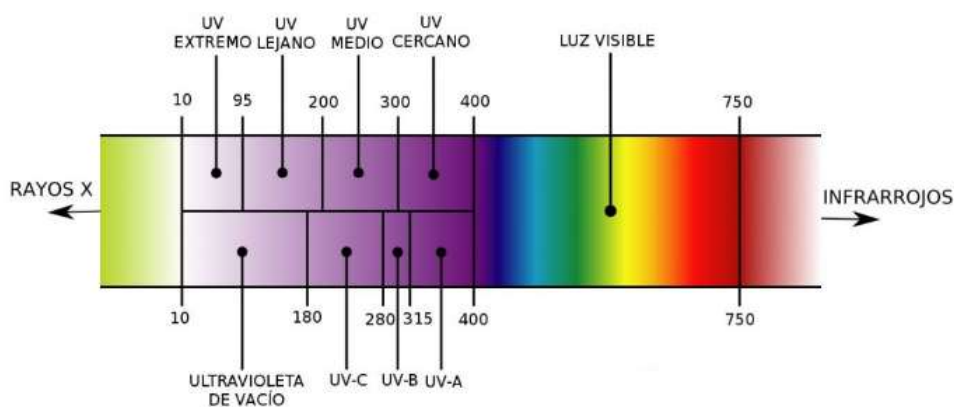


Figura 2.6. Espectro electromagnético, zonas ultravioleta y visible (García, 2015).

2.5.3. FOTOCATALIZADORES

Los fotocatalizadores tienen como objetivo reducir la energía de activación de la reacción de reducción del dióxido de carbono; sin embargo como ya se mencionó en secciones anteriores el proceso en estudio presenta bajos rendimientos de conversión; debido a esta situación, la mayoría de las investigaciones actuales se centran en la búsqueda de fotocatalizadores más eficientes y con una mayor selectividad hacia el producto de interés.

Estos sustratos además de depender de los procesos de difusión y adsorción en la superficie, necesitan obtener cierto nivel energético para realizar su función, el cual alcanzan mediante la captación de fotones de una determinada longitud de onda que asegure este proceso. Según Wu (2010), el fotocatalizador es un material semiconductor que está compuesto por dos bandas, una de valencia y otra de conducción. La diferencia de energía entre ambas bandas se conoce como “bandgap”, la cual usualmente está en el intervalo de 1,8 eV-3,5 eV. Esta divergencia entre los estados energéticos de valencia y conducción se convierte en la energía que debe aportar la radiación entrante al proceso para que se lleve a cabo el proceso de fotoreducción. En la Figura 2.7 se pueden observar los “bandgap” típicos para diversos catalizadores, así como los posibles sistemas de reducción a un pH igual a cinco.

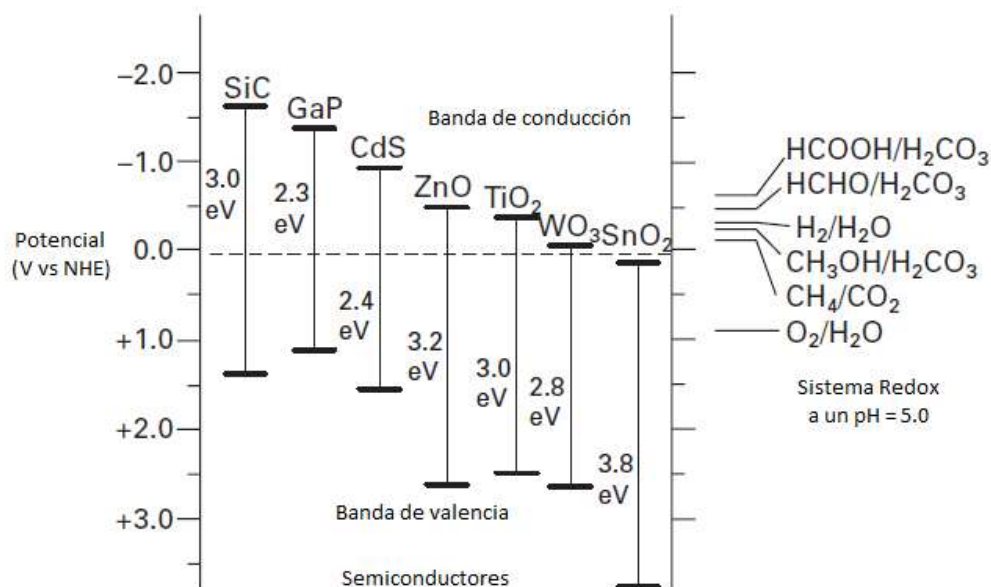


Figura 2.7. Bandgaps para diversos fotocatalizadores y sistemas posibles redox (Wu, 2010).

Por lo general el fotocatalizador más ampliamente utilizado en el proceso de reducción fotocatalítica de dióxido de carbono es el dióxido de titanio, esta preferencia mayoritariamente se debe a factores como el precio, ya que resulta relativamente barato, no es tóxico y presenta alta estabilidad química. Es importante enmarcar que las reacciones de fotoreducción dependen en gran medida del área superficial del catalizador, y por lo tanto de su conformación estructural. Las fases cristalinas más comunes que presenta el dióxido de titanio son la anatasa, el rutilo y la brookita. De las anteriores, se ha demostrado que la anatasa es la que presenta mejores resultados en procesos fotocatalíticos, esto debido a que presenta un área superficial mayor y alta estabilidad. La brookita es difícil de sintetizar, por lo tanto las investigaciones utilizando esta conformación son sumamente limitadas.

Acorde con Oluwafunmilola (2014), se ha demostrado que la eficiencia óptima del dióxido de titanio se logra al combinar anatasa con un pequeño porcentaje de rutilo, ya que se evita la recombinación, esto debido a la formación de una trampa de electrones promovida por la banda prohibida del rutilo, la cual es menor. En la Figura 2.8, se pueden observar las distintas conformaciones del dióxido de titanio.

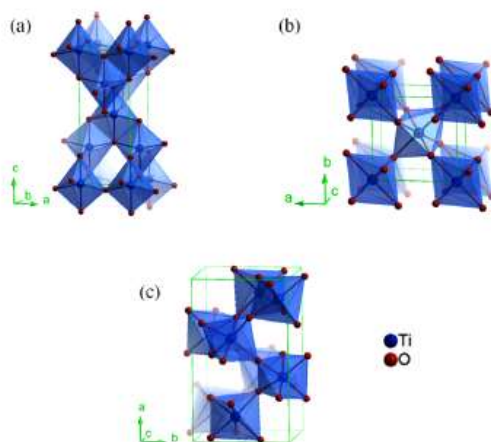


Figura 2.8. Diferentes estructuras cristalinas del dióxido de titanio: a) anatasa, b) rutilo, c) brookita (Ma, y otros, 2014).

En la Figura 2.9 se puede observar la división realizada entre fotocatalizadores, acorde al tipo de radiación utilizada, donde aquellos que están en el sector de luz ultravioleta los tratan como catalizadores de baja calidad en términos de conversión y selectividad, mientras que los que absorben otros tipos de radiación, presentan mejores resultados. Por

otro lado se realiza un enfoque al catalizador de dióxido de titanio dopado con cobalto como una de las mejores opciones, solamente superado por el Cu si lo que se quiere producir es específicamente metanol. Además, Muhammad & NorAishah (2013), establece que esta nueva generación de fotocatalizadores, la cual surge al modificar la superficie del dióxido de titanio con tintes o metales, puede presentar hasta un 45 % de aprovechamiento de las radiaciones provenientes del sol.

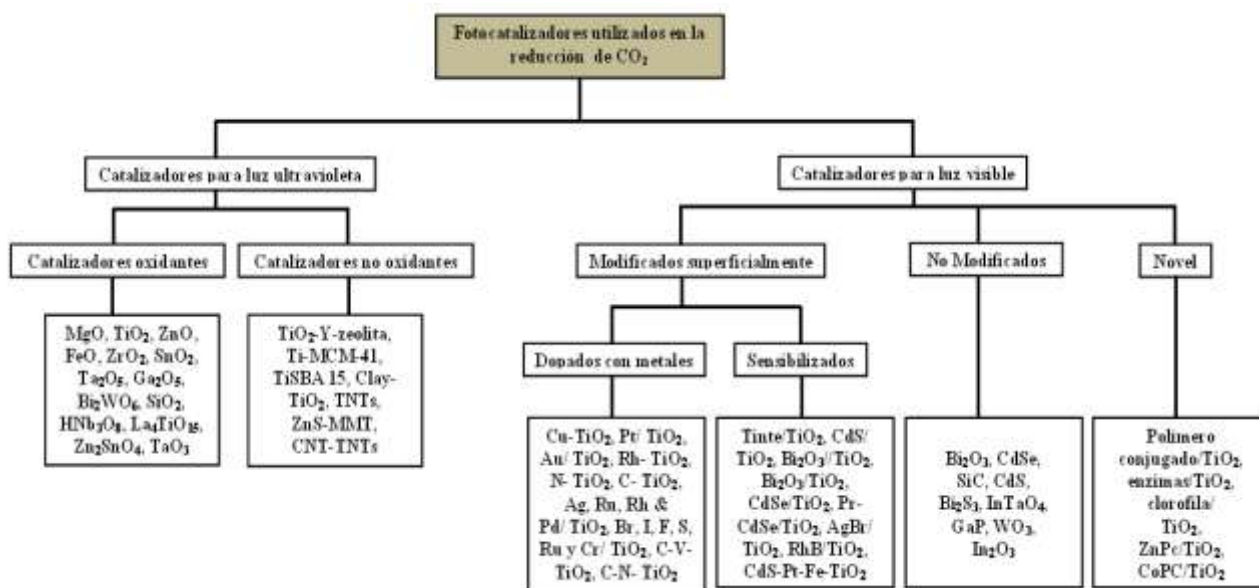


Figura 2.9. Clasificación de fotocatalizadores (Muhammad & NorAishah, 2013).

2.5.3.1. PROPIEDADES NECESARIAS EN UN FOTOCATALIZADOR

Entre las propiedades deseables en un catalizador de este tipo, se pueden enmarcar: extensa área superficial, alta porosidad, alta densidad de sitios activos y buena estabilidad; no obstante el mayor requerimiento es la absorción lumínica. Dos ejemplos típicos altamente estudiados son el dióxido de titanio y el óxido de zinc, los cuales exhiben una fuerte absorción en la zona ultravioleta del espectro electromagnético, esto por debajo de los 400 nm. Para que la fotocatálisis sea un proceso sostenible, no debe utilizar este tipo de radiación como fuente, ya que la luz ultravioleta solo representa un 4% de la luz solar, mientras que la radiación ubicada en la parte visible del espectro corresponde a un 48%, por lo tanto, un catalizador adecuado debe ser capaz de absorber energía lumínica de la región visible. Como ya se mencionó, existen fotocatalizadores ampliamente utilizados que no

absorben en esta región, sin embargo, muchas investigaciones han puesto sus esfuerzos en la realización de modificaciones a éstos que acaben con esta limitante.

2.5.3.2. MODIFICACIONES AL CATALIZADOR

Como se ha mencionado en reiteradas ocasiones uno de los retos en esta materia es aumentar el rendimiento y rentabilidad del proceso de fotoreducción, es por este motivo que se han realizado diversos tipos de alteraciones a semiconductores con el objetivo de mejorar algún punto específico de la reacción; entre éstas se puede mencionar la modificación de la banda prohibida y por consiguiente admisibilidad en el proceso de un tipo de radiación específico, la selectividad hacia algún producto de interés, la predominancia de la fotoreducción de dióxido de carbono respecto al rompimiento de agua, entre otras. Según Thuy-Duong et al (2011), desde hace un par de décadas la mayoría de investigaciones en fotocatalisis se han centrado en dopaje de catalizadores, acoplamiento de semiconductores, y el anclaje de partículas de dióxido de titanio a bases mesoporosas como zeolitas o materiales a base de carbono, esto con la única funcionalidad de mejorar el rendimiento de la reacción. A continuación se describen algunas de las principales modificaciones realizadas.

2.5.3.3. DOPAJE CON CATIONES

Como se ha mencionado en secciones anteriores el dióxido de titanio se conforma como el semiconductor más utilizado en este tipo de procesos, ya que presenta una gran cantidad de ventajas sobre otras opciones, no obstante su mayor deficiencia es que absorbe radiación mayoritariamente en la región ultravioleta, situación que da paso a diversas modificaciones con tal de combatir esta problemática. Según Ma et al (2014), los orbitales 2p del oxígeno delimitan el nivel energético de la banda de valencia, mientras que los orbitales 3d, 4s y 4d del titanio determinan el de la banda de conducción. Una posible modificación consiste en el dopaje del semiconductor con algún otro catión, en grado de impureza, esta acción en muchos casos permite la absorción de luz en el rango visible, ya que se crea un estado intermediario de energía, el cual puede actuar como aceptor o donador de electrones, esto dependiendo de su ubicación dentro de la banda prohibida. En la Figura 2.10 se puede observar cómo funciona este tipo de modificación.

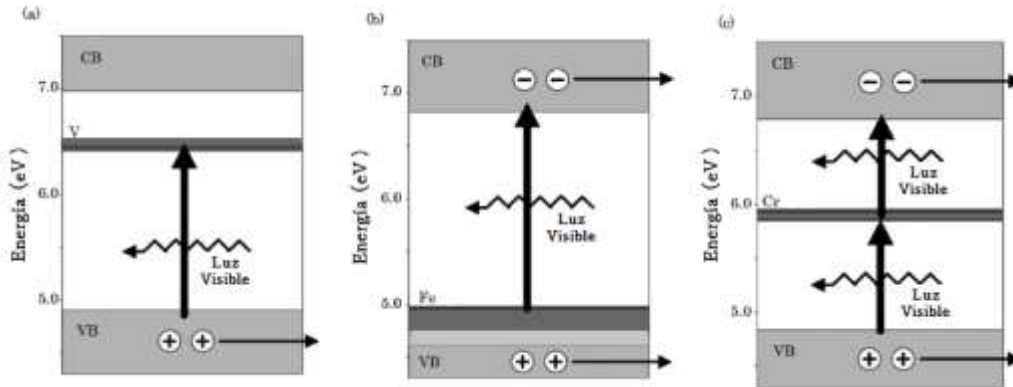


Figura 2.10. Variación de la “band gap” del dióxido de titanio al realizar dopaje con cationes a) Dopaje con óxido de vanadio b) Dopaje con óxido de hierro c) Dopaje con óxido de cromo (Maet al, 2014).

Como se puede notar en la figura anterior el tipo de catión impureza determina la modificación de la banda prohibida; el vanadio por ejemplo produce un estado energético intermedio cercano a la banda de conducción, el hierro cercano a la banda de valencia, y el cromo divide la “band gap”. Estos metales reducen en algún grado el requerimiento energético de proceso y por lo tanto permiten la utilización de radiación con mayor longitud de onda, dando paso a la utilización de luz visible.

El dopaje con metales impide en cierta magnitud la recombinación del par hueco-electrón, lo que favorece el proceso de reducción. Según Ozcan et al (2007), la adición de átomos metálicos en la red del dióxido de titanio promueve una separación de cargas en la superficie del fotocatalizador, situación que impide el proceso de recombinación, además reduce el valor de la “bandgap” lo que permite el trabajo en el longitudes de onda pertenecientes al espectro visible.

Para que el proceso de dopaje metálico sea exitoso se debe cumplir con ciertos requisitos; en una primera instancia se debe tener en cuenta que el metal dopante debe tener un tamaño de átomo parecido al de la red principal (no debe haber una diferencia mayor al 15%), tanto el dopante como el metal principal deben tener cierta similitud en aspectos como la electronegatividad, números de valencias y estructura cristalina.

En la investigación realizada por Meei, Chai, & Abdul (2014), se realiza una comparación de diferentes sistemas de dopaje, y como éstos aumentan el ámbito de longitudes de onda

con la energía suficiente para llevar a cabo el proceso de fotoreducción de dióxido de carbono. En la Figura 2.11 se puede ver la dispersión del metal en la red de dióxido de titanio, esto logrado mediante calentamiento con microondas.

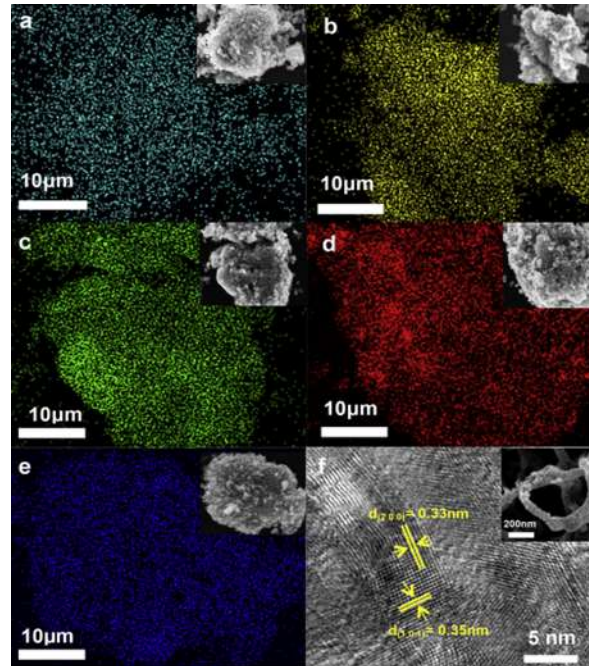


Figura 2.11. Dopaje de dióxido de titanio con diferentes óxidos metálicos (Mapeo mediante fluorescencia de rayos X): a) Cobre (celeste) b) Hierro (amarillo) c) Níquel (verde) d) Cobalto (rojo) e) Zinc (azul) f) Catalizador sin dopaje (Meei, Chai, & Abdul, 2014).

2.5.3.3.1. DOPAJE CON ANIONES

Otra tipo de modificación consiste en el dopaje con aniones, su fin último es el mismo del proceso anterior, permitir al semiconductor reducir u oxidar bajo el efecto de la luz visible. Acorde con lo expuesto por Ma et al (2014), este tipo de alteración afecta la banda de conducción y su principio es similar al de dopaje con cationes. Entre los principales sustitutos para el oxígeno se puede encontrar el C, N, F, S y P.

2.5.3.3.2. CODOPAJE CON CATIONES Y ANIONES

Este principio consiste en combinar los dos procesos anteriores, es ampliamente utilizado ya que permite reducir los requerimientos energéticos, ya que reduce la amplitud de la “band gap” y por ende permite con mayor eficiencia la absorción de luz visible. Según Gai et al (2009), al realizar el codopaje la banda de conducción decrece, mientras que la de

valencia aumenta tal como se puede observar en la Figura 2.12, situación que permite una disminución en la banda prohibida del semiconductor.

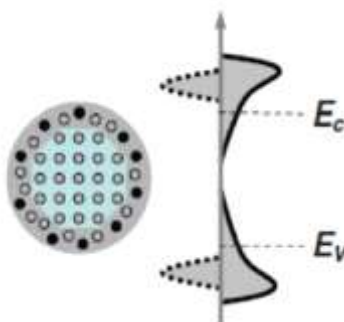


Figura 2.12. Disminución de la banda prohibida al realizar un codopaje de C y Mo sobre una matriz de dióxido de titanio (Gai et al, 2009).

2.5.3.3.3. SENSIBILIZACIÓN MEDIANTE TINTES

La sensibilización mediante tintes es otra estrategia para extender la absorción lumínica del dióxido de titanio hasta la región visible, la luz es inicialmente absorbida por el tinte en lugar del dióxido de titanio. Las moléculas adsorbidas en la superficie del catalizador son excitadas por radiación visible, las cuales a su vez inyectan electrones a la banda de conducción del semiconductor. La reducción ocurre en la superficie del catalizador, mientras que el tinte excitado se puede regenerar mediante la utilización de un agente de sacrificio. Es importante enmarcar que la transferencia de electrones tinte-semiconductor solo es posible si el nivel energético de la sustancia colorida es más negativo que el del catalizador en sí. A continuación se enmarcan los tres procesos fundamentales que ocurren entre el tinte y catalizador. En una primera instancia se da la excitación del tinte mediante la absorción de energía lumínica tal como se puede ver en la ecuación 2.10.



En una segunda etapa se presenta la inyección del electrón al catalizador, respectivamente en la banda de conducción, permitiendo la reducción, este proceso se puede observar en la ecuación 2.11.



Por último se presenta la regeneración del tinte mediante la donación de electrones facilitada por el agente de sacrificio, tal como se muestra en la ecuación 2.12.



La sensibilización consiste en la modificación superficial mediante la adición al catalizador de tintes u otros compuestos capaces de absorber determinadas longitudes de onda en el espectro visible; según Ozcan et al (2007), esta nueva tecnología le permite al catalizador absorber la luz en el espectro visible y la excitación de electrones con un mayor nivel energético que el de la banda de conducción del semiconductor. La eficiencia del colorante o sensibilizador dependerá de varios aspectos, entre los cuales se pueden mencionar; el valor de la banda de conducción del fotocatalizador, el tipo de colorante utilizado, la presencia de adsorbatos como vapor de agua y oxígeno entre otros

Un ejemplo claro de estas prácticas es la investigación realizada por Camacho, Durán, Rivera & Pineda (2014) en el área de producción de hidrógeno, debido a que el enfoque de dicho estudio fue realizar modificaciones al dióxido de titanio mediante la sensibilización con trímeros de cobalto y dos diferentes moléculas de anclaje. En la Figura 2.13 se pueden ver las modificaciones realizadas al catalizador, mientras que en la Figura 2.14 se pueden observar los resultados obtenidos, donde se puede notar claramente el incremento que representa en términos de producción de hidrógeno la utilización de un catalizador sensibilizado sobre otro sin sensibilizar.

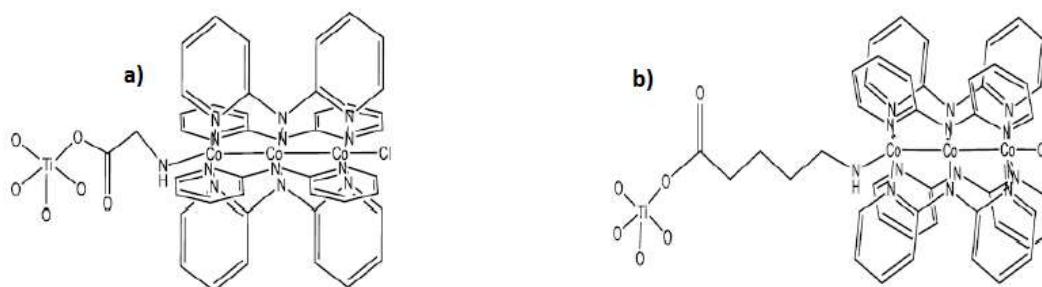


Figura 2.13. Estructuras de los fotocatalizadores sintetizados: a) Dopado con trímeros de cobalto y glicina b) Dopado con trímeros de cobalto y ácido 6-aminocaproico (Camacho, Durán, Rivera, & Pineda, 2014).

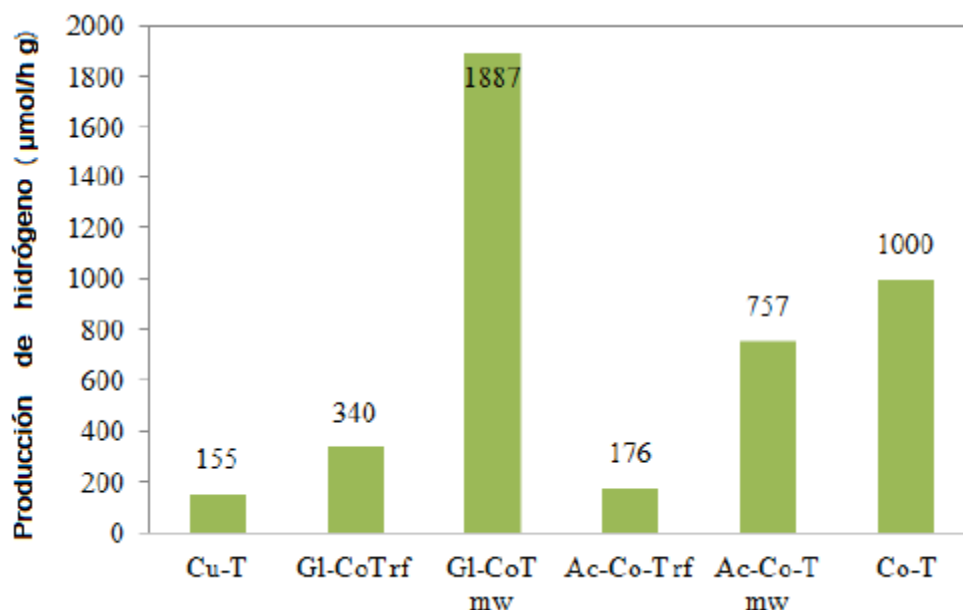


Figura 2.14. Resultados de producción de hidrógeno durante la experimentación (Camacho, Durán, Rivera, & Pineda, 2014).

Al observar la Figura 2.14 se pueden observar las divergencias que se presentan al utilizar un tipo de dopaje sobre otro, donde el sistema glicina-trímero de cobalto presenta los mejores resultados de conversión sobre el de ácido 6-aminocaproico-trímero de cobalto.

2.5.3.3.4. ACOUPLE DE SEMICONDUCTORES

Una de las principales problemáticas de este tipo de reacciones es la recombinación del par electrón-hueco, una manera de combatir esta limitante durante los procesos fotocatalíticos es la utilización de acoples de semiconductores. Este tipo sistema consiste en la unificación de dos semiconductores, en el cual ambos son excitados por fotones generando electrones y huecos en su banda de conducción y de valencia respectivamente. La dirección de la transferencia de carga depende de las posiciones relativas de la CB y VB de los dos semiconductores. Existen tres posibilidades (tipos I, II y III), no obstante todas coinciden en que la transferencia de electrones se va dar desde aquel material con la banda de conducción más negativa, mientras que el flujo de huecos se presenta desde aquel que con la banda de valencia más positiva. En el tipo I y II, la transferencias se dan en sentidos opuestos, no obstante en el tipo III, la transferencias son en solo sentido, y por ende no se da una buena separación de cargas, tal como se puede observar en la Figura 2.15. Es importante enmarcar que el caso de la fotoreducción de dióxido de carbono, el único sistema que cumple con los requerimientos es el tipo I, ya que el II, disminuye la banda de

conducción lo cual es desfavorable desde el punto de vista de la reacciones de interés (Ma et al, 2014).

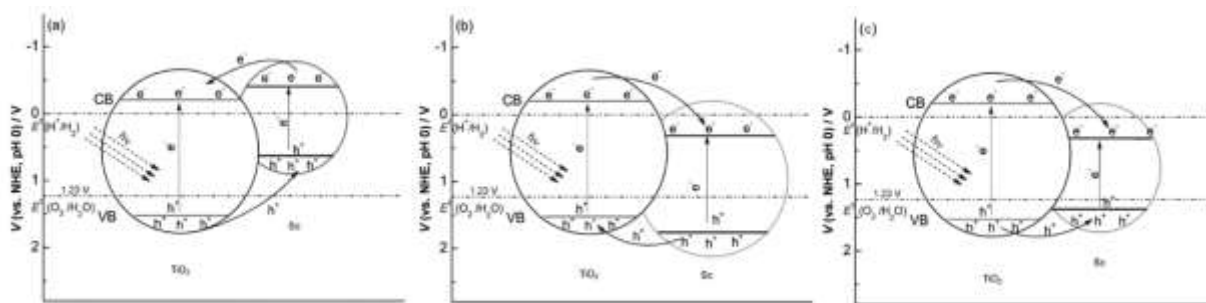


Figura 2.15. Distintas conformaciones del acople de semiconductores. a) Tipo I b) Tipo II c) Tipo III (Ma et al, 2014).

2.5.3.3.5. COCATALIZADORES

Acorde con Nakabayashi, Fujishima, & Honda (1983), un ejemplo claro de esta técnica es la utilización del platino como cocatalizador, los metales nobles presentan cierta facilidad para aceptar los electrones provenientes de la banda de conducción del semiconductor, por lo tanto cuando se realiza este tipo de modificación la reacción de reducción se beneficia y se concentra en la superficie del metal. Comparando elementos, el Pt es el que presenta la menor energía de activación durante el proceso de fotocatalisis, lo cual se ha demostrado con los altos rendimientos que muestra. También se ha determinado que la efectividad de este tipo de alteración al fotocatalizador depende en gran medida de la técnica que se utilice para depositar el platino sobre la superficie del dióxido de titanio, entre algunas técnicas usuales se encuentran el método de impregnación y el método con plasma, donde el segundo promueve un mejor acomodo del metal noble en la superficie del semiconductor, ya que se maximiza la interacción con el titanio y oxígeno, tal como se puede ver en la Figura 2.16. Entre algunos de los cocatalizadores más comunes, además del ya mencionado, podemos encontrar el oro, paladio, rodio, rutenio, iridio, plata, níquel, cobalto, entre otros. La mayor problemática con esta técnica es que los metales más funcionales presentan precios muy elevados, por lo tanto desde el punto de vista financiero no resultan rentables. Es sumamente relevante recalcar que este tipo de modificación presenta una gran ventaja, combate de manera eficiente la recombinación de cargas, ya que los electrones son atraídos por el metal, dejando los huecos en la superficie del semiconductor en cuestión.

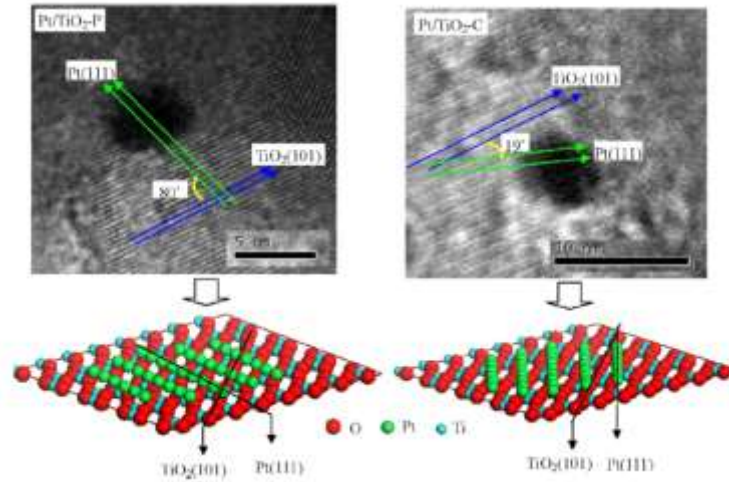


Figura 2.16. Imágenes de microscopio electrónico de transmisión de la modificación Pt-TiO₂, con el método de impregnación (derecha), con el método de plasma (izquierda) (Ma et al, 2014).

En la Figura 2.17, se puede observar un esquema típico de este sistema de modificación.

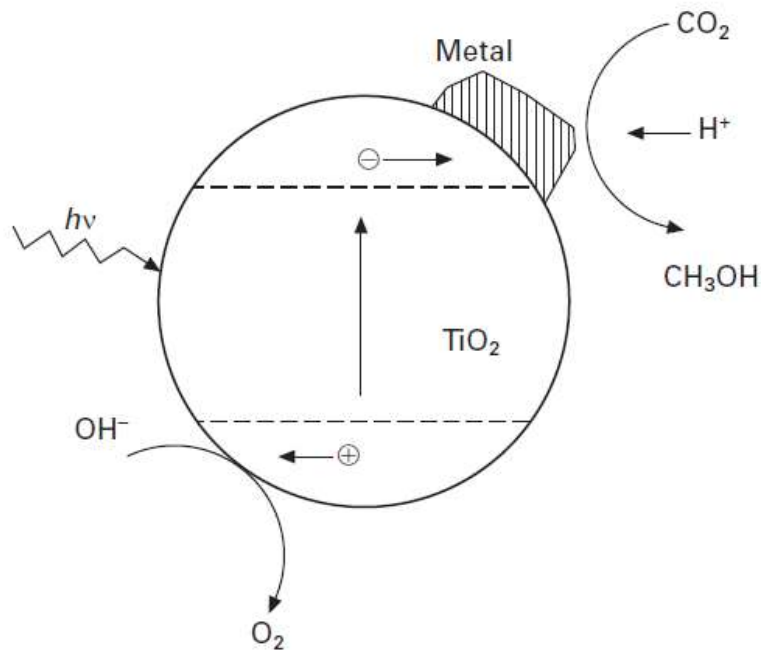


Figura 2.17. Esquema típico de una fotocatalizador con un metal acoplado (Wu, 2010).

2.6. FACTORES QUE AFECTAN EL PROCESO DE REDUCCIÓN DE DIÓXIDO DE CARBONO

En el proceso de fotoreducción de dióxido de carbono se presentan una gran cantidad de dependencias, a continuación se enumeran las de mayor relevancia:

2.6.1. POTENCIAL DE REDUCCIÓN

El potencial de reducción se puede relacionar directamente con la facilidad con la que ocurre la reacción seleccionada, según Windle & Perutz (2012), el potencial estándar del electrodo especifica el potencial de equilibrio y la energía libre requerida para que se dé una reacción específica. Según Muhammad & NorAishah (2013), el proceso de fotoreducción de dióxido de carbono resulta desfavorable al compararlo con el de producción de hidrógeno a partir de agua, además se deben tomar en cuenta la gran cantidad de reacciones de competencia que se pueden presentar durante la reducción; en el Cuadro 2.1 se establecen algunos de los procesos de reducción típicos del proceso en estudio, así como sus potenciales característicos.

2.6.2. PH DE LA MEZCLA

Para el proceso de fotoreducción de dióxido de carbono se prefieren pH básicos, ya que generalmente se pueden producir carbonatos y bicarbonatos, sustancias muy complicadas de reducir, situación que favorece la reacción de interés. Según Muhammad & NorAishah (2013), si por el contrario se trabaja a pH ácido, aunque se reduce el potencial de reducción de todos los procesos, se favorece la producción de hidrógeno por reducción de agua, condición de poca aplicabilidad en esta investigación.

2.6.3. EFECTO DEL AGENTE REDUCTOR

La reducción de dióxido de carbono solamente es viable si existe una fuente de luz y un agente reductor, en otras palabras, un proveedor de hidrógeno durante la reacción, generalmente el agua es el compuesto seleccionado por defecto, no obstante existen diversas opciones tales como el hidrógeno gaseoso o el amoníaco. Como ya se estableció, el dióxido de carbono presenta baja solubilidad en el agua, lo cual limita la reacción de interés.

2.6.4. EFECTO DE LA TEMPERATURA

La reacción de fotoreducción ocurre a temperatura ambiental, ya que el aporte energético lo realiza la radiación incidente. No obstante, se ha demostrado que la temperatura del sistema puede afectar la eficiencia del proceso. Acorde con Usubharatana et al (2006), las tazas de producción de metano y metanol se incrementan entre los 293 K a 353 K, debido al aumento de la energía cinética de las moléculas participantes. Además, se establece que trabajar a temperaturas mayores no es aconsejable, ya que ocurre un proceso de desactivación del catalizador importante. La mayor problemática que conlleva un incremento de la temperatura, es el esquema de reacción en sí, ya que por lo general muchas de las sustancias utilizadas tiene presiones de vapor altas, lo que dificulta este hecho; además la solubilidad de los gases disminuye.

2.6.5. EFECTO DE LA PRESIÓN

Entre mayor es la presión del sistema, mayor es el contacto de la fase gaseosa con la fase líquida, situación que aumenta el contacto entre el dióxido de carbono y el catalizador suspendido en el líquido, situación que incrementa el rendimiento de la reacción. Según Oluwafunmilola (2014), la presión del sistema influye en gran medida en la composición de los productos. Se sabe que en sistemas presurizados existe mayor probabilidad de encontrar metano, etileno y etano, después de la reacción, así como ácido fórmico en la parte líquida.

2.6.6. EFECTO DEL TAMAÑO DE PARTÍCULA DEL CATALIZADOR

El tamaño de partícula se conforma como un parámetro clave en fotocatalisis, ya que la cantidad de especies y fotones absorbidos en el catalizador depende en gran medida del área expuesta durante la reacción, entre mayor sea ésta mayor va será el contacto entre los reactantes y el catalizador, y por ende se incrementa el rendimiento del proceso. Acorde con Kocí et al (2009), entre menor sea el tamaño de partícula mejor es el rendimiento, no obstante establece 10 nm como el tamaño óptimo, ya que después de esto la eficiencia disminuye, debido a una rápida floculación de las partículas, lo que disminuye la disponibilidad de sitios activos.

2.7. DISEÑO DEL FOTOREACTOR

Según Nguyen & Wu (2008), la principal característica que debe poseer un fotoreactor es una buena transmisión y distribución de la energía proveniente de la radiación, situación que lo diferencia de un reactor tradicional. Existen una gran variedad de diseños de fotoreactores, no obstante para esta sección se realiza un enfoque en la conformación que se va utilizar en la presente investigación, esta consiste en un recipiente de un litro de capacidad, con espacio para acoplar una lámpara UV, el sistema está dotado de agitación mediante una pastilla magnética y de diversas secciones de medición, ya sea de concentración, presión o temperatura. En la Figura 2.18 se puede observar un esquema típico de este tipo de conformación.

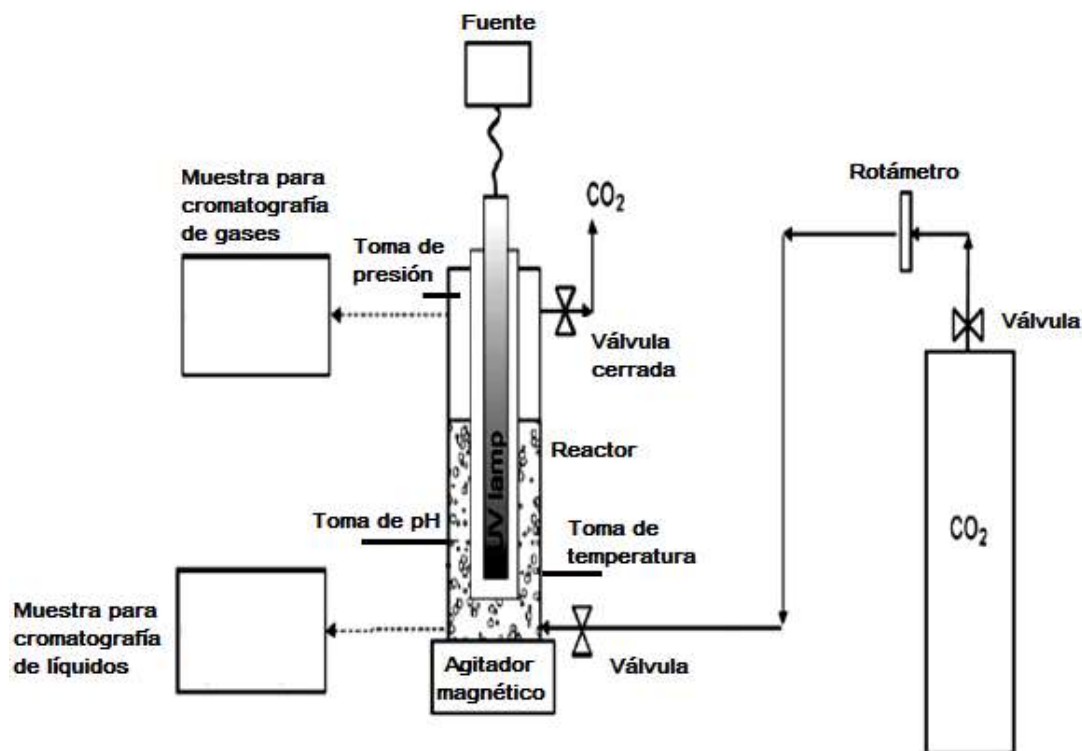


Figura 2.18. Esquema típico de un fotoreactor en fase acuosa (Muhammad & NorAishah, 2013).

CAPÍTULO 3. SÍNTESIS DE LOS FOTOCATALIZADORES

La primera etapa del proyecto en cuestión consistió en la síntesis de los fotocatalizadores a evaluar en la fotoreducción de dióxido de carbono. En este capítulo se abarca todo lo relacionado con metodología, caracterización y cuantificaciones realizadas, durante la producción de los catalizadores utilizados. En este punto es importante establecer que los catalizadores seleccionados y evaluados durante este trabajo fueron utilizados en investigaciones previas, no obstante con una finalidad diferente, específicamente el rompimiento de agua para producción de hidrógeno, donde resultaron funcionales. Lo anterior se puede corroborar en los siguientes trabajos de graduación: “Síntesis y caracterización de varios sustratos de dióxido de titanio (TiO_2) modificados con dímeros y trímeros de metales de transición para la producción de hidrógeno” elaborado por Natalia Montero Rambla y “Evaluación de varios sustratos modificados de dióxido de titanio (TiO_2) como fotocatalizadores para la producción de hidrógeno a partir de la hidrólisis de agua” por Daniela Camacho Ureña.

Tomando como base las investigaciones anteriores se cuestionó la funcionalidad de aquellos catalizadores que presentaron mejores resultados en la hidrólisis de agua, pero aplicados en la fotoreducción de dióxido de carbono. Tomando esto en cuenta, se optó por seleccionar tres fotocatalizadores de dióxido de titanio modificado, dos catalizadores sensibilizados (uno con un trímero de cobre y el otro con un trímero de cobalto) y el tercero con un cocatalizador noble, específicamente platino, el cual combate de gran manera la recombinación electrón-hueco; lo cual en una primera instancia significó la escogencia de éste como un sistema de referencia, esto con el objeto de comparar la funcionalidad en el proceso de fotoreducción.

Como se estableció anteriormente esta sección tiene como fin el ser explícita en cuanto al proceso de elaboración de los catalizadores, para esto se realiza una división fundamentada en el tipo de modificación realizada. En una primera instancia se analizan los catalizadores sensibilizados y seguidamente el catalizador modificado con platino.

3.1. FOTOCATALIZADORES SENSIBILIZADOS

Como se mencionó en la introducción de este capítulo, se seleccionaron dos fotocatalizadores sensibilizados con el objeto de evaluar su desempeño en la fotoreducción de dióxido de carbono, esto debido a su funcionalidad en el rompimiento de agua. Como ya

se sabe, los catalizadores sensibilizados permiten un aumento del rango de longitudes de onda admisibles durante el proceso en cuestión, llegando incluso hasta a hacer viable la absorción de radiación visible y consecuente superación de la barrera energética por parte de semiconductores cuya “band gap” se localiza típicamente en la región ultravioleta, como es el caso del dióxido de titanio, semiconductor base elegido para este trabajo.

Los catalizadores sintetizados utilizando este tipo de modificación fueron dos, el primero sensibilizado con un trímero de cobalto, mientras que el segundo con un trímero de cobre; el procedimiento de elaboración de ambos fue prácticamente el mismo, con una disyuntiva en el tinte agregado. El proceso de síntesis en general consta de dos etapas, en una primera instancia se ancla una molécula que funciona como ligadura a la superficie del dióxido de titanio y en la segunda parte se agrega el tinte seleccionado. En la Figura 3.1 se muestra un esquema con las etapas de síntesis. En la primera etapa se tiene el semiconductor seleccionado, dióxido de titanio en el caso de este trabajo, y mediante un método de calentamiento se acopla una molécula orgánica que sirve como puente de electrones entre el tinte y el semiconductor, el ácido p-amino benzoico (PABA) fue el elegido para este fin. En la segunda parte de síntesis, también mediante calentamiento controlado se agrega el tinte seleccionado.

Esta parte del trabajo también se enfocó en el estudio de tres variables que afectan el proceso de síntesis del dióxido de titanio sensibilizado con el trímero de cobalto, esto se realizó mediante un diseño estadístico para cada una de las etapas del procedimiento. Es relevante mencionar que el fin de este análisis de variables durante el proceso de síntesis fue determinar posibles diferencias en el producto final del procedimiento y cómo esto afecta el rendimiento de la reacción de fotocatalisis.

En este punto es importante enfatizar que esta sección se realizó en conjunto con Jimena Incer Valverde. El fotocatalizador con el trímero de cobre fue ampliamente estudiado en el trabajo de Incer y los resultados pertinentes a la influencia de las variables seleccionadas en el proceso de síntesis de este catalizador se pueden encontrar en su trabajo de graduación titulado “Efecto de la potencia y tiempo de irradiación de microondas utilizado en la preparación de fotocatalizadores sensibilizados de dióxido de titanio (TiO_2) sobre sus rendimientos de producción de hidrógeno por separación de agua”.

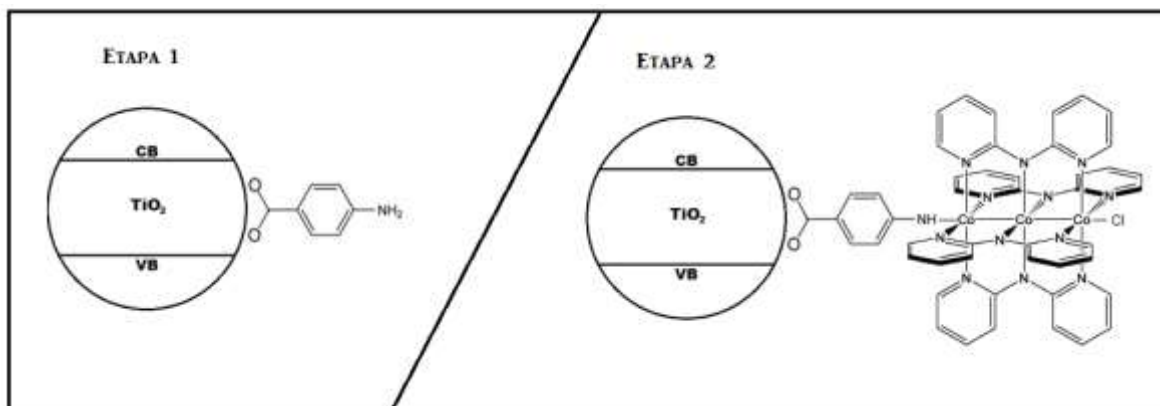


Figura 3.1. Etapas de síntesis.

3.1.1. PRIMERA ETAPA DE SÍNTESIS: ACOUPLE DE LA MOLÉCULA DE ANCLAJE

El proceso de síntesis consta de dos etapas, en esta sección se realiza enfoque a la primera de éstas, relativa al acople de la molécula de anclaje. La finalidad de la modificación por sensibilización es acoplar un tinte a la superficie del semiconductor, no obstante en ocasiones es necesario la adicción previa de una sustancia puente entre ambos elementos. Acorde con Rivera (2012) al preparar tintes con grupos enlazantes que pueden unirse covalentemente a la superficie del semiconductor, se presentan diversos beneficios; tales como: una mayor cobertura superficial, un incremento en términos de estabilidad, minimización del proceso desorción y una mayor uniformidad en cuanto a la distribución del tinte en la superficie. Lo más relevante es que el enlace covalente permite una rápida inyección de electrones hacia el catalizador, lo que se ve reflejado en un aumento del rendimiento del proceso. Esta molécula puente también se puede ver como una separación estratégica entre el donador y aceptor de electrones, lo cual convierte a esta modificación en una técnica para combatir la recombinación.

La selección de esta molécula puente representa una difícil decisión debido a la gran cantidad de posibilidades que existen, es por esto que generalmente se busca una molécula con alta presencia de insaturaciones y/o electrones deslocalizados; ya que permiten de una mejor manera el tráfico de electrones entre el cromóforo y el semiconductor. Para el

presente trabajo se seleccionó el ácido p-aminobenzoico como molécula puente, ya que según la investigación realizada por Montero (2014), presentó los mejores resultados en el rompimiento de agua, lo cual se atribuyó a los electrones deslocalizados presentes en la molécula, los cuales promueven una mejor transferencia de cargas. En la Figura 3.2 se puede observar la estructura del ácido p-aminobenzoico.

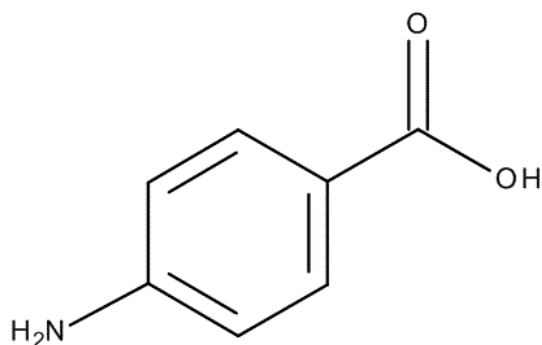


Figura 3.2. Estructura del ácido p-aminobenzoico (EMD Millipore Corporation, 2016).

Los grupos funcionales se pueden adherir a la superficie del semiconductor por diferentes tipos de interacciones: unión covalente, interacción electrostática, puentes de hidrógeno, fuerzas de Van der Waals, entre otras. No obstante, el primer caso es el más común, y característico de la molécula seleccionada. El grupo carboxilo forma enlaces estables con los grupos hidroxilo de la superficie del dióxido de titanio. Los ácidos carboxílicos reaccionan con la superficie del semiconductor para formar ésteres (Kalyanasundaram & Grätzel, 1998).

El producto obtenido después de la primera etapa de síntesis puede presentar diferentes tipos de interacciones, en la Figura 3.3 se pueden observar los anclajes más comunes entre un ácido carboxílico y el dióxido de titanio. Acorde con Rivera (2012) la determinación del tipo de interacción se puede realizar mediante técnicas como la espectroscopia infrarroja, Raman, XPS, entre otras; más sin embargo la complejidad del sistema en cuestión imposibilita en algunos casos determinar el tipo de unión predominante, especialmente cuando la molécula puente es de un tamaño considerable y presenta diversas opciones de anclaje.

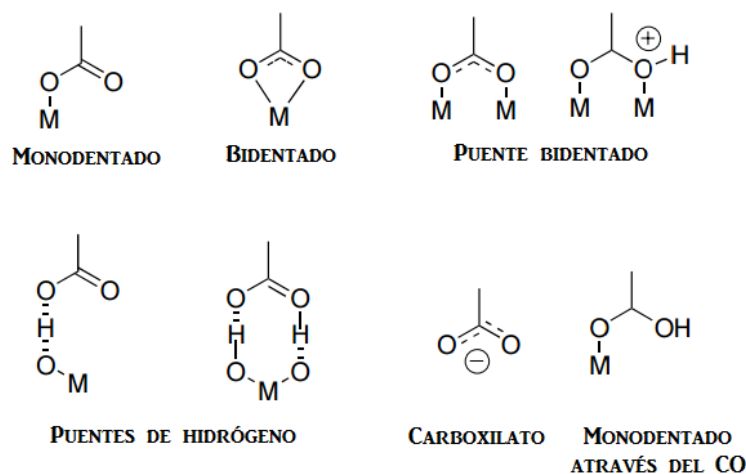


Figura 3.3. Posibilidades de enlace entre un ácido carboxílico y el dióxido de titanio (Galoppini, 2004).

3.1.1.1. METODOLOGÍA DE SÍNTESIS (PRIMERA ETAPA)

Durante la primera etapa, la molécula puente se ancla al semiconductor, existen diversas formas para hacer esto posible, no obstante el método más ampliamente utilizado es por calentamiento. Para llevar a cabo este aumento de temperatura se suelen utilizar dos técnicas, calentamiento por reflujo e irradiación por microondas. Para efectos de este trabajo se seleccionó el calentamiento mediado por microondas, ya que presenta una gran cantidad de ventajas sobre la otra técnica mencionada. Según Rivera (2012), la irradiación con microondas se conforma como una metodología eficiente, ya que se presenta un rápido calentamiento de la mezcla hasta la temperatura requerida; la radiación electromagnética interactúa con el dipolo permanente de la fase líquida al igual que con las interacciones moleculares predominantes en la fase dispersa, lo que garantiza un calentamiento uniforme. Además, se reduce el tiempo de tratamiento, esto comparado con el calentamiento por convección, lo cual convierte a la irradiación por microondas en un método más versátil y funcional.

Como se mencionó en el preámbulo de este capítulo se realizó un estudio de diversas variables y cómo éstas afectan el proceso de síntesis, y por consiguiente el producto final. Lo anterior se realizó específicamente durante el proceso de irradiación con microondas, ya que el equipo utilizado para tal fin permite modificar las condiciones a las cuales se lleva a cabo la reacción. El equipo utilizado para realizar el calentamiento fue un microondas

marca CEM, específicamente modelo Discover, este aparato se puede observar en la Figura 3.4.



Figura 3.4. Equipo de microondas utilizado (CEM, 2016).

Este equipo permite variar el tiempo de reacción, potencia, presión y temperatura. Para efectos de este trabajo el proceso de síntesis se realizó a presión constante y se procedió a realizar combinaciones con las 3 variables restantes, esto con la finalidad de analizar si alguna de éstas afecta de alguna manera el producto final de la reacción. Para esta primera etapa se tomó como variable de respuesta el porcentaje de ácido p-aminobenzoico anclado durante el proceso. En la Figura 3.5 se puede ver un esquema interno del equipo de microondas.

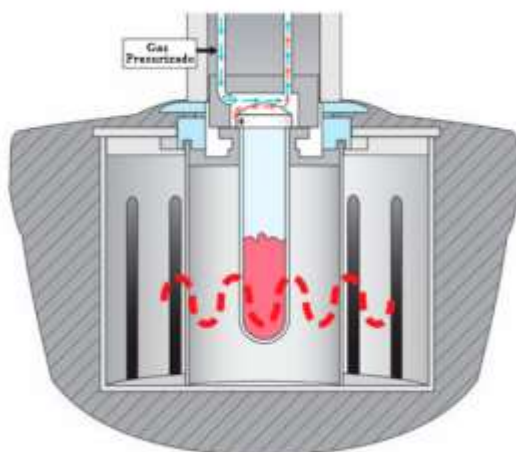


Figura 3.5. Esquema interno del equipo de microondas utilizado (Direct Industry, 2016).

La radiación de microondas permite un calentamiento uniforme de la muestra, no obstante como se puede ver en la figura anterior, la reacción se lleva a cabo en un tubo de ensayo, situación que limita considerablemente la cantidad de catalizador que es posible producir, el límite ronda los 0,3 g cada vez.

El método utilizado como base para esta primera etapa fue el propuesto por Rivera (2012), no obstante, como antes se mencionó se realizó un estudio de 3 variables (tiempo, temperatura y potencia) y su afección en la cantidad de molécula puente anclada en la superficie del dióxido de titanio al final del proceso, para tal fin se realizó un diseño estadístico estilo Taguchi, específicamente un L9. Para la escogencia de los niveles se procedió a utilizar los seleccionados por Rivera como referencia.

Como ya se ha mencionado en reiteradas ocasiones la base del proceso de fotocatalisis es el semiconductor, durante la ejecución de este proyecto se utilizó el dióxido de titanio, específicamente el Degussa P-25. A continuación se presenta la metodología seguida durante la primera etapa de reacción.

3.1.1.1.1. PREPARACIÓN DEL ÁCIDO P-AMINO BENZOICO

En una primera instancia se preparó una disolución de ácido p-amino benzoico al 10 % m/m en acetona, la solución preparada fue sobresaturada, es por eso que se mantuvo en constante agitación con el objetivo de lograr una mayor uniformidad.

3.1.1.1.2. REACCIÓN DE SÍNTESIS

Se pesó 0,3 g de dióxido de titanio, se agregó en el tubo utilizado para la síntesis, seguidamente se adicionó la disolución de ácido p-aminobenzoico previamente preparada (5 mL), se agregó una pastilla magnética, se tapó el tubo y se realizó una agitación previa con la ayuda de un agitador magnético, esto con la finalidad de homogenizar la mezcla. Posteriormente se procedió a insertar el tubo en el equipo de microondas y a establecer las condiciones de reacción, acorde con el diseño estadístico preparado. Por último se ejecutó la reacción bajo una agitación alta.

3.1.1.1.3. LAVADOS DESPUÉS DE LA REACCIÓN

Después del periodo de reacción se procedió a realizar el trasvase de la muestra hasta un tubo para centrifugación de 50 mL, se centrifugó por 10 min y se desechó el sobrenadante.

Seguidamente se realizaron 3 lavados con metanol, para esto se agregaron en cada ocasión 10 mL del alcohol, se agitó el sistema vigorosamente y se procedió a centrifugar por 10 min (se desechó la parte líquida en cada ocasión). Como siguiente paso se procedió a secar la muestra de manera natural por dos días; por último se pulverizó el sólido resultante hasta tener como producto final un polvo fino. Para el proceso de centrifugación se utilizó un equipo Thermo Electron Corporation CL2 Benchtop Centrifuge, tal como se puede observar en la Figura 3.6.



Figura 3.6. Equipo utilizado para centrifugación (Tritech, 2016).

3.1.1.2. DISEÑO ESTADÍSTICO DE LA PRIMERA ETAPA DE REACCIÓN

Con la finalidad de analizar el impacto que tiene la temperatura, tiempo de reacción y potencia sobre el anclaje del ácido p-aminobenzoico en la primera etapa de reacción se optó por realizar un análisis estadístico tipo Taguchi L9 con 3 niveles. En el Cuadro 3.1 se detallan los 3 niveles seleccionados para cada variable, para la elección de éstos se utilizó como base lo propuesto por Rivera en su proyecto de graduación. Los niveles elegidos en este trabajo fueron una temperatura de 80 °C, una potencia de 150 W, y un tiempo de reacción de 7 min. Estableciendo estas condiciones como intermedias se procedió a definir los demás niveles para cada variable. En lo que respecta a la temperatura se agregaron 70 °C y 90 °C, para la potencia, 100 W y 250 W, y en cuanto al tiempo de reacción 5 min y 10 min, procurando siempre mantener la presión y una agitación alta durante el proceso.

Cuadro 3.1. Niveles seleccionados para cada variable durante la primera etapa de reacción.

Nivel	Factor de control		
	Tiempo (min)	Temperatura (°C)	Potencia (W)
Alto	10	90	250
Medio	7	80	150
Bajo	5	70	100

En el Cuadro 3.2 se muestra el esquema seguido a la hora de realizar las experimentaciones, es importante mencionar que este proceso se realizó por triplicado.

Cuadro 3.2. Diseño experimental para la primera etapa de reacción, Taguchi L9 (matriz interna).

Número de tratamiento	Factores de control		
	Tiempo (min)	Temperatura (°C)	Potencia (W)
1	5	70	100
2	5	80	150
3	5	90	250
4	7	70	150
5	7	80	250
6	7	90	100
7	10	70	250
8	10	80	100
9	10	90	150

Como parte del diseño estadístico seleccionado se realizó un análisis de varianza con el objeto de verificar si existe diferencia significativa entre los tratamientos realizados. A continuación se muestran las hipótesis establecidas para tal fin, esto con cada variable:

$$H_0 \rightarrow \tau_1 = \tau_2 = \dots = \tau_9 \quad (3.1)$$

$$H_a \rightarrow \tau_1 \neq \tau_2 \neq \dots \neq \tau_9 \quad (3.2)$$

Como variable de respuesta se seleccionó el porcentaje de ácido p-aminobenzoico anclado sobre el dióxido de titanio después de la primera etapa de reacción, para mesurar esta concentración se diseñó un método de cuantificación basado en la absorción de luz

ultravioleta por parte del analito de interés, conformado por el ácido p-aminobenzoico. La primera etapa de este proceso consistió en evaluar el tipo de radiación absorbida por el ácido, para esto se realizó un barrido de la muestra en un espectrofotómetro ultravioleta-visible con esfera integradora marca Termo Scientific modelo Evolution 600, placa 349223, tal como se muestra en la Figura 3.7. Este análisis se realizó con a una muestra sólida.



Figura 3.7. Espectrofotómetro ultravioleta-visible (versión más moderna que la utilizada) (News Medical, 2016).

En la Figura 3.8 se puede observar el resultado del análisis antes mencionado, se nota que la mayor absorción de la muestra se da entre los 200 nm y 400 nm, rango perteneciente a la región ultravioleta, además se puede determinar una máxima tasa de absorción lumínica a los 265 nm.

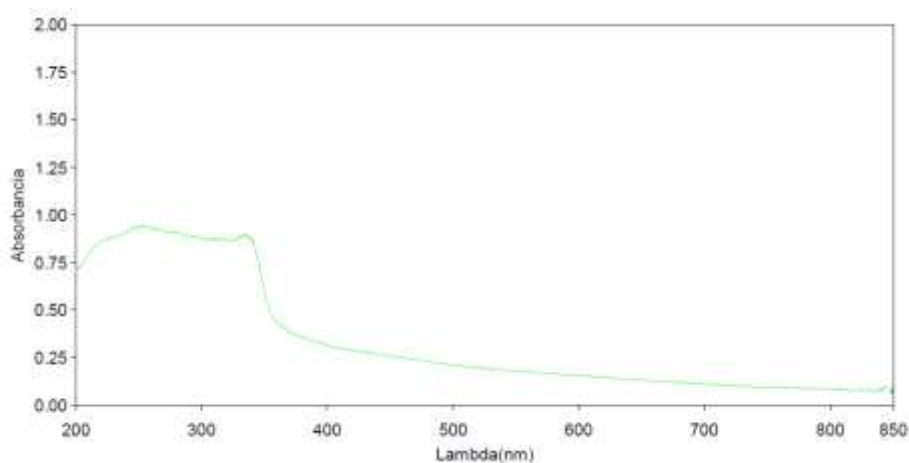


Figura 3.8. Espectro obtenido después del barrido realizado al ácido p-aminobenzoico.

Definida la máxima absorción y por lo tanto la longitud de onda de trabajo indicada, se procedió a analizar diversas opciones para determinar la concentración de PABA en las muestras después de la primera etapa de reacción. Acorde con Galoppini (2004) los ácidos

carboxílicos presentan un enlace covalente reversible con el dióxido de titanio, lo cual es respaldado por constantes de equilibrio altas, por lo tanto este tipo de moléculas son fácilmente desorbidas en condiciones básicas.

El principio anterior fue utilizado como base para realizar la determinación de ácido p-aminobenzoico. Después del proceso de síntesis las muestras fueron expuestas a un medio básico con la finalidad de desorber cada molécula anclada sobre el dióxido de titanio, seguidamente la parte líquida fue analizada mediante espectrofotometría ultravioleta con tal de cuantificar el ácido desorbido.

3.1.1.2.1. MÉTODO PARA LA CUANTIFICACIÓN DEL ÁCIDO P-AMINOBENZOICO

En una primera instancia se preparó una disolución 0,1 M de NaOH y se preparó una bureta de 50,00 mL con esta solución. Por aparte, en un tubo para centrifuga se agregó 0,05 g de muestra (dióxido de titanio funcionalizado con PABA), seguidamente se agregaron 40,00 mL de la disolución básica y se procedió a agitar vigorosamente durante 10 minutos, posteriormente la muestra fue centrifugada durante 10 minutos, por último el líquido sobrenadante fue analizado mediante espectrofotometría UV-visible a la longitud de onda de trabajo.

Antes de definir este método se realizaron varias verificaciones relevantes. La interrogante principal fue la efectividad del procedimiento para revertir lo logrado mediante la síntesis, en otras palabras desanclar las moléculas de PABA de la superficie del semiconductor. Para esto se realizó un barrido del sobrenadante resultante después de realizar el procedimiento expuesto anteriormente, se desechó el sobrenadante y se repitió el proceso tomando un barrido de la parte líquida resultante en la segunda etapa. El resultado de este proceso se puede observar en la Figura 3.9. Como se puede notar, después de solamente una etapa de reacción se remueve casi la totalidad del ácido p-aminobenzoico presente en el catalizador, lo cual verifica la funcionalidad del método.

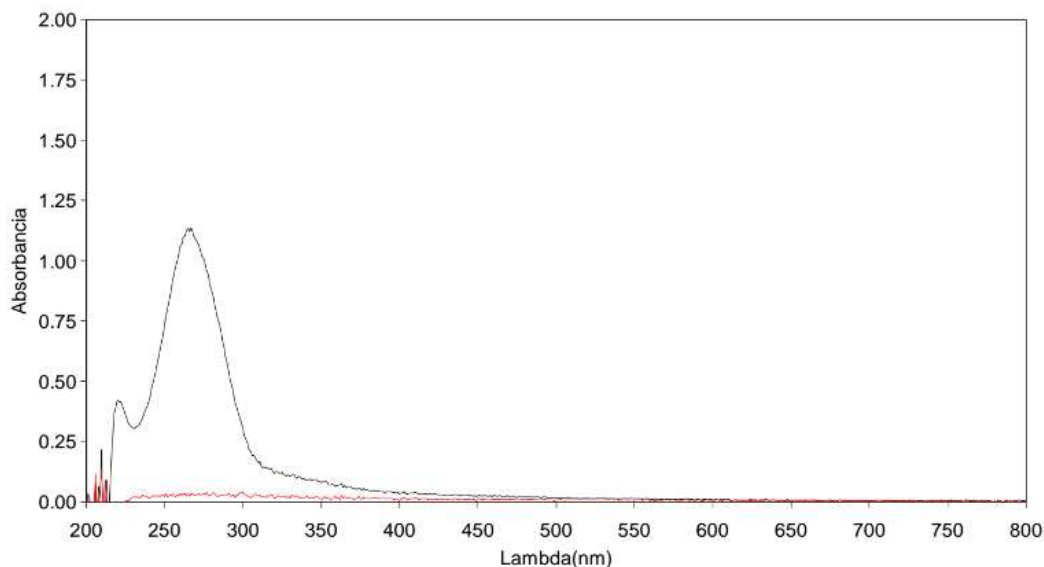


Figura 3.9. Barrido realizado al sobrenadante resultante después del proceso de desorción del PABA, (negro) primera etapa, (rojo) segunda etapa.

Ya comprobada la funcionalidad del método, se procedió a construir una curva de calibración para facilitar las cuantificaciones, para esto se preparó una disolución madre de ácido p-aminobenzoico (100 ppm), seguidamente, mediante diversas diluciones se prepararon diversos patrones (2 ppm, 5 ppm, 7 ppm, 10 ppm, 12 ppm, 15 ppm y 17 ppm), por último se procedió a cuantificar la absorbancia en cada caso a una longitud de onda de 265 nm. En la Figura 3.10 se puede observar la curva resultante, así como la ecuación que funcionó como base para calcular el porcentaje de PABA en el catalizador después de la síntesis.

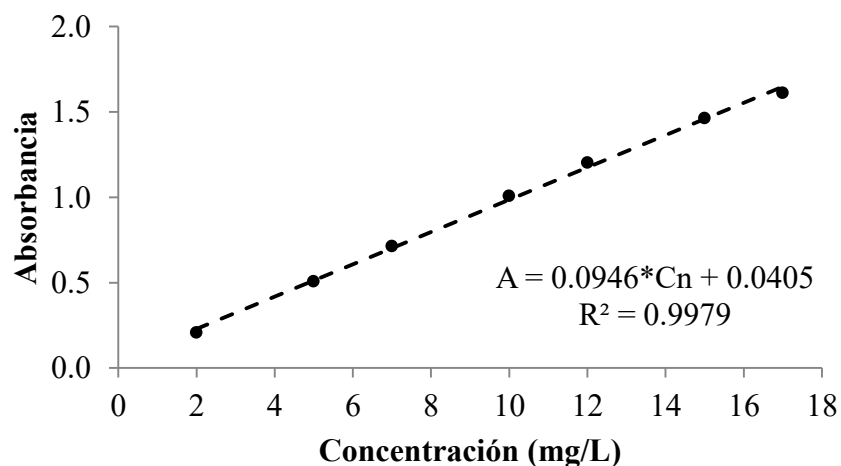


Figura 3.10. Curva de calibración para determinar PABA por espectrofotometría.

Con tal de evaluar la precisión de las mediciones arrojadas por este método, se realizó la cuantificación del porcentaje de ácido p-amino benzoico por triplicado del tratamiento 6, corrida 1. En el Cuadro 3.3 se puede evidenciar los resultados obtenidos. La incertidumbre asociada corresponde a un 0,01 % lo cual comprueba una buena precisión del método.

Cuadro 3.3. Verificación de la precisión del método seleccionado para el análisis del porcentaje de ácido p-aminobenzoico en la muestra

Medición	Porcentaje de PABA (% m/m)
1	0,861
2	0,860
3	0,862

3.1.1.3. RESULTADOS OBTENIDOS DESPUÉS DE LA PRIMERA ETAPA DE REACCIÓN

Ya definido el proceso seguido durante esta etapa, el esquema estadístico diseñado, así como el método de cuantificación utilizado, en esta sección se muestran los hallazgos finales de este procedimiento. Después de seguir todo el método de síntesis, surgió como interrogante la efectividad del proceso, por lo tanto, mediante la utilización de espectroscopia infrarroja se optó por realizar una comparación entre el dióxido de titanio, el ácido p-aminobenzoico y diversas muestras después de someterse al proceso de síntesis. Para realizar dichas determinaciones fueron utilizados dos aparatos, el espectrómetro IR marca Thermo Scientific modelo Nicolet 6700, el cual se puede observar en la Figura 3.11 y un espectrómetro IR con transformada de Fourier marca Perkin Elmer, modelo Spectrum 1000, mostrado en la Figura 3.12.



Figura 3.11. Espectrómetro IR marca Thermo Scientific (LabWrench, 2016).

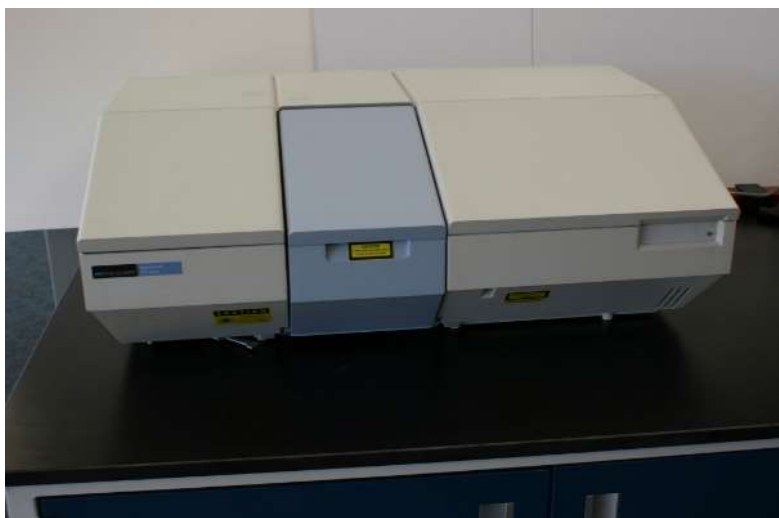


Figura 3.12. Espectrómetro FT-IR marca Perkin Elmer (Triad Scientific, 2016).

En la Figuras 3.13, 3.14 y 3.15 se pueden observar los espectros IR obtenidos para el dióxido de titanio, ácido p-aminobenzoico y dióxido de titanio-PABA, respectivamente

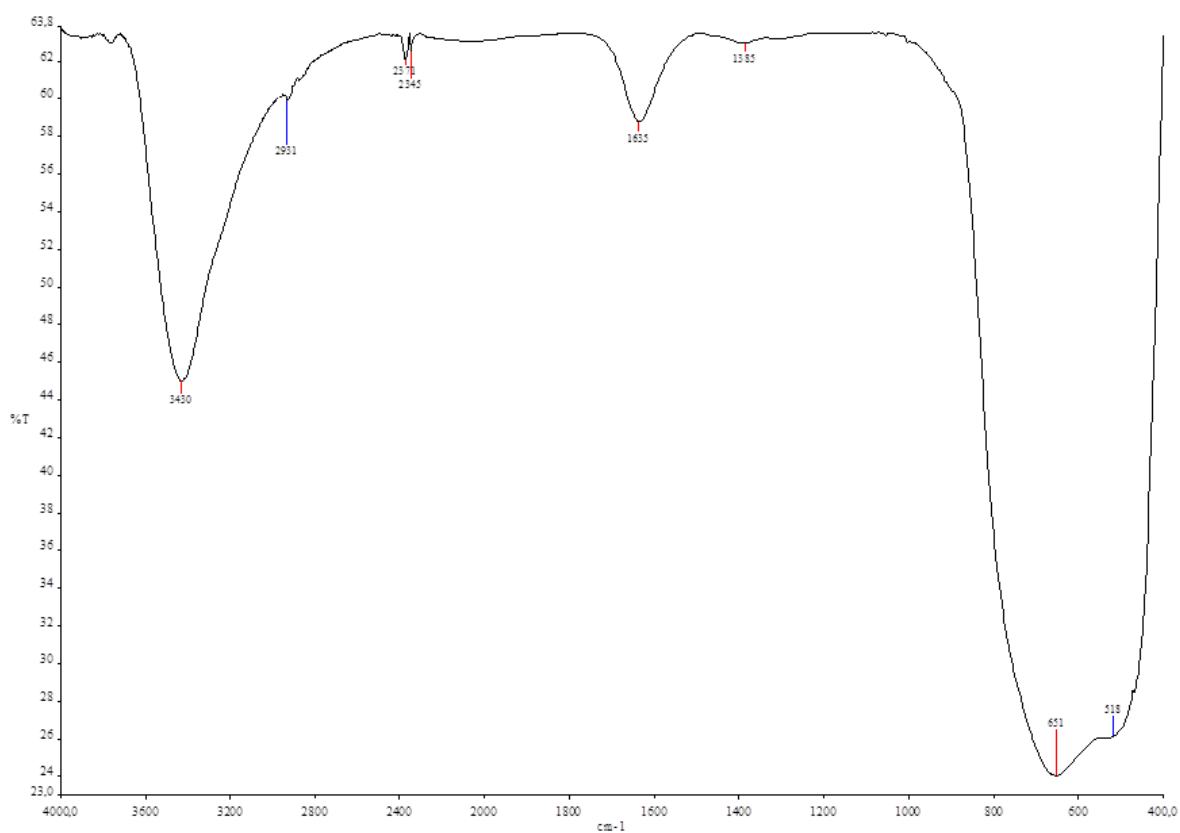


Figura 3.13. Espectro IR obtenido para una muestra de dióxido de titanio P-25.

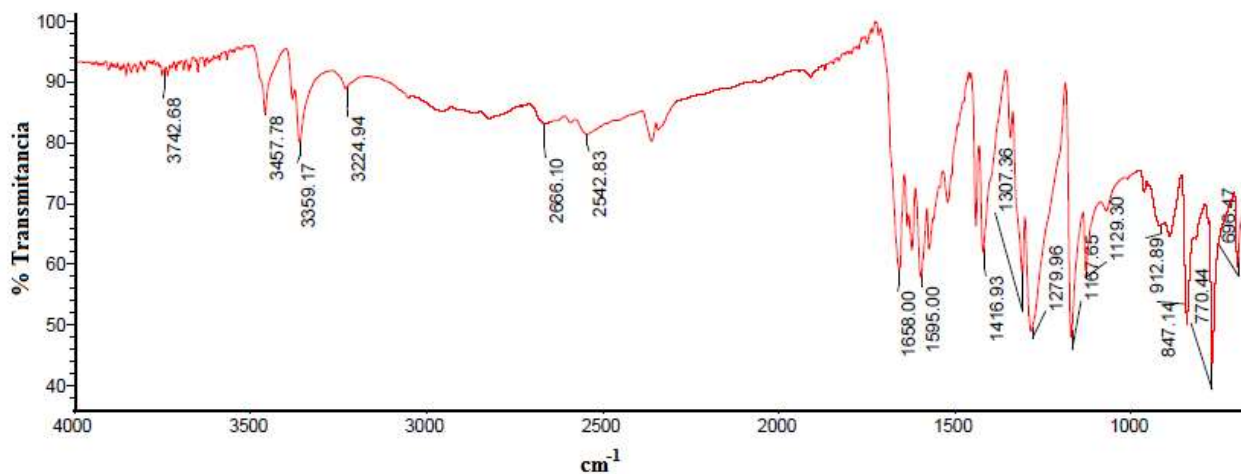


Figura 3.14. Espectro IR de una muestra de ácido p-aminobenzoico.

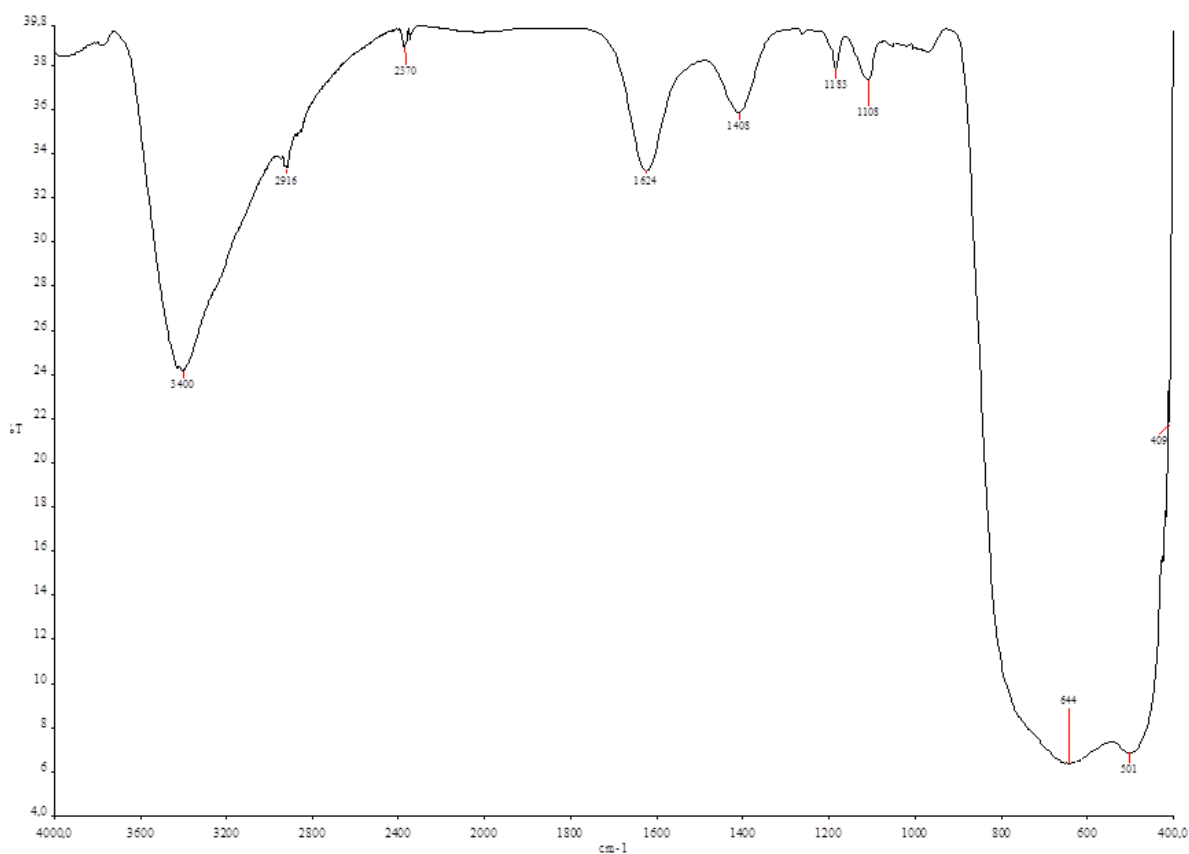


Figura 3.15. Espectro IR de una muestra de dióxido de titanio funcionalizado con ácido p-aminobenzoico.

Al visualizar las figuras anteriores se pueden notar diversos cambios entre el dióxido de titanio y su versión funcionalizada con el ácido p-aminobenzoico, esto comparando las figuras 3.13 y 3.15. Al contrastar el espectro IR realizado para el ácido p-amino benzoico con el de dióxido de titanio funcionalizado con el ácido p-aminobenzoico se pueden distinguir algunas aportaciones del ácido p-aminobenzoico, en términos estructurales, al producto final. En el espectro del catalizador funcionalizado se puede notar un pico ancho ubicado a los 3400 cm^{-1} el cual se puede asociar al grupo hidroxilo característico de un ácido carboxílico, también se notan dos picos a los 1624 cm^{-1} y 1408 cm^{-1} , los cuales se asocian al grupo aromático presente en el ácido carboxílico. Si bien es cierto los cambios no son muy perceptibles entre el antes y después de la reacción, es importante considerar que como se pudo notar en el Cuadro 3.3 la cantidad de PABA acoplada es realmente baja, alrededor del 1% m/m. A pesar de esto, como antes se detalló, se presentaron algunos cambios conformacionales, lo que demuestra la presencia de la modificación de interés, lo anterior aunado a la verificación del método de cuantificación.

Además de lo establecido por el análisis IR, es importante enmarcar que se presentó un cambio de color del sólido durante el proceso de síntesis, ya que este pasó de ser blanco a tener una tonalidad amarilla, tal como se apreciar en la Figura 3.16.



Figura 3.16. Dióxido de titanio, funcionalizado con ácido p-aminobenzoico.

Acorde con Thomas et al (2014) los ácidos carboxílicos se enlazan fuertemente con el titanio en forma bidentada (ver Figura 3.17), además estos autores enfatizan que el grupo amino libre puede ser utilizado para injertar polímeros o biomoléculas a la superficie del dióxido de titanio. Durante esta investigación se realizó un proceso similar, y también se notó un cambio de color como el mencionado con anterioridad, en la Figura 3.18 se puede observar tal hallazgo.

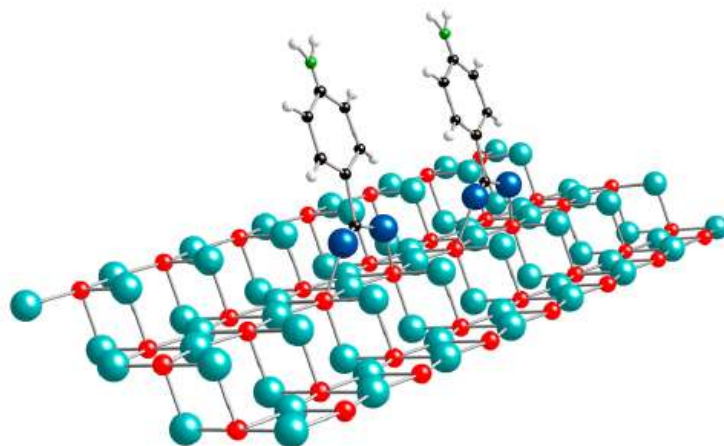


Figura 3.17. Unión más común del ácido p-aminobenzoico con el dióxido de titanio (Thomas et al, 2014).



Figura 3.18. Cambio de color antes y después del proceso mencionado, (derecha) dióxido de titanio funcionalizado, (izquierda) dióxido de titanio puro (Thomas et al, 2014).

Ya realizada la verificación del producto de la primera etapa de reacción, dando como resultado el anclaje del ácido p-aminobenzoico en cierto grado, se procedió a realizar el estudio estadístico, siguiendo el esquema Taguchi, se realizaron 3 corridas por experimento, esto con el objeto de analizar la variabilidad del procedimiento. Además se realizó el estudio de 3 factores durante el proceso de calentamiento con microondas: potencia, temperatura y tiempo de reacción, cada uno con tres niveles. En el Cuadros A.2 de la sección de apéndices se muestran los resultados de tal análisis, así como los datos obtenidos durante cada una de las corridas experimentales. Es importante mencionar que los diseños robustos están conformados por dos matrices, una interna asociada a los

factores controlables y una matriz externa relativa a los diferentes tipos de ruido, durante este proyecto los ruidos fueron asociados a diferencias entre corridas. La estructura general del diseño utilizado se puede ver en el Cuadro 3.4.

El diseño robusto tiene como objetivo fundamental disminuir la variabilidad de un proceso ante la acción de factores no controlables; este tipo de análisis se conforma como un experimento en el cual existen factores de ruido (no controlables), considerados de manera explícita o implícita, cuyo efecto se pretende minimizar de forma indirecta (o sea sin controlarlo directamente), a fin de encontrar la combinación de niveles de los factores de proceso que sí se pueden controlar, y en donde el efecto de dichos factores de ruido es mínimo (Gutierrez & de la Vara, 2008).

Contrario a lo antes establecido durante este proyecto se utilizó este tipo de esquema como un mecanismo para determinar la varianza del porcentaje de ácido p-aminobenzoico al final del primer paso de síntesis, y si existe cierta afección de alguno de los factores seleccionados. En otras palabras, se buscó el conjunto de condiciones que sacaran al sistema del concepto de robustez, buscando una variabilidad significativa.

Cuadro 3.4. Estructura del diseño Taguchi, con la matriz externa incluida.

				Matriz Externa			
				Factores de ruido	Corrida 1	Corrida 2	Corrida 3
				Factores controlables			
				Tiempo	Temperatura	Potencia	Porcentaje de PABA en la muestra (%)
Matriz Interna	1	1	1	0.835	0.853	0.741	
	1	2	2	0.825	0.857	0.754	
	1	3	3	0.994	0.724	0.798	
	2	1	3	0.860	0.770	0.777	
	2	2	1	0.928	0.816	0.801	
	2	3	2	0.921	0.848	0.787	
	3	1	2	0.881	0.745	0.845	
	3	2	3	0.832	0.871	0.713	
	3	3	1	0.889	0.710	0.797	

En los Cuadros 3.4 y 3.5 se muestran los resultados finales del diseño estadístico, además en la Figura 3.19 se puede ver una representación gráfica de la desviación con respecto a la media de cada tratamiento.

Cuadro 3.5. Resultados del ANOVA realizado al sistema en estudio.

Fuente	Suma de Cuadrados	GI	Cuadrado medio	Razón F	Valor-p
Tiempo	0.0028	2	0.0014	0.2453	0.7848
Temperatura	0.0014	2	0.0007	0.1235	0.8845
Potencia	0.0048	2	0.0024	0.4092	0.6696
Error	0.1161	20	0.0058		
Total	0.1251	26			

Cuadro 3.6. Desviación de cada tratamiento con respecto a la media.

Número de tratamiento	Efecto del tratamiento
1	-0.011
2	-0.009
3	0.017
4	-0.019
5	0.027
6	0.031
7	0.002
8	-0.016
9	-0.022

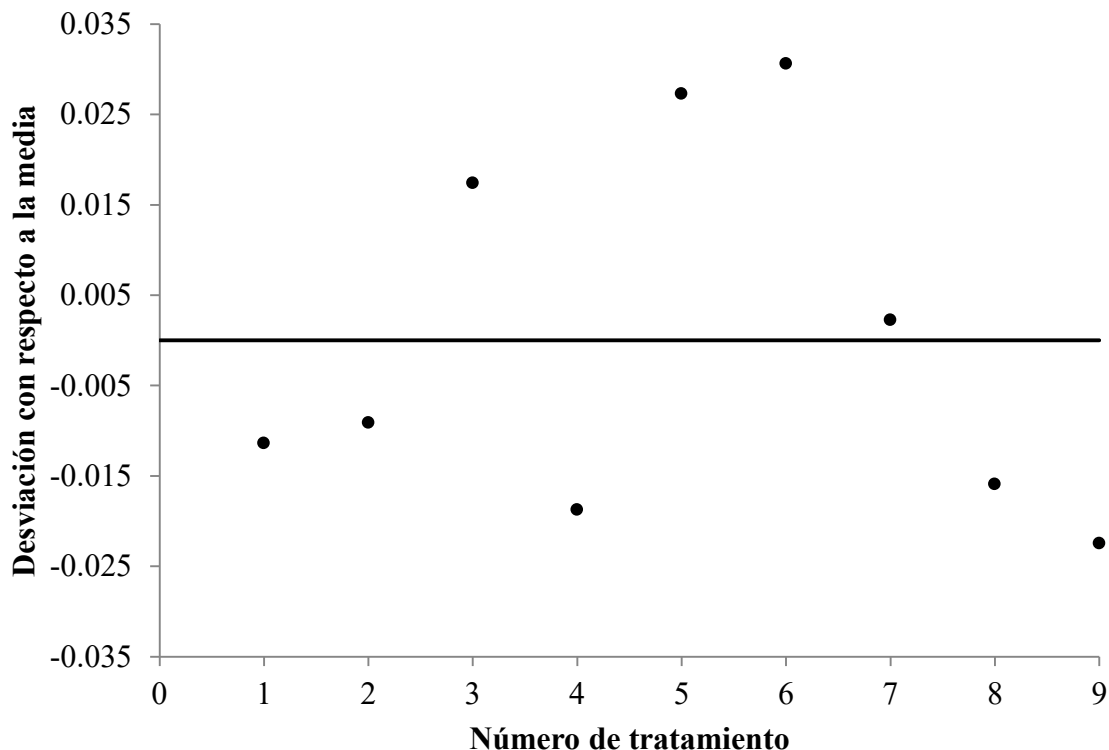


Figura 3.19. Desviación de cada corrida con respecto a la media.

Como se puede ver en el Cuadro 3.5, todos los F son menores que el valor F crítico (3,493), además ninguno de estos valores p supera el límite de confianza seleccionado para este diseño ($\alpha=0,05$), es por esto que se acepta con un 95 % de confianza la hipótesis nula. Por lo tanto no existe diferencia significativa entre los diversos tratamientos, además no se presenta efecto alguno de las diferentes variables. Lo anterior en términos experimentales establece que el cambio de condiciones, ni sus respectivas combinaciones resultaron suficientes para variar la composición final del producto final. Lo anterior significa que se pueden trabajar todas las condiciones a niveles bajos (5 min, 70 °C y 100 W), dando como resultado un producto similar al producido al fijar las variables en sus niveles altos, lo cual representa un buen hallazgo en términos de ahorro energético y de tiempo de trabajo. Como se puede observar en el Cuadro 3.5 y Figura 3.19, el tratamiento que presentó los resultados más altos de anclaje fue el número 6 (7 min, 90 °C y 100 W), es por esto que estas fueron las condiciones seleccionadas para continuar con la siguiente etapa de reacción, situación que se explica con más detalle en la siguiente sección.

3.1.2. SEGUNDA ETAPA DE REACCIÓN: SENSIBILIZACIÓN CON TINTES

Seguidamente al proceso de anclaje de la molécula de ácido p-amino benzoico en el sustrato de dióxido de titanio, se procedió con la segunda parte de la síntesis. En esta etapa, se realizó la adición de una molécula organometálica al catalizador, más específicamente trímeros de cobalto y cobre.

Esta segunda etapa tuvo como objetivo principal la sensibilización con los trímeros seleccionados. Los complejos utilizados fueron el $\text{Co}(\text{Dpa})_4\text{Cl}_2$ y el $\text{Cu}(\text{Dpa})_4\text{Cl}_2$, estas sustancias fueron facilitadas por Leslie W. Pineda Cedeño, Ph.D. En lo que respecta a sus síntesis se siguió el método propuesto por Rivera (2012). En la Figura 3.20 se muestra la estructura de los dos complejos utilizados.

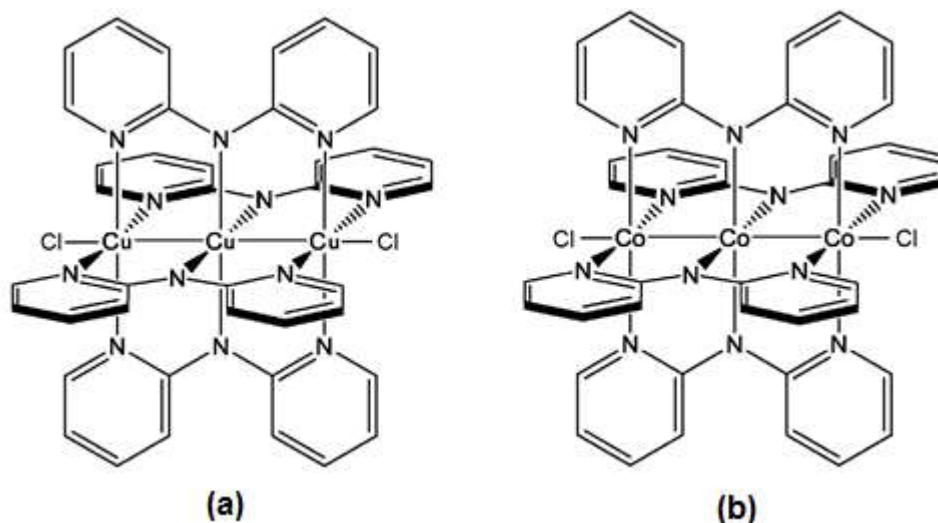


Figura 3.20. Estructura de los tintes utilizados, (a) trímero de cobre, (b) trímero de cobalto.

En esta etapa de reacción se procedió a utilizar la tecnología de microondas nuevamente, además se elaboró un segundo diseño estadístico con el objeto de analizar el efecto de la temperatura, potencia y tiempo de reacción en el grado de sensibilización (cuánto trímero de cobalto se ancló al catalizador), en este punto se decidió que la mejor opción era un diseño factorial dos a la tres con dos repeticiones, esto debido a limitantes como el tiempo y la dificultad para sintetizar la materia prima de la reacción. Después de dimensionar la cantidad de cada reactivo acorde al diseño estadístico seleccionado, se procedió a seguir la metodología propuesta por Rivera (2012).

Un estudio similar fue realizado por Incer (2016) para el proceso de producción del catalizador sensibilizado con el cromóforo de cobre, por lo tanto si se quiere adentrar en la metodología empleada durante este proceso y sus respectivas cuantificaciones, se recomienda leer su proyecto de tesis.

A continuación se trata el método de síntesis seleccionado. Se utilizó el mismo equipo que en la etapa anterior, con una divergencia en el método de cuantificación, la cual se muestra más adelante. Todo este procedimiento debe realizarse sin presencia de agua, ya que reduce en gran medida el rendimiento de la reacción.

3.1.2.1. PREPARACIÓN DEL TINTE

Los tintes fueron facilitados por el profesor Pineda, ambos sólidos con un color negro. El primer paso consistió en disolver estas sustancias en tetrahidrofurano, procurando al igual que con el ácido p-aminobenzoico una sobresaturación del sistema. Se pesó 0,4704 g del trímero y se les agregó 90 mL de THF, se adicionó una pastilla magnética y se mantuvo el sistema con agitación con el objetivo de mantener la solución lo más homogénea posible. Toda la síntesis se realizó el mismo día por lo tanto se dimensionó la solución con el objetivo de cubrir todas las experimentaciones. En la Figura 3.21 se puede observar la solución preparada con el trímero de cobalto.



Figura 3.21. Trímero de cobalto en disolución.

3.1.2.2. REACCIÓN DE SÍNTESIS (SEGUNDA ETAPA)

Se pesó 0,3 g de dióxido de titanio funcionalizado con ácido p-aminobenzoico, este preparado con las condiciones seleccionadas al final de la etapa anterior (7 min, 90 °C y 100 W), se agregó en el tubo utilizado para la síntesis, seguidamente se adicionó la disolución con el tinte previamente preparada (5 mL), se agregó una pastilla magnética, se tapó el tubo y se realizó una agitación previa con la ayuda de un agitador magnético, esto con la finalidad de homogenizar la mezcla. Posteriormente se procedió a insertar el tubo en el equipo de microondas y a establecer las condiciones de reacción, acorde con el diseño estadístico preparado (ver Cuadro 3.8). Por último se ejecutó la reacción bajo una agitación alta. En la Figura 3.22 se pueden observar los tubos después de la reacción de síntesis con el trímero de cobalto.

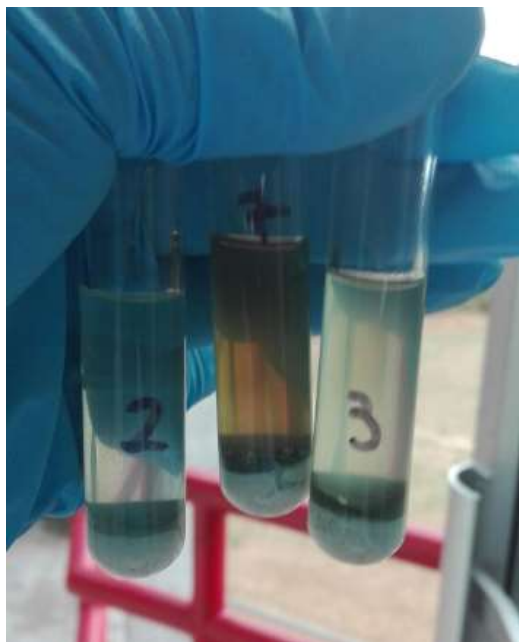


Figura 3.22. Tubos de ensayo después de la reacción con el trímero de cobalto.

3.1.2.3. LAVADOS DESPUÉS DE LA REACCIÓN (SEGUNDA ETAPA)

Después del periodo de reacción se procedió a realizar el trasvase de la muestra hasta un tubo para centrifugación de 50 mL, se centrifugó por 5 min y se desechó el sobrenadante.

Seguidamente se realizaron 3 lavados con diclorometano, para esto se agregaron en cada ocasión 10 mL del compuesto, se agitó el sistema vigorosamente y se procedió a centrifugar por 5 min (se desechó la parte líquida en cada ocasión). Como siguiente paso se

procedió a secar la muestra de manera natural por un día; por último se pulverizó el sólido resultante hasta tener como producto final un polvo fino.

3.1.2.4. DISEÑO ESTADÍSTICO DE LA SEGUNDA ETAPA DE REACCIÓN

Al igual que en la primera etapa de reacción se analizaron diversas combinaciones, esto en cuanto a las condiciones durante el proceso de síntesis, específicamente durante el proceso de sensibilización con el trómero de cobalto. Para tal fin se propuso un diseño factorial 2^3 , donde se controló el tiempo de reacción, temperatura y potencia durante el proceso de calentamiento con microondas. Cada tratamiento fue repetido una vez. En el Cuadro 3.7 se pueden observar los niveles seleccionados para este diseño. Las condiciones de reacción propuestas por Rivera (2012) fueron 12 min, 90 °C y 150 W, las cuales fueron seleccionadas como niveles del esquema estadístico. En cuanto a la temperatura, en una primera instancia 70 °C fue seleccionado como el nivel bajo de esta variable, no obstante a esta temperatura la síntesis nunca fue satisfactoria, es por eso que se optó por 80 °C; además se decidió no subir la temperatura por encima de la condición seleccionada por Rivera (2012), esto previendo cierta evaporación del disolvente seleccionado, ya que esta situación disminuye el rendimiento del proceso además que es inadecuado para el buen funcionamiento del equipo. En cuanto al tiempo de reacción se optó por 5 min como nivel bajo, con el objetivo de analizar si este tiempo resulta suficiente, buscando un ahorro de tiempo en el proceso de síntesis. Además se seleccionó 250 W como el nivel alto de la potencia. Todos los procesos se realizaron a presión constante y agitación alta.

Cuadro 3.7. Niveles seleccionados para el diseño estadístico de la segunda etapa de reacción.

Nivel	Factores de control		
	Temperatura (°C)	Tiempo (min)	Potencia (W)
Bajo	80	5	150
Alto	90	12	250

En el Cuadro 3.8 se puede ver la conformación experimental seguida a la hora de realizar las corridas, esto acorde con el esquema estadístico seleccionado.

Cuadro 3.8. Esquema estadístico utilizado en la segunda etapa de reacción.

Tratamiento	Factores de control		
	Temperatura (°C)	Tiempo (min)	Potencia (W)
1	80	5	150
2	90	5	150
3	80	12	150
4	90	12	150
5	80	5	250
6	90	5	250
7	80	12	250
8	90	12	250

Para lo que respecta al análisis del diseño factorial seleccionado se utilizó el programa Minitab. La variable de respuesta durante este estudio fue el porcentaje de cobalto en el fotocatalizador sintetizado.

3.1.2.5. MÉTODO DE CUANTIFICACIÓN DE COBALTO

Existen diversas formas para determinar metales, no obstante durante este proyecto dicha cuantificación fue realizada mediante ICP-EOS (espectrometría de emisión óptica con plasma acoplado inductivamente). Acorde con Hou & Jones (2000) esta técnica se conforma como una de las más poderosas y populares herramientas analíticas para determinación de metales, esto hasta en niveles traza.

Este análisis fue realizado por el CELEQ, después de realizar la solicitud pertinente, específicamente por la Lic. María Elena Sibaja. Todas las muestras entregadas presentaron una masa promedio de 0,2 g. Para realizar el análisis se pesó aproximadamente 0,05 g de fotocatalizador con balanza analítica, posteriormente se agregó a un balón de 25,00 mL y se aforó con una disolución previamente preparada de ácido nítrico al 20 %. Se digirió la muestra por un lapso pertinente de tiempo, se dejó precipitar el sólido, y se procedió a realizar los análisis. El CELEQ cuenta con curvas de calibración, por lo que no fue

necesaria su elaboración. El equipo utilizado para tal fin fue un espectrómetro marca Perkin-Elmer y modelo Plasma 400 Sequential ICP-OES Spectrometer, tal como se puede observar en la Figura 3.23.



Figura 3.23. Espectrómetro de emisión óptica con plasma inductivamente acoplado utilizado (Evisa, 2016).

3.1.2.6. RESULTADOS OBTENIDOS DESPUÉS DE LA SEGUNDA ETAPA DE REACCIÓN.

En esta sección se detallan los resultados obtenidos durante la segunda etapa de reacción. En una primera instancia se notó un cambio de color de los sólidos después de someterse al proceso de sensibilización. El dióxido de titanio funcionalizado con ácido p-aminobenzoico pasó de presentar una coloración amarilla a tener una tonalidad verde después de la reacción con el trímero de cobre, en el caso de la reacción con el trímero de cobalto el cambio de color fue a un celeste claro. En la Figura 3.24 se puede observar una comparación de estos dos fotocatalizadores.

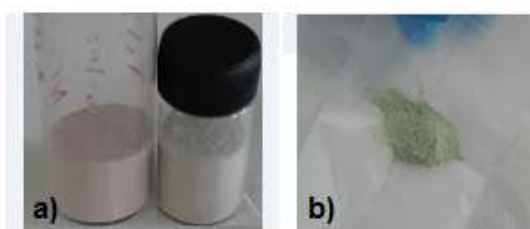


Figura 3.24. Coloración de los fotocatalizadores después del proceso de síntesis, a) comparación entre el dióxido de titanio funcionalizado con PABA y el fotocatalizador sensibilizado con el trímero de cobalto b) fotocatalizador sensibilizado con el trímero de cobre.

Es importante enmarcar que durante esta etapa se presentó el anclaje de una molécula tinte, la cual tiene como objetivo aumentar el rango de longitudes de onda permisibles durante el proceso de absorción fotónica, en el caso de los cromóforos seleccionados este rango se extendió hasta la región visible, es por esto que se pueden observar colores como el verde y azul en los fotocatalizadores sintetizados.

Con respecto al diseño estadístico y sus resultados, es importante destacar que se realizaron 8 corridas por duplicado, esto acorde al esquema factorial seleccionado. Como se mencionó en la sección anterior, este estudio fue solamente para la funcionalización el trímico de cobalto, y se tomó como variable de respuesta el porcentaje de cobalto en el fotocatalizador sintetizado. En el Cuadro A. 3 de la sección de apéndices se puede observar el porcentaje de cobalto obtenido en cada experimentación.

Con el objeto de estudiar la variabilidad del proceso se realizó un análisis de varianza, donde se consideraron los diferentes efectos e interacciones, los resultados de este procedimiento se pueden observar en el Cuadro 3.9.

Cuadro 3.9. Análisis ANOVA para la segunda etapa de reacción.

Fuente	Suma de Cuadrados	GL	Cuadrado medio	Razón F	Valor-p
Temperatura	0.0068	1	0.007	0.126	0.732
Tiempo	0.0390	1	0.039	0.722	0.420
Potencia	0.0638	1	0.064	1.179	0.309
Temperatura-tiempo	0.0885	1	0.089	1.637	0.237
Temperatura-potencia	0.1106	1	0.111	2.045	0.191
Tiempo-potencia	0.0518	1	0.052	0.957	0.356
Temperatura-tiempo-potencia	0.1208	1	0.121	2.234	0.173
Error	0.4325	8	0.054		
Total	0.9136	15			

Al observar el Cuadro 3.9 se puede establecer con un 95 % de confianza que no existe diferencia significativa entre los diversos tratamientos, esto para ninguno de los efectos e interacciones, debido a que ningún valor p es menor a 0,05 y además ningún F supera el valor de F crítico (5,318) para este diseño; por lo tanto ninguna de las variaciones realizadas durante el esquema experimental fue significativa en el porcentaje de cobalto al

final del proceso de reacción, el cual siempre se mantuvo cercano al 1 %. En la Figura 3.25 se puede observar de manera gráfica lo establecido anteriormente, la gráfica fue realizada en Minitab.

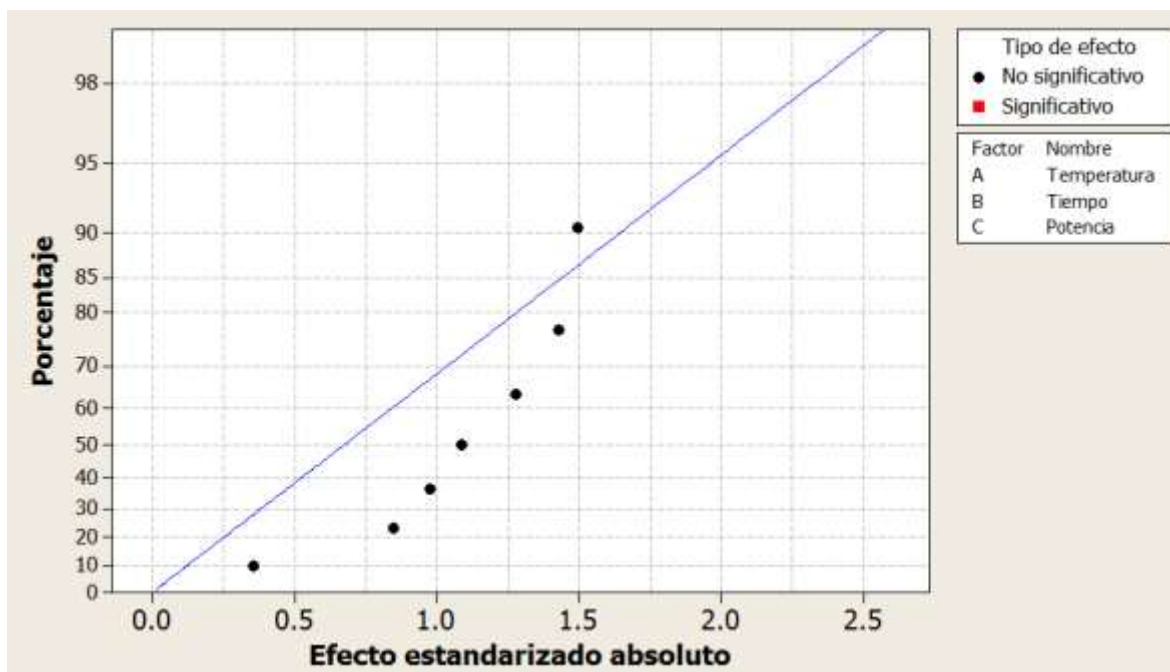


Figura 3.25. Gráfica de efectos normales estandarizados ($\alpha=5$).

En la Figura 3.25 se observa la no significancia de ningún efecto e interacción, en la Figura 3.26 se observa la grafica de residuos para los diversos tratamientos, en esta se puede observar que el tratamiento que presentó valores más altos de sensibilización fue el número 6, este se llevó a cabo bajo una temperatura de 90 °C, un tiempo de reacción de 5 min, y una potencia de 250 W, no obstante acorde con el resultado final del estudio estadístico se puede trabajar todas las variables en su nivel bajo sin que se presente una alteración real del producto, por lo tanto si se busca un ahorro de tiempo y energía se puede trabajar la reacción a 80 °C, 5 min y 150 W.

En la Figura 3.27 se verifica el supuesto de normalidad, ya que se presenta una tendencia lineal, situación que le da más peso al análisis realizado. Durante la ejecución del esquema experimental se observaron diferentes colores de la fase líquida después de la reacción (ver Figura 3.22), esta situación generó interrogantes en cuanto a la variabilidad del proceso, no obstante tal como se demostró con anterioridad no existió una variación notable en el porcentaje de cobalto. Estos cambios de color se asociaron a la naturaleza compleja del

tinte, que dependiendo de las transiciones electrónicas presentes pueden cambiar su tonalidad en disolución.

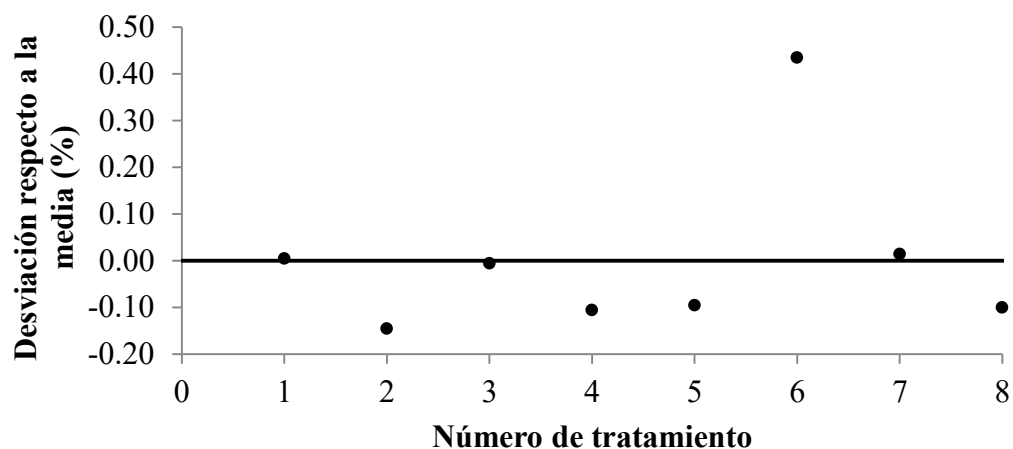


Figura 3.26. Gráfica de residuos con respecto a la media de cada tratamiento.

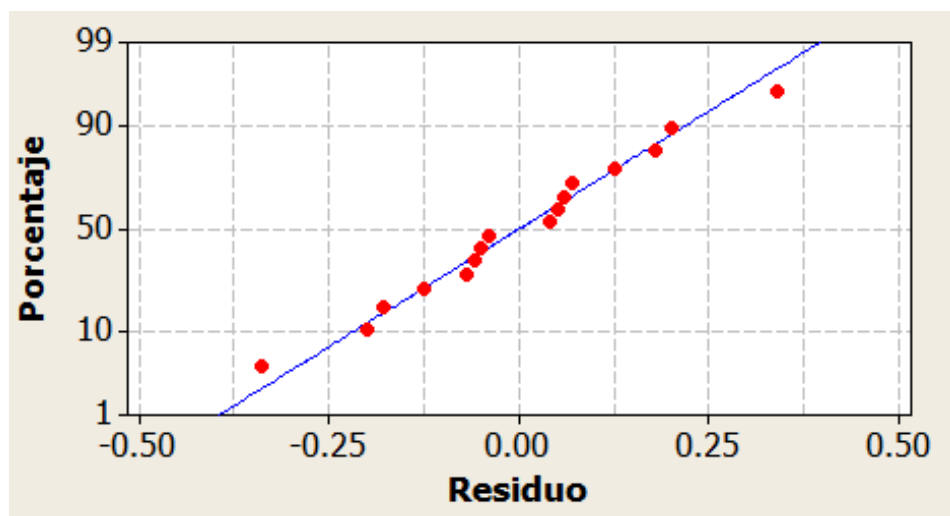


Figura 3.27. Gráfica de probabilidad normal obtenida durante la etapa de sensibilización con el trímico de cobalto.

3.2. DIÓXIDO DE TITANIO CON PLATINO (COCATALIZADOR)

Otro catalizador sintetizado fue el dióxido de titanio con platino, este metal tiene como objetivo atraer los electrones y promover la reacción de reducción, así como disminuir el proceso de recombinación de cargas. La elaboración de este catalizador se fundamentó en su utilización como referencia, ya que presenta buenos resultados en fotocátalisis, esto con el objeto de analizar la productividad de los dos otros catalizadores sintetizados. Existen

diversas maneras de sintetizar este fotocatalizador, entre las más comunes se encuentran la reducción química y la fotoreducción, para efectos de este trabajo fue utilizada la segunda técnica. Según Kmetykó et al, (2014) para promover la reducción de la especie Pt^{4+} es necesaria la adicción de un agente de sacrificio que promueva la reacción de oxidación, cuando la luz incide en la superficie del dióxido de titanio el agente reductor es oxidado por los huecos producidos, mientras que el platino es reducido por los electrones excitados. A continuación se muestra la metodología utilizada durante esta síntesis.

3.2.1. METODOLOGÍA DE SÍNTESIS UTILIZADA PARA PRODUCIR EL CATALIZADOR DE DIÓXIDO DE TITANIO CON PLATINO

Se utilizó como referencia el método propuesto por Kmetykó et al (2014), el cual busca producir un catalizador con 1 % de Pt. Para el proceso de síntesis se utilizó el fotoreactor de 1L marca ACE GLASS acompañado de una lámpara de mediana presión, este equipo se tratará con detalle más adelante, en la Figura 3.28 se puede observar este aparato.



Figura 3.28. Fotoreactor utilizado durante la producción del catalizador con platino.

En una primera etapa se agregaron 800 mL de agua destilada al reactor, seguidamente 4 g de dióxido de titanio Degussa P-25, se homogenizó la mezcla por 5 min con el agitador magnético (ver Figura 3.28), se agregaron 5 mL de ácido hexacloroplatínico (H_2PtCl_6) 0,049 M (1 g en 50 mL), por último se adicionaron 5 mL de metanol como agente de sacrificio. Se procedió a cerrar el reactor, abrir el sistema de enfriamiento, y cubrir el aparato con papel aluminio con la finalidad de evitar la exposición a la luz. Se encendió la lámpara y se dejó en reacción por un lapso de 3 h.

Después del periodo de reacción, la mezcla final se pasó a tubos de centrifugación de 50 mL, los cuales se centrifugaron por 10 min, después de este proceso se desechó el líquido sobrenadante en cada uno, y se procedió a realizar 3 lavados con metanol tal como se realizó durante la funcionalización con ácido p-aminobenzoico. Como siguiente paso se procedió a secar la muestra de manera natural por dos días; por último se pulverizó el sólido resultante hasta tener como producto final un polvo fino.

En cuanto a la caracterización del producto obtenido se realizó una cuantificación aproximada de Pt, esto mediante fluorescencia de rayos X por energía dispersa (EDX) este análisis fue realizado en el CIEMIC. En la Figura 3.29 se puede observar el equipo utilizado para este estudio, un microscopio electrónico de barrido marca Hitachi modelo S-3700N.



Figura 3.29. Microscopio electrónico de barrido utilizado para determinar porcentaje de platino en el catalizador (Hitachi, 2016).

En la Figura 3.30 se observa la cuantificación elemental, utilizando EDX, realizada para el dióxido de titanio modificado con platino como cocatalizador. Como se puede notar se obtuvo un porcentaje de platino de 2,149 % m/m en el catalizador sintetizado lo cual es realmente mayor al porcentaje esperado de 1 %.

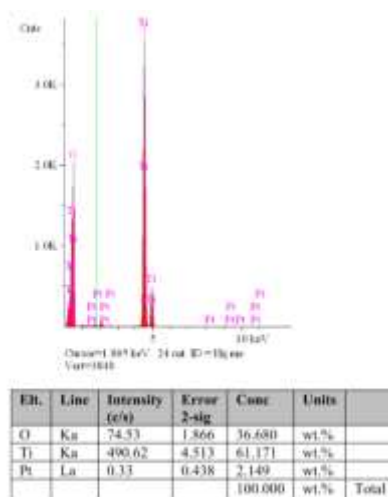


Figura 3.30. Determinación elemental para el fotocatalizador modificado con platino, mediante la utilización de EDX.

Además de la cuantificación del porcentaje de platino en el fotocatalizador en cuestión se realizó un mapeo de los tres fotocatalizadores sensibilizados, más sin embargo no se pudo realizar un estudio profundo en términos morfológicos, ya que los sólidos no fueron recubiertos con oro para lograr una mayor resolución, esta decisión se tomó debido a que la presencia de oro afecta el análisis elemental, principal objetivo de esta experimentación. A pesar de lo anterior en las Figuras 3.31, 3.32 y 3.33 se observan las micrografías obtenidas para cada uno de los fotocatalizadores sintetizados.

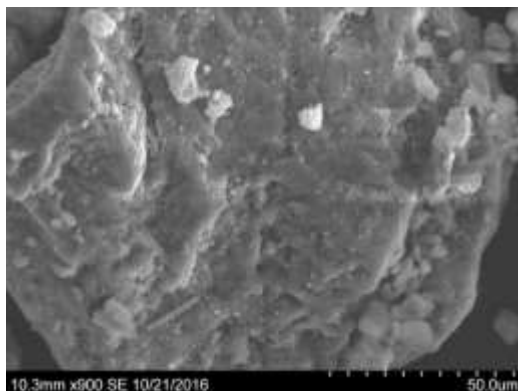


Figura 3.31. Micrografía obtenida para el fotocatalizador sensibilizado con el trímico de cobalto.

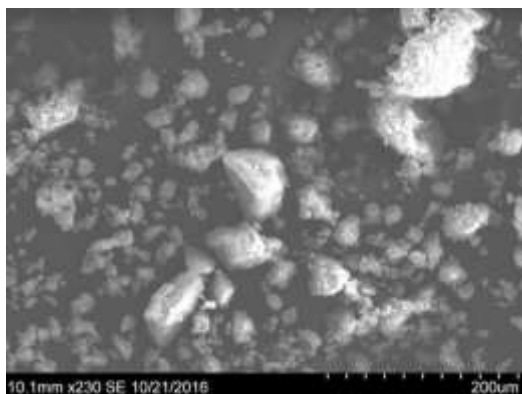


Figura 3.32. Micrografía obtenida para el fotocatalizador sensibilizado con el trómero de cobre.

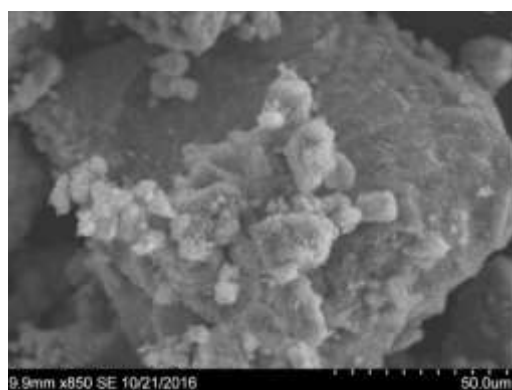


Figura 3.33. Micrografía obtenida para el fotocatalizador modificado con platino.

La partícula de dióxido de titanio P-25 posee un tamaño cercano a los 20 nm, por lo tanto para observar de una manera detallada la morfología de los catalizadores sensibilizados es necesario realizar el recubrimiento con oro, lo cual no se pudo realizar en la sección destinada para la cuantificación de la cantidad platino. Este método también pudo ser utilizado para la cuantificación de cobalto y cobre de los otros catalizadores, sin embargo estas cuantificaciones ya habían sido con ICP-EOS en el caso del cobalto (el porcentaje fue cercano al 1 %), mientras espectrometría de absorción atómica en el caso del cobre, no obstante esta determinación fue llevada a cabo por Jimena Incer Valverde en su proyecto de graduación, donde obtuvo valores cercanos al 15 % y que ninguna de las variables estudiadas fue significativa. Los catalizadores utilizados en la etapa de evaluación fueron los que representaron un ahorro en los análisis estadísticos. Para el fotocatalizador sensibilizado con cobalto (80 °C, 5 min y 150 W) y (90 C, 5 min, 150 W) en el caso del sensibilizado con cobre.

CAPÍTULO 4. MÉTODOS DE CUANTIFICACIÓN

Uno de los objetivos de este trabajo es la definición de métodos de cuantificación para algunos de los posibles productos durante el proceso de fotoreducción de dióxido de carbono. Con el objeto de cumplir este propósito, este capítulo se dedica a la presentación de alternativas para la determinación de algunos productos típicos del procedimiento en cuestión.

Primeramente, se realizó una exhaustiva revisión bibliográfica, entre los resultados principales es relevante destacar la investigación realizada por Hong, Zhang, & Xu (2013), base de este capítulo. En este estudio realizan un recopilatorio de las distintas técnicas de cuantificación utilizadas en diversos proyectos afines a la fotoreducción de dióxido de carbono.

Seguidamente, se definieron los productos a determinar, según Hong, Zhang, & Xu (2013), el metano y monóxido de carbono son los principales productos en la fase gaseosa, no obstante también se presenta producción de hidrógeno y oxígeno, esto debido a la competencia con el rompimiento de agua. Para efectos de este trabajo en la fase gas se monitorearon las concentraciones de hidrógeno, dióxido de carbono, metano, etano y monóxido de carbono, esto mediante la cuantificación del área bajo la curva de cada pico característico (GC), no obstante solo se realizó la cuantificación del hidrógeno, monóxido de carbono e hidrógeno, ya que el dióxido de carbono utilizado no presentaba un certificado de pureza, el oxígeno se pudo confundir con el nitrógeno (gas de arrastre) y no se contó con un patrón para etano.

En cuanto a la cuantificación de la parte líquida se realizó la medición de metanol, formaldehído y ácido fórmico. Para efectos de un mejor entendimiento a continuación se realiza una división de los procedimientos realizados en cuanto a la determinación de cada producto, fundamentada en la fase en la que está ubicado. Es importante enfatizar que por la naturaleza del esquema de reacción seleccionado es necesario realizar determinaciones en ambas fases.

4.1. CUANTIFICACIONES REALIZADAS EN LA FASE LÍQUIDA

En la fase líquida se realizó la cuantificación del formaldehído, ácido fórmico y metanol. A continuación se analizada cada producto.

4.1.1. DETERMINACIÓN DE FORMALDEHÍDO

Existen diversas técnicas para la determinación de este aldehído. En esta sección se tratan dos de éstas. Una manera de determinar formaldehído es por derivatización con 2,4 dinitrofenilhidrazina (2,4 DNPH), también conocido como reactivo de Brady y consecuente cuantificación mediante HPLC, con una columna C18 y un detector UV (Iraneta, Seymour, & Kennedy, 2003). No obstante el método seleccionado para realizar este análisis tuvo como principio de funcionamiento la absorción lumínica. Acorde con Sánchez, (2011) el formaldehído reacciona con el ácido cromotrópico para formar un compuesto con coloración morada, situación que se puede aprovechar para realizar la cuantificación de esta sustancia mediante la utilización de espectrofotometría. En la Figura 4.1 se puede observar la estructura del ácido cromotrópico (ácido 4,5- dihidroxinaftaleno-2,7-disulfónico)

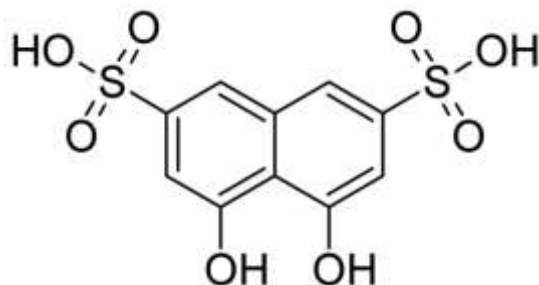


Figura 4.1. Estructura del ácido cromotrópico.

En la Figura 4.2 se presenta su reacción con el formaldehído en presencia de ácido sulfúrico. El compuesto resultante presenta una coloración morada.

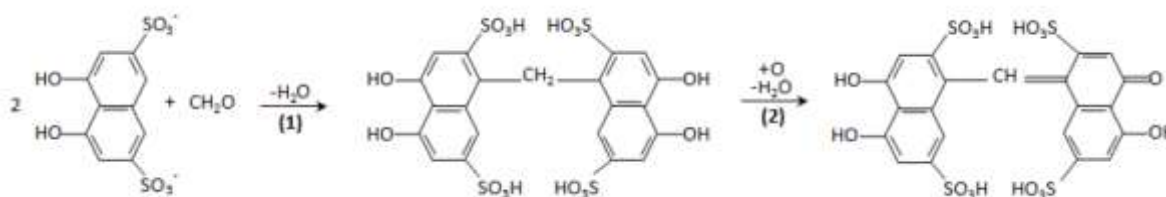


Figura 4.2. Reacción del ácido cromotrópico con el formaldehído (Sánchez, 2011).

Este método fue basado en la NIOSH 3500 y la Norma ASTM E1333 - 96(2002). A continuación se muestra la metodología seguida durante esta determinación.

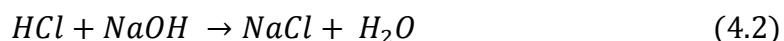
4.1.1.1. ESTANDARIZACIÓN DE UNA DISOLUCIÓN DE FORMALINA

Generalmente, en el mercado resulta complicado conseguir una presentación del aldehído que funcione como patrón para realizar cuantificaciones analíticas, es por esto que el primer paso en el proceso de cuantificación de formaldehído es certificar la concentración de la disolución madre con la que se va a trabajar; la presentación más comercial de este compuesto es la formalina, una disolución 37 % m/m en metanol, alcohol que funciona como estabilizante, ya que puede ocurrir polimerización.

Durante la ejecución de este proyecto se utilizó una disolución de formalina como punto de partida, seguidamente tomando como base el porcentaje másico propio de esta presentación del formaldehído se preparó una disolución cercana a las 2000 ppm. Posteriormente se preparó una solución de sulfito de sodio (126 g en un litro de agua destilada), además del indicador ácido-base conocido como timolftaleína (25 mg en 250 mL de agua destilada). En un erlenmeyer se agregó 1 mL de la disolución de formalina y 50 mL de la de sulfito de sodio, además de dos o tres gotas del indicador. Por último, se valoró con ácido clorhídrico 1 M, esto con una bureta graduada de 10,00 mL. En la ecuación 4.1 se puede observar lo que ocurre cuando se combinan las dos disoluciones.



Como se puede notar al combinarse el formaldehído como con el sulfito, se produce hidróxido de sodio, compuesto que se valora con ácido clorhídrico 1 M, el cual debe estar debidamente estandarizado (se debe certificar una disolución de NaOH y posteriormente el ácido). En la ecuación se puede observar la reacción secundaria y de valoración.



El indicador ácido-base cambia de azul a incoloro cuando se llega al punto final de la valoración. En la Figura 4.3 se puede observar el color inicial del sistema.



Figura 4.3. Color antes de la valoración con ácido clorhídrico.

Ya determinada la concentración de la disolución madre se procedió a elaborar una curva de calibración con el objeto de facilitar el proceso de medición, no obstante antes de esto es relevante la definir el procedimiento seguido para cuantificar el formaldehído.

4.1.1.2. MÉTODO PARA LA CUANTIFICACIÓN DE FORMALDEHÍDO

El formaldehído reacciona con ácido cromotrópico para formar un compuesto colorido que se puede determinar por espectrofotometría. En esta sección se trata el procedimiento seguido durante esta determinación.

En una primera instancia se agregó un 1,00 mL de muestra, con pipeta, en un tubo seco para centrífuga de 15 mL, seguidamente se agregaron 4 mL de ácido sulfúrico 9M (100 mL de ácido 98 % m/m en 200 mL) y entre 0,065 g a 0,070 g de ácido cromotrópico. El tubo se tapó y se agitó vigorosamente. Posteriormente se agregó el tubo por 30 min en un baño maría a 80 °C, en este punto es importante la presencia de un cambio de color, la tonalidad final después de este proceso debe ser morada, tal como se puede observar en la Figura 4.4 y 4.5. Se dejó enfriar a temperatura ambiente por 30 min y después se le agregaron 10 mL de agua destilada y se mezcló la disolución. Finalmente se centrifugó por 10 min a una velocidad alta, se pasó la muestra a una cubeta y se midió su absorbancia a 562 nm mediante la utilización del espectrofotómetro UV-visible, el mismo utilizado para la determinación de ácido p-aminobenzoico.



Figura 4.4. Color de la muestra después del proceso de calentamiento.



Figura 4.5. Muestra antes de someterse a la determinación por espectrofotometría.

4.1.1.3. CURVA DE CALIBRACIÓN PARA DETERMINAR FORMALDEHÍDO

Ya establecidos los métodos para estandarizar la formalina y cuantificar formaldehído, se realizó una curva de calibración con el objeto de facilitar el proceso de medición. Para esto tomado como base la disolución estandarizada se prepararon 7 patrones de 5 ppm, 10 ppm, 15 ppm, 20 ppm, 25 ppm, 30 ppm y 100 ppm, además de un blanco con todo excepto el formaldehído. Esta curva se puede observar en la Figura 4.6. Como se puede observar presenta un comportamiento lineal acorde con la Ley de Beer, principio fundamental con el que debe cumplir, además representa un buen ajuste, ya que su R cuadrado es de 0,9988; en el Cuadro A.4 de la sección de apéndices se pueden observar los datos asociados a la construcción de la curva.

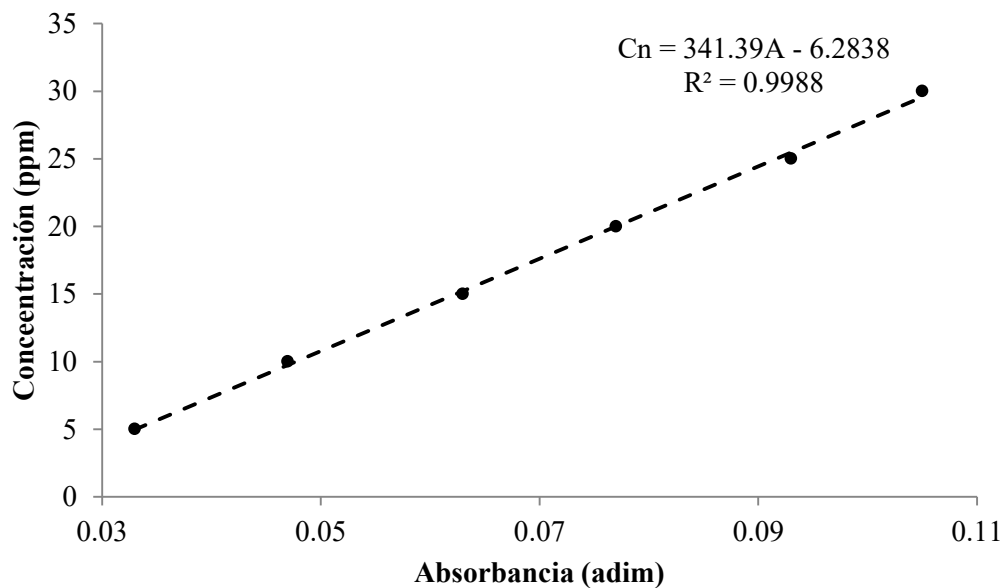


Figura 4.6. Curva de calibración para determinación de formaldehído.

4.1.2. DETERMINACIÓN DE ÁCIDO FÓRMICO

Otro de los principales productos de la fotoreducción de dióxido de carbono es el ácido fórmico, esta sustancia se puede determinar mediante un proceso de reducción previa para transformarla en formaldehído (Jordan, 1980). Después de este procedimiento se puede utilizar la metodología presentada en la sección anterior para determinar el aldehído. La reducción de ácido se da en presencia de magnesio y ácido clorhídrico tal como se puede observar en la Ecuación 4.3.



4.1.2.1. MÉTODO PARA LA CUANTIFICACIÓN DE ÁCIDO FÓRMICO

El método a seguir es el mismo que el propuesto para formaldehído con una divergencia en el inicio del proceso donde se busca la reducción del ácido, para esto, en un tubo para centrífuga seco de 15 mL se agregó entre 0,025 g y 0,030 g de magnesio en polvo, se agregó 1,00 mL de la muestra con pipeta y ácido clorhídrico 6M (100 mL de ácido 37 % m/m en 200 mL) gota a gota hasta disolver totalmente el metal. Después de esto se siguió el procedimiento establecido para determinación de formaldehído y se procedió a utilizar la curva de calibración antes presentada.

Es importante mencionar que ambas determinaciones deben hacerse paralelamente ya que el ácido cromotrópico solo reacciona con formaldehído, es por esto que el ácido fórmico se debe transformar, por lo tanto si se quiere saber el aporte final de cada sustancia en la determinación final se debe tomar una muestra y dividirla en ambos procedimientos. Al final se obtendrá el formaldehído total si se realiza la reducción con magnesio y el aldehído inicial presente en la muestra si se omite este paso, por lo tanto para calcular la concentración debida al ácido fórmico se debe realizar una resta entre ambos procesos. En la Figura 4.7 se presenta un esquema de lo expuesto con anterioridad

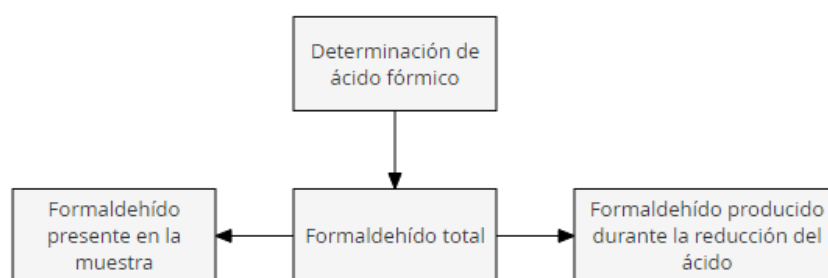


Figura 4.7. Esquema de la determinación de ácido fórmico.

4.1.3. DETERMINACIÓN DE METANOL

Para la cuantificación de metanol se consideraron dos métodos, no obstante solo se profundiza en el seleccionado. Una posibilidad es la previa oxidación de la muestra con permanganato de potasio, esta reacción solamente funciona con alcoholes primarios (no existe problema si se utiliza 2-propanol como agente de sacrificio), y presenta una transformación directa del metanol al ácido fórmico, esta situación implica la utilización del método para su determinación. A pesar de que la opción anterior es una buena alternativa para la determinación de metanol, durante este trabajo se prefirió un método más directo, basado en cromatografía de gases. En una primera instancia se analizaron posibles columnas para realizar esta cuantificación, entre algunas de las posibles se pueden enmarcar la DB-WAX, HP-5 y RTX-5, donde se seleccionó la tercera opción. Esta etapa se realizó con la ayuda de la profesora Natalia Hernández, PhD. en el Laboratorio de Ingeniería Química de la Universidad de Costa Rica. El equipo utilizado para realizar las determinaciones fue un cromatógrafo marca SHIMADZU, modelo GC-2014, placa 292733. En la Figura 4.8 se puede observar este aparato.



Figura 4.8. Cromatógrafo de gases utilizado para la determinación de metanol (TTE, 2015).

En una primera instancia se presentó una problemática con los picos del metanol y el del isopropanol, ya que ocurrió un traslape de los picos, lo cual se solucionó con modificaciones en la temperatura del horno, flujo y proporción en el split; la inyección fue de 2 microlitros de muestra en todas las determinaciones y se mantuvo un temperatura del horno de 45 °C. En la Figura 4.9 se muestra un cromatograma para una mezcla entre metanol e isopropanol, mientras que en la Figura 4.10 se observa el cromatograma del patrón 5 de la curva de calibración, el cual se establece más adelante. En estos se puede notar que el tiempo de retención del metanol fue de 2,25 min mientras que para el isopropanol es de 2,45 min.

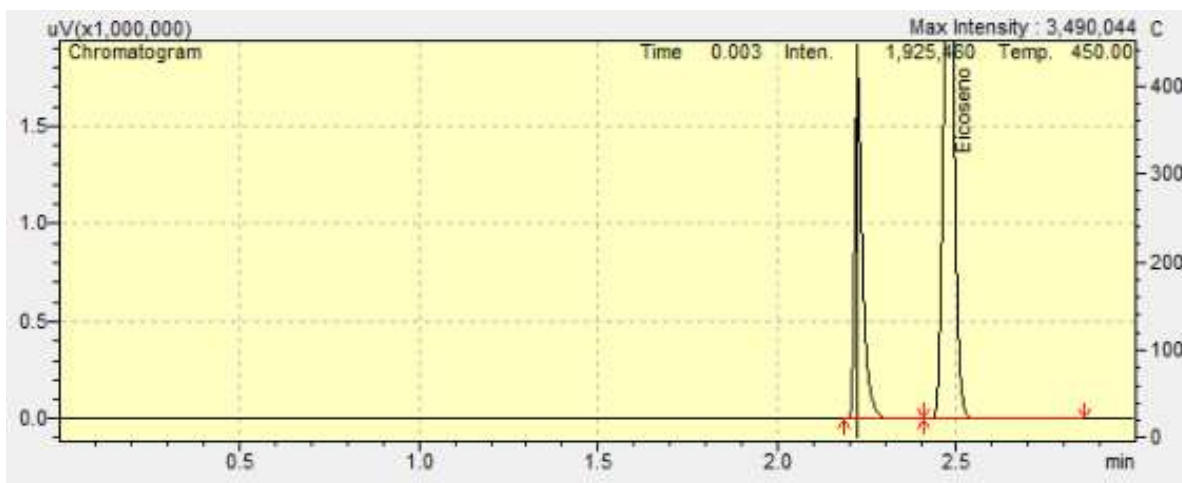


Figura 4.9. Cromatograma obtenido para una mezcla de metano e isopropanol.



Figura 4.10. Cromatograma obtenido para el patrón 5.

Después de definir las condiciones ideales se procedió a construir una curva de calibración, para esto se prepararon 5 patrones cuyas concentraciones se pueden observar en el Cuadro 4.1.

Cuadro 4.1. Datos relacionados a la curva de calibración para determinación de metanol.

Patrón	Área bajo la curva ($\mu\text{V} \cdot \text{min}$)	Concentración (ppm)
1	3883	19.74
2	4669	39.47
3	6353	78.94
4	11150	201.3
5	14718	296.03

En la Figura 4.11 se puede observar la curva de calibración realizada para la determinación de metanol. Se puede destacar un muy buen ajuste, ya que el R cuadrado es de 0,9997.

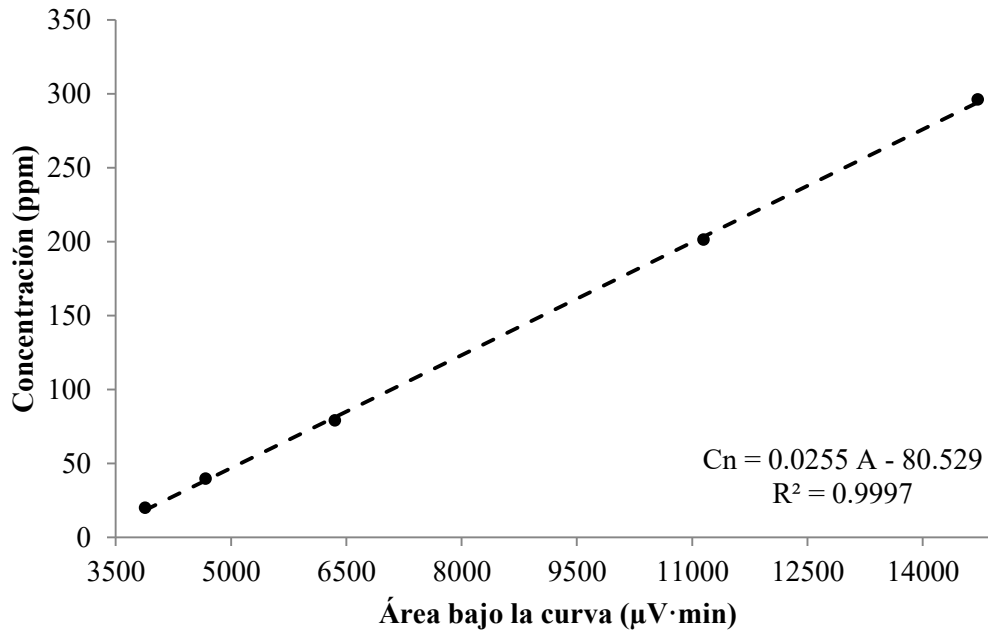


Figura 4.11. Curva de calibración para la determinación de metanol.

Es importante mencionar que el equipo no permitió determinar concentraciones menores a 20 ppm, ya que el ruido fue extremadamente alto por debajo de estas concentraciones. En la Figura 4.12 se muestra lo establecido anteriormente. En este punto se ve que la resolución del equipo no resulta suficiente.



Figura 4.12. Determinación de metanol realizada para una concentración de 10 ppm.

4.2. CUANTIFICACIONES REALIZADAS EN LA FASE GAS

Todas las determinaciones en la fase gaseosa se realizaron paralelamente, para esto se tomó una muestra de 100 microlitros desde la toma seleccionada en reactor para este fin y posteriormente se inyectó al cromatógrafo. Como ya se estableció anteriormente se realizó

el monitoreo de diversos componentes, no obstante solo se cuantificaron el metano, monóxido de carbono e hidrógeno. Para todas las determinaciones se utilizó un cromatógrafo de gases marca Hewlett Packard, modelo 6890 el cual se puede observar en la Figura 4.13.



Figura 4.13. Cromatógrafo utilizado para las diferentes determinaciones en la fase gas (Agilent, 2016).

Además de equipo mencionado se utilizó una columna Supelco Carboxen-1010 Plot. Las condiciones del método establecido para las cuantificaciones realizadas se puede observar en el Cuadro 4.2.

Cuadro 4.2. Condiciones seleccionadas para realizar las diferentes cuantificaciones en la fase gas.

Condición	Valor
Temperatura de horno	100 °C
Temperatura de inyección	200 °C
Temperatura del detector (TCD/FID)	230 °C
Gas de arrastre	Nitrógeno 2,0 mL/min

Para hacer las diferentes determinaciones se utilizaron dos detectores, para monitorear el hidrógeno, monóxido de carbono y dióxido de carbono se utilizó el de conductividad térmica (TCD), mientras que para el seguimiento de la concentración de metano y etano se utilizó el de ionización de llama (FID) que presentó una mayor sensibilidad ante estos compuestos. En las Figuras 4.14 y 4.15 se pueden observar los cromatogramas obtenidos para las mediciones con ambos detectores.

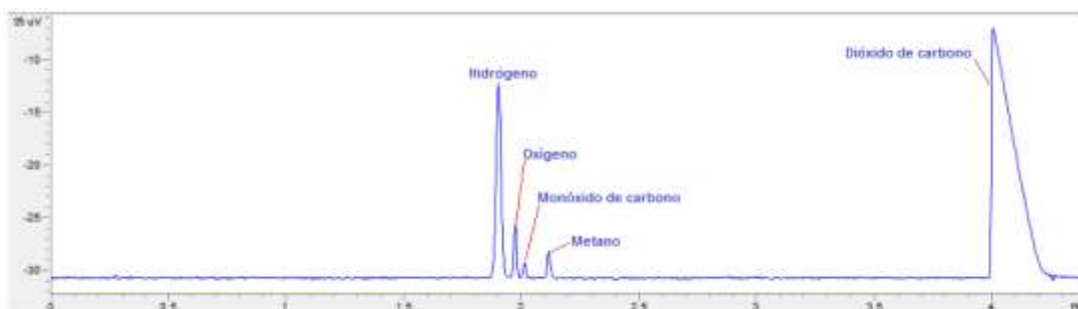


Figura 4.14. Cromatograma obtenido con el detector TCD para una corrida utilizando el fotocatalizador funcionalizado con el trómero de cobalto después de 300 min.

El tiempo de retención del hidrógeno fue de 1,91 min, el del oxígeno 1,97 min, el del monóxido de carbono 2,05 min, el del metano 2,12 min y el del dióxido de carbono fue de 4,11 min (ver Figura 4.13).

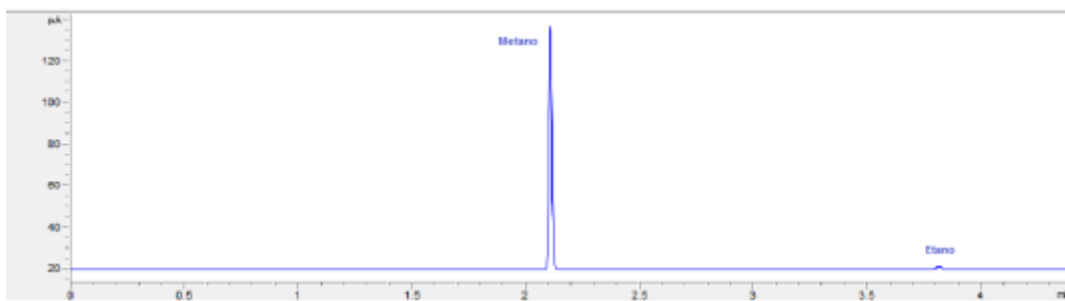


Figura 4.15. Cromatograma obtenido con el detector FID para una corrida utilizando el fotocatalizador funcionalizado con el trómero de cobalto después de 300 min.

El tiempo de retención del metano fue de 2,12, mientras que el del etano fue de 3,81 min (ver Figura 4.15).

Ya definidas los elementos generales de la determinación realizada es importante entrar en el proceso de cuantificación, se midió la cantidad de hidrógeno, metano y monóxido de carbono presente en los 100 microlitros durante cada medición, no obstante esto significó la elaboración de una curva de calibración para cada uno de los elementos mencionados. Para

la realización de las mismas se utilizaron patrones de cada una de las sustancias, los cuales presenta un 99 % de pureza o más según sus certificados. Con la ayuda de una jeringa para gases se tomó un volumen específico de cada compuesto directamente del cilindro certificado, mediante la ayuda de un mecanismo de acople entre la aguja y el recipiente, posteriormente se procedió a equilibrar la presión mediante la abertura de la aguja en agua a presión atmosférica, por último se realizó la inyección en el cromatógrafo y se realizó la cuantificación. Es importante recalcar que cada compuesto presenta una respuesta diferente ante este tipo de técnica por lo que hay que realizar una normalización mediante la edificación de curvas de calibración. A continuación se muestran las tres curvas realizadas.

4.2.1. CURVA DE CALIBRACIÓN DE HIDRÓGENO

Como se estableció anteriormente el hidrógeno presentó un tiempo de retención de 1,91 min. Para la realización de la curva, mediante el seguimiento del procedimiento anterior, se realizó la inyección de diferentes volúmenes del elemento, esto con el objeto de crear los diferentes puntos de la curva. Cada medición se realizó por triplicado, la cantidad de sustancia determinada en cada punto fue el promedio de estas cuantificaciones. La temperatura durante esta determinación fue de 22 °C, con una presión atmosférica de 87,5 kPa. Los volúmenes inyectados para la elaboración de la curva fueron 100 μ L, 80 μ L, 60 μ L, 40 μ L, 20 μ L y 2 μ L. En la Figura 4.16 se pueden observar la curva obtenida para la determinación de hidrógeno, los datos relacionados se pueden observar en el Cuadro A.5, de la sección de anexos.

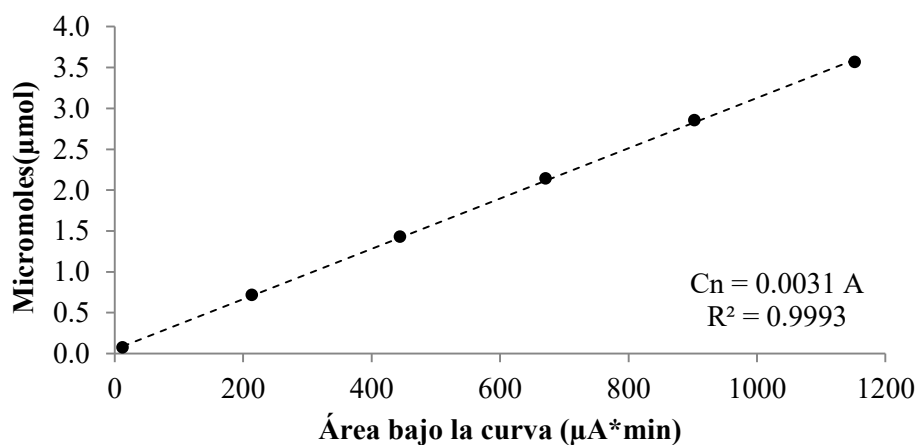


Figura 4.16. Curva obtenida para la cuantificación de hidrógeno.

Se puede observar un excelente ajuste de la curva realizada ya que su R cuadrado es 0,9992, muy cercano a la unidad.

4.2.2. CURVA DE CALIBRACIÓN DE MONÓXIDO DE CARBONO

El monóxido de carbono presentó un tiempo de retención de 2,05 min. Para la realización de la curva, mediante el seguimiento del procedimiento anterior, se realizó la inyección de diferentes volúmenes del compuesto, esto con el objeto de crear los diferentes puntos de la curva. Cada medición se realizó por triplicado, es por esto que la cantidad de sustancia determinada en cada punto fue el promedio de estas cuantificaciones. La temperatura durante esta determinación fue de 21 °C, con una presión atmosférica de 87,5 kPa. Los volúmenes inyectados para la elaboración de la curva fueron 100 µL, 90 µL, 80 µL, 70 µL, 60 µL, 50 µL, 40 µL, 30 µL, 20 µL y 10 µL. En la Figura 4.17 se pueden observar la curva obtenida para la determinación de monóxido de carbono, los datos relacionados se pueden observar en el Cuadro A.6, de la sección de apéndices.

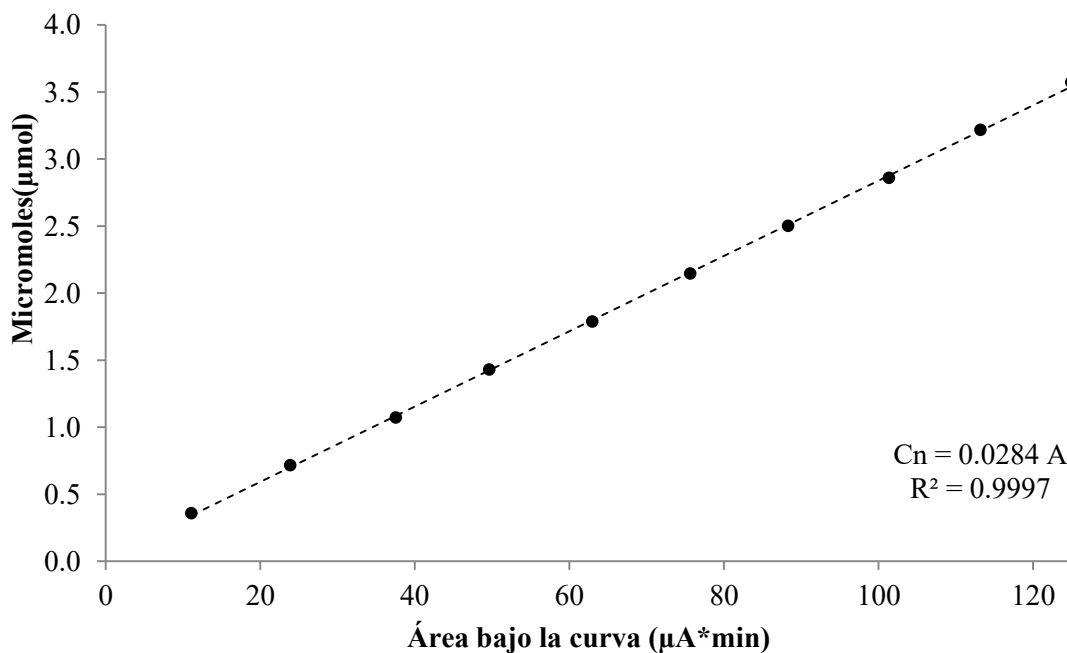


Figura 4.17. Curva obtenida para la cuantificación de monóxido de carbono.

En la figura anterior se puede evidenciar un excelente ajuste de la curva realizada ya que su R cuadrado es 0,9997, muy cercano a la unidad.

4.2.3. CURVA DE CALIBRACIÓN DE METANO

El metano presentó un tiempo de retención de 2,12 min, esto utilizando el FID. Para la realización de la curva, mediante el seguimiento del procedimiento anterior, se realizó la inyección de diferentes volúmenes del compuesto, esto con el objeto de crear los diferentes puntos de la curva. Cada medición se realizó por triplicado, es por esto que la cantidad de sustancia determinada en cada punto fue el promedio de estas cuantificaciones. La temperatura durante esta determinación fue de 21 °C, con una presión atmosférica de 87,5 kPa. Los volúmenes inyectados para la elaboración de la curva fueron 100 µL, 80 µL, 60 µL, 40 µL, 20 µL y 5 µL. En la Figura 4.18 se pueden observar la curva obtenida para la determinación de metano, los datos relacionados se pueden observar en el Cuadro A.7, de la sección de apéndices.

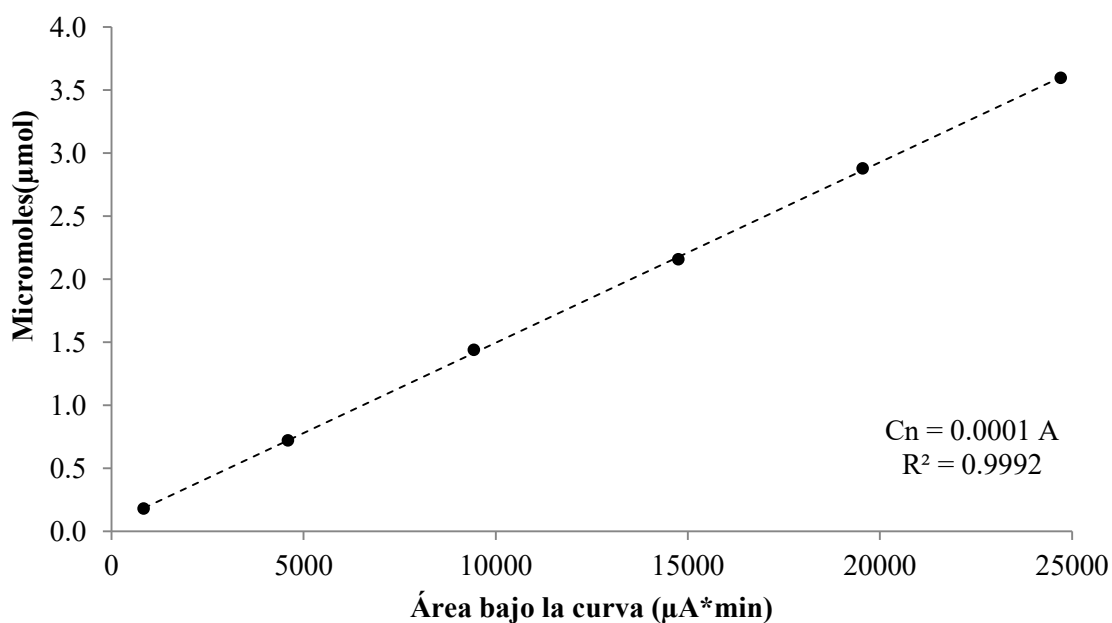


Figura 4.18. Curva obtenida para la cuantificación de monóxido de carbono.

En la figura anterior se puede evidenciar un buen ajuste de la curva realizada ya que su R cuadrado es 0,9992, cercano a la unidad.

CAPÍTULO 5. DEFINICIÓN, MONTAJE Y PRUEBA DEL EQUIPO UTILIZADO DURANTE EL PROCESO DE FOTOREDUCCIÓN.

Este capítulo se enfatiza en todo lo relativo a la definición, montaje y pruebas realizadas al sistema utilizado durante la etapa de fotoreducción.

5.1. DEFINICIÓN Y MONTAJE DEL EQUIPO UTILIZADO

A continuación se puntualizan los elementos más relevantes del esquema propuesto para la fotoreducción de dióxido de carbono en este trabajo. La reacción se realizó en medio acuoso agregando un agente de sacrificio para favorecer la reacción de interés.

5.1.1. SUMINISTRO DE DIÓXIDO DE CARBONO

Existen diferentes maneras de suministrar el dióxido de carbono al sistema, en esta sección se muestran algunas opciones propuestas en investigaciones previas. Según Subrahmanyam, Kaneco, & Alonso-Vante (1999) una manera de proveer el dióxido de carbono a la reacción es mediante saturación con carbonato ácido de potasio (KHCO_3), ellos proponen una concentración de 0,5 M de la sustancia en cuestión manteniendo un pH igual a 7,5, no obstante se debe depurar el sistema con nitrógeno gaseoso antes de comenzar la reacción. Otra manera, propuesta por Sasirekha, Sardhar, & Shanthi (2006), es la saturación previa del sistema, esta opción aumenta en gran medida el rendimiento de la reacción no obstante se requiere de un equipo de reacción más específico que resista una presión de trabajo alta.

Durante este trabajo se seleccionó la opción de saturación con dióxido de carbono previo al proceso de fotoreducción, específicamente se sometió la solución con los diversos reactivos a un flujo de 3 mL/ min del gas durante 30 min, posteriormente se cerró el sistema y se inició la reacción. Esta decisión implicó la elaboración de un sistema de tuberías para hacer llegar el dióxido de carbono hasta el sistema de reacción. Esto se hizo posible mediante la instalación de una te a la tubería proveniente del cilindro del gas en cuestión y el subsecuente acople de una manguera de nylon para aire de 1/8 in hasta un manómetro con regulador marca Parker (125 psi), el cual se encargó de regular la presión entregada por el cilindro. Por último, después de este mecanismo de control, se instaló un rotámetro para aire con una capacidad de 5 mL/min, para posteriormente agregar otra manguera hasta

el reactor. Todas las uniones fueron tratadas con cinta de teflón para evitar escapes del gas, además se realizó una prueba de fugas, donde se mantuvo el sistema presurizado a 25 psi (esto sin incluir el reactor) durante una hora, donde los manómetros no presentaron cambios en su medición.

5.1.2. LÁMPARA UTILIZADA

El elemento fundamental en todo proceso de fotocatalisis es la fuente de radiación, ya que le provee al sistema la energía necesaria para que se lleve a cabo la reacción de interés. La lámpara utilizada durante este trabajo fue una lámpara fotoquímica de inmersión de mediana presión marca ACE GLASS modelo 7825-35. Esta se puede observar en la Figura 5.1.



Figura 5.1. Lámpara utilizada durante el proceso de fotoreducción (ACE GLASS, 2016).

En el Cuadro 5.1 se pueden observar algunas características principales de este tipo de luminaria.

Cuadro 5.1. Características de la lámpara utilizada.

Característica	Valor
Material	Cuarzo
Longitud	27 cm
Longitud del arco	16,5 cm
Diámetro	2 cm
Corriente de operación	430 mA

A continuación se muestran las longitudes de onda características emitidas por la lámpara así como la potencia asociada, esto para la región infrarroja, visible e infrarroja (ver Figuras 5.2, 5.3 y 5.4). Toda la información relacionada a la elaboración estas figuras fue tomada del manual asociado al equipo.

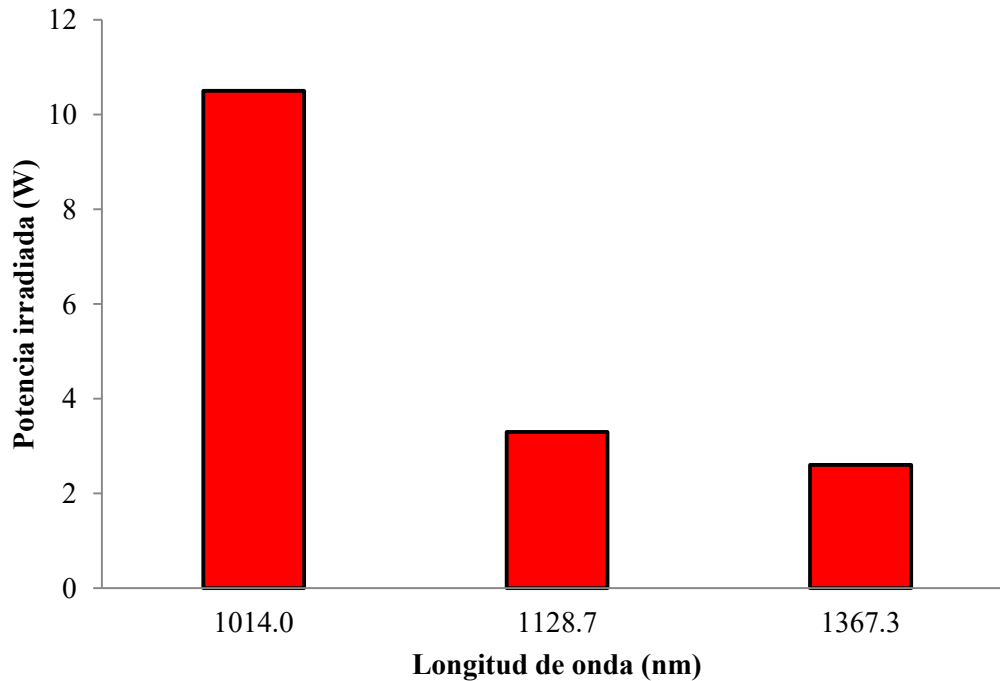


Figura 5.2. Longitudes de onda emitidas por la lámpara en la región infrarroja.

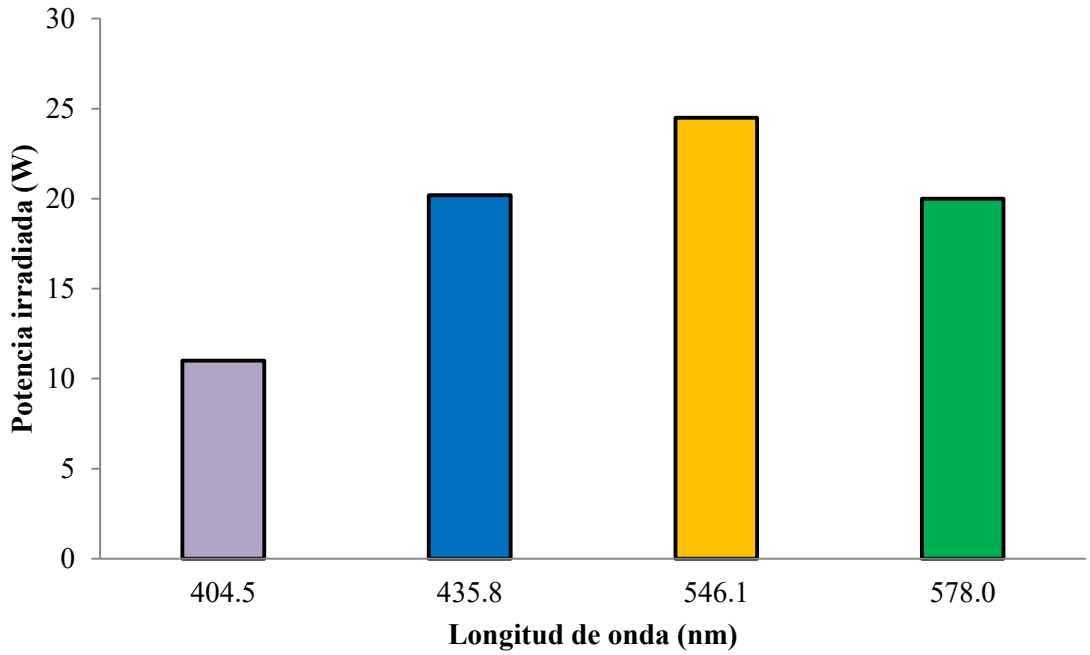


Figura 5.3. Longitudes de onda emitidas por la lámpara en la región visible.

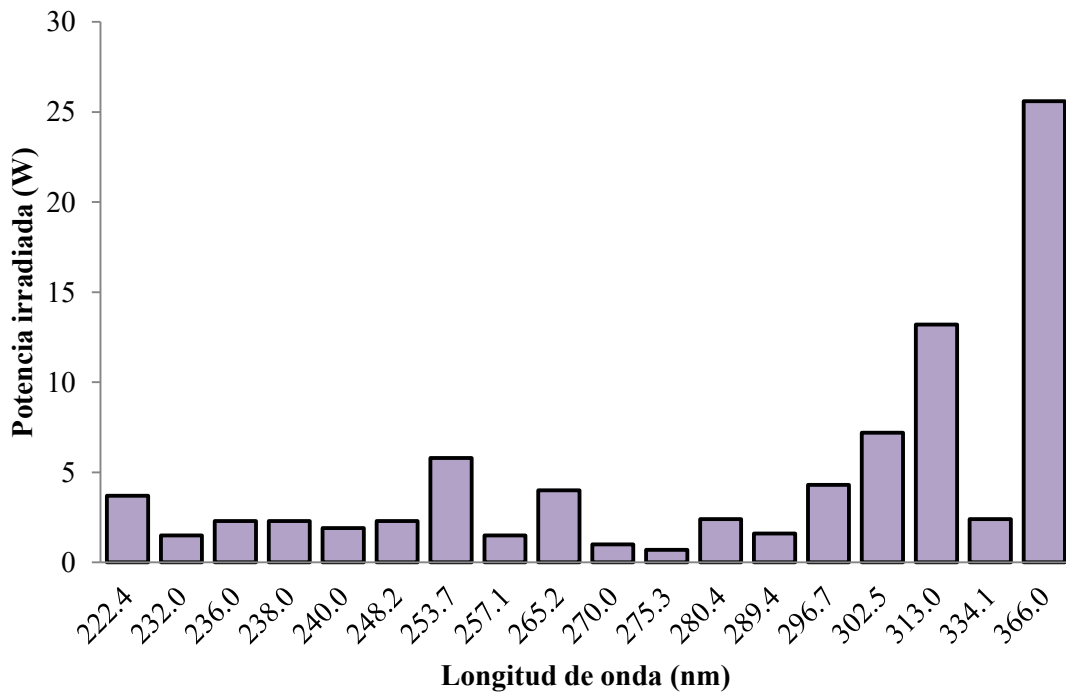


Figura 5.4. Longitudes de onda emitidas por la lámpara en la región ultravioleta.

Como se puede observar en las figuras anteriores este tipo de lámpara emite una mayor cantidad de longitudes de onda en la región ultravioleta, no obstante una gran cantidad de

potencia irradiada se concentra en la región visible. Si se analiza este elemento se tiene que se tiene que en la región infrarroja se irradian 16,4 W, en la visible 75,7 W y en la ultravioleta 83,7 W, por lo tanto resulta una luminaria adecuada para analizar la eficiencia de los fotocatalizadores sintetizados en la región visible.

En este tipo de aparatos la energía eléctrica es la encargada de ionizar el mercurio y por tanto producir la radiación necesaria, para tal fin se utilizó una fuente de poder de 450 W, con una entrada de poder de 120 V (60 Hz) marca ACE GLASS, modelo 7830-60 y 377754 como número de serie, este aparato se puede observar en la Figura 5.5.



Figura 5.5. Fuente de poder para lámpara utilizada.

5.1.3. FOTOREACTOR UTILIZADO

Durante este proyecto se utilizó un fotoreactor marca ACE GLASS conformado por dos secciones, un recipiente interno de cuarzo donde se alojaba la lámpara, provisto de un sistema de enfriamiento, y otro externo dedicado a almacenar la muestra durante el periodo de reacción, éste de pyrex.

El material utilizado para la fabricación de estos reactores es sumamente relevante, ya que dependiendo de éste se facilita o dificulta el paso de determinadas longitudes de onda, en la Figura 5.6 se muestra un gráfico que evidencia lo establecido con anterioridad.

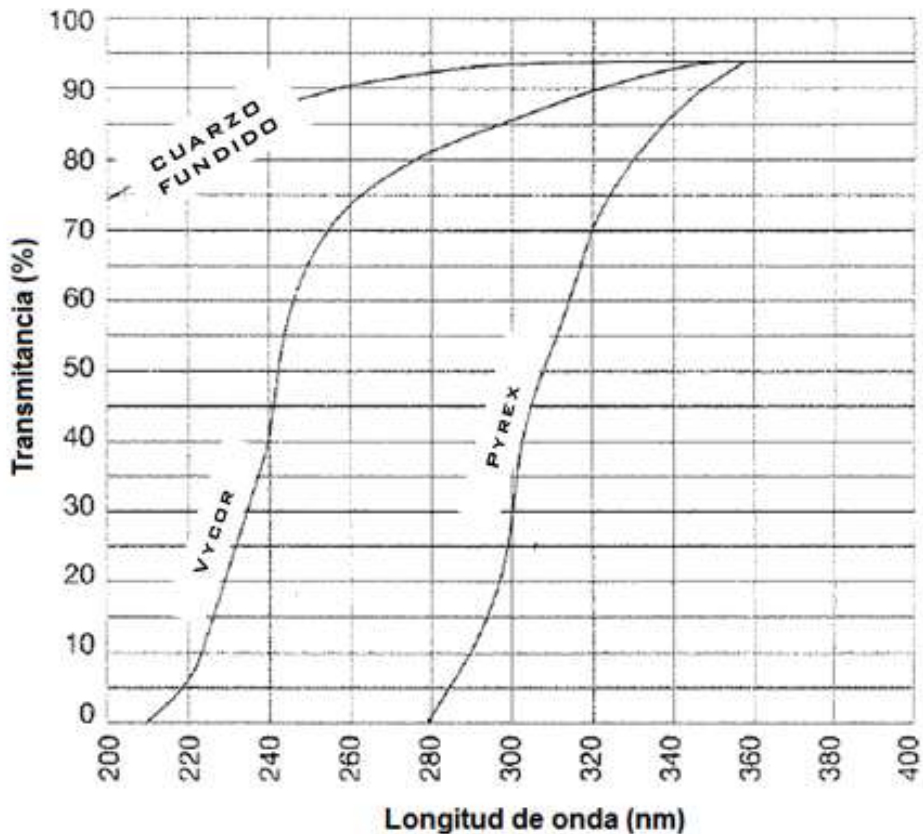


Figura 5.6. Gráfica de transmitancia para diferentes materiales, con un grosor de 2 mm.

Como se puede observar, dependiendo del material del reactor se da el paso o no de determinadas longitudes; esta gráfica es específica para una sección de la región ultravioleta. La parte interior del reactor, donde se sitúa la lámpara, es de cuarzo, esta elección de material es coincidente con gráfica anterior, ya que debe dejar pasar la luz ultravioleta producida por la luminaria y llegar a la mezcla de reacción, si se utiliza el vycor o pyrex, mucha de esta radiación queda atrapada en el material y mucha energía es desaprovechada. Por ejemplo, si se necesita una longitud de onda de 250 nm para que la reacción sea factible, el pirex ofrece 0% de transmitancia, el vycor 70 % y el cuarzo fundido cerca de un 90 %. Lo anterior evidencia que la elección del material del reactor es sumamente relevante si se quiere trabajar dentro de un rango de longitudes de onda específico, y afecta directamente la eficiencia del proceso. En la Figura 5.7 se puede observar el reactor utilizado durante este trabajo.



Figura 5.7. Fotoreactor utilizado.

5.1.4. SISTEMA DE ENFRIAMIENTO

La lámpara utilizada puede alcanzar temperaturas de hasta 800 °C, no obstante el sistema de reacción por recomendación debe manejarse entre los 25 °C y 30 °C, es por esto que es sumamente necesario implementar un sistema de enfriamiento adecuado. La parte interna del reactor está rodeada por un condensador, este sistema permite el enfriamiento de la luminaria y por consiguiente una temperatura de trabajo adecuada, este sistema puede acoplarse mediante mangueras a un corriente agua fría. En una primera instancia se pensó en conectar este condensador directamente a una tubería de agua, no obstante ante esto se pueden enfatizar algunas problemáticas, la temperatura del líquido frío no se podía controlar debido a su procedencia, ya que no se contaba con un sistema de temperatura; existía un increíble desperdicio de agua, ya que el fluido solamente enfriaba el sistema y luego se desechaba y por último no se podía controlar la calidad del agua, por lo que la presencia de sales podía afectar el procedimiento. Es por esto que se decidió implementar un chiller, un sistema de recirculación y regulación de temperatura, el cual trabaja con agua destilada, lo cual da solución a todas las problemáticas anteriores. El sistema siempre

mantuvo la temperatura del agua constante, a 25 °C. En la Figura 5.8 se puede observar el aparato utilizado, un chiller marca Buchi, modelo F-305.



Figura 5.8. Chiller utilizado durante la etapa de reacción (Thomas Scientific, 2016).

5.1.5. SISTEMA DE REGULACIÓN DE PRESIÓN

Con tal de regular la presión del sistema se decidió trabajar a presión atmosférica, para esto se utilizó el mismo sistema propuesto por Camacho (2012) en su proyecto de graduación. Este esquema consiste en conectar el reactor a una bureta invertida, la cual está ligada a un reservorio expuesto a presión atmosférica. El gas va desplazando el agua en la bureta y a su vez esto regula la presión dentro del reactor. En la Figura 5.9 se puede observar este esquema.



Figura 5.9. Sistema de regulación de presión.

5.1.6. SISTEMA DE PROTECCIÓN

Algo que resulta sumamente relevante cuando se trabaja con radiación, es la protección, ya que se conoce que ciertos rangos de longitudes de onda, son sumamente dañinos para el ser humano, siendo hasta causantes de cáncer de piel y pérdida de la visión en casos de alta exposición, tal como es el caso de la región ultravioleta. Además, como se pudo observar anteriormente, una gran cantidad de la energía emitida por la lámpara seleccionada es UV, lo cual obligó tomar precauciones en este aspecto, por lo tanto, a parte de utilizar una vestimenta adecuado durante el proceso de reacción (gabacha, guantes y lentes) se optó por construir un gabinete de protección, en el cual se albergó todo el equipo de reacción y evitó en gran medida la salida de radiación. Este fue construido en madera y pintado en su interior con una tonalidad negra, ya que este color funciona como una esponja de radiación que la transforma en energía térmica. En un inicio se presentó un aumento de la temperatura dentro de la estructura, por lo tanto se optó agregar un sistema de rejillas, esto con el objeto de conseguir un mejor intercambio de aire con el entorno y evitar el incremento mencionado. La estructura fue elaborada en el Laboratorio de Ingeniería Química de la Universidad de Costa Rica, por el encargado del laboratorio. En la Figura 5.10 se puede observar este gabinete.



Figura 5.10. Gabinete elaborado como método de protección.

5.1.7. TOMA DE MUESTRAS

El proceso de fotoreducción en medio acuoso conlleva realizar análisis en la fase gaseosa y líquida, más sin embargo el reactor utilizado no está equipado con alguna toma específica para líquidos (en la parte inferior del aparato), todas las posibles entradas se ubican en la sección superior del equipo, por lo que se tuvo que utilizar una aguja especial de una longitud considerable, esto con el objeto de alcanzar la muestra. En la Figura 5.11 se puede observar la aguja utilizada para tal fin, marca Sigma-Aldrich, esta fue complementada con una jeringa plástica de 25 mL. En lo que respecta a la captación de muestras gaseosas se utilizó una jeringa para gases marca Hamilton de 100 microlitros (ver Figura 5.12).



Figura 5.11. Aguja utilizada para la toma de muestras líquidas.



Figura 5.12. Jeringa utilizada para el muestreo de la fase gaseosa.

5.1.8. SISTEMA GENERAL DE REACCIÓN

Simbología	Significado
R	Reservorio de agua
B	Bureta invertida
V1	Válvula
V2	Válvula
F	Rotámetro para aire
V3	Regulador con manómetro
E	Chaqueta de enfriamiento
X	Reactor
L	Lámpara
P	Plantilla de agitación
N	Gabinete de protección
C	Chiller con recirculación
T	Fuente de poder
S	Agua caliente
W	Agua fría
Z	Cable lámpara-fuente
U	Maguera al sistema de regulación de presión
ML	Toma de muestras líquidas
MC	Toma de muestras gaseosas

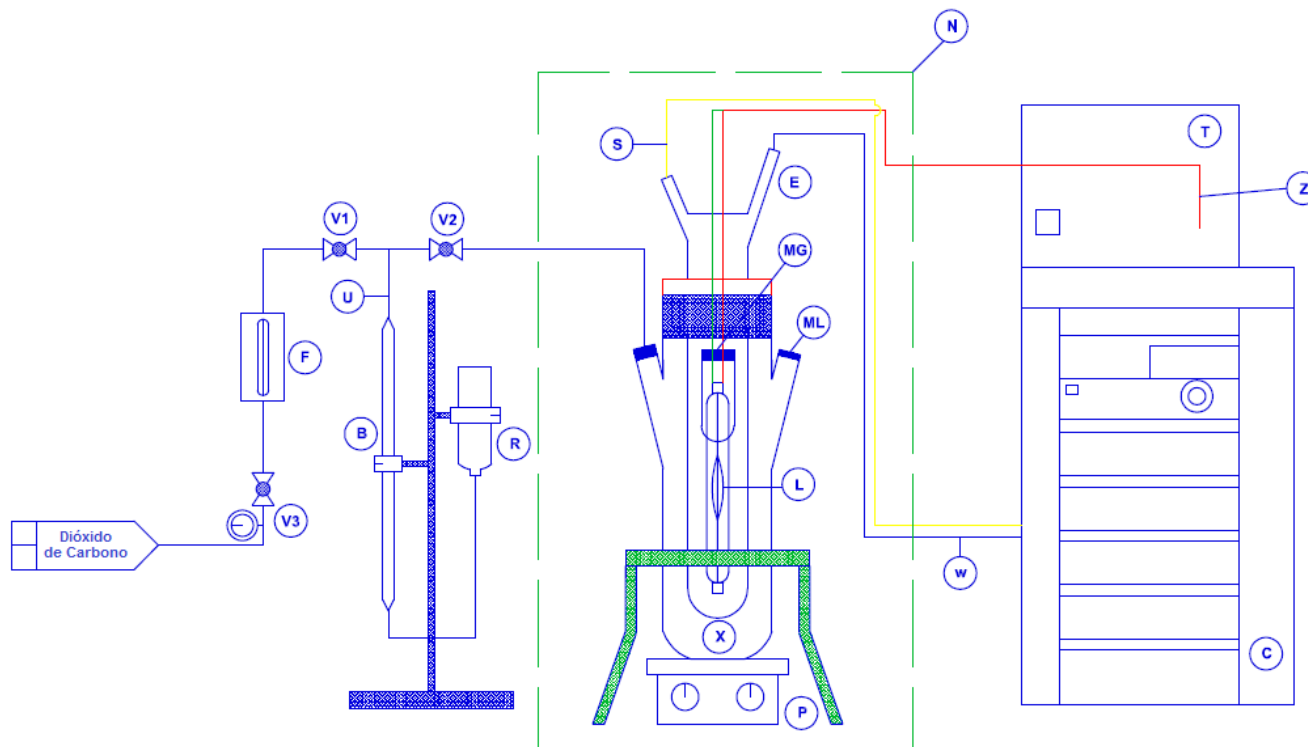


Figura 5.13. Esquema general de reacción.

En la Figura 5.13 se puede observar el esquema total de reacción y como se complementan las diversas secciones tratadas con anterioridad, es importante aclarar que la entrada de dióxido de carbono al reactor después del proceso de saturación, se utilizó para mantener la presión atmosférica, la desviación de uno a otro sistema se realizó mediante el posicionamiento de válvulas (V1 y V2). En la Figuras 5.14 y 5.15 se pueden visualizar fotografías del esquema de reacción.



Figura 5.14. Esquema de reacción: chiller, sistema de regulación de presión y gabinete (de izquierda a derecha).



Figura 5.15. Esquema de reacción, conformación del reactor.

5.2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL SEGUIDA DURANTE EL PROCESO DE FOTOREDUCCIÓN.

Una vez establecido el equipo utilizado durante la reducción de dióxido de carbono, resulta relevante la definición del método experimental seguido en esta etapa. El algoritmo descrito en esta sección se utilizó para realizar las determinaciones finales de este proyecto, no obstante el plan experimental de esta fase se detalla más adelante. Para la definición de este método se utilizaron como base los trabajos de Montero (2014) y Rivera (2012). Para mayor claridad durante este proceso explicativo, en algunas secciones del procedimiento se hace referencia a la Figura 5.13 mediante la utilización de la simbología propuesta en esta imagen.

En una primera instancia se pesó 0,8 g de catalizador sintetizado en etapas previas, se agregó a un beaker de 200 mL, además se adicionaron 150 mL de agua destilada; seguidamente el sistema fue sometido a un proceso de sonidificación con ultrasonido por 10 min, esto con el objeto de dispersar de mejor manera la muestra, el aparato utilizado para este fin fue un baño marca Branson (ver Figura 5.16).



Figura 5.16. Baño ultrasónico utilizado (Branson, 2016).

La mezcla resultante se agregó al reactor (X), esto en conjunto con una pastilla magnética, posteriormente se adicionaron 620 mL de agua destilada y 30 mL del agente de sacrificio, que para efectos de este proyecto fue el alcohol isopropílico; el volumen final de reacción se mantuvo en 800 mL. En la siguiente etapa se ensamblaron el reservorio para la lámpara y la luminaria, se encendió la agitación (un nivel intermedio, siempre evitando la formación de vórtices) y se procedió a colocar la manguera proveedora del dióxido de carbono en una de las entradas del reactor, así como el septum ubicado en la toma de muestra gaseosa (MG),

la toma de muestra se dejó abierta. Se colocaron las mangueras (desde el chiller) a la estructura encargada de enfriar la lámpara, se verificó el nivel del agua en el chiller (El indicador de nivel debe estar a la mitad para un buen funcionamiento), se seleccionó la temperatura del agua (25 °C) y se procedió a encender el sistema de enfriamiento.

Seguidamente se inició con el proceso de saturación para esto se abrieron el cilindro de dióxido de carbono, el regulador con manómetro (V3) y V2; y con la ayuda de V1 se estabilizó el flujo de gas en 3 mL/min, se mantuvo este sistema abierto por 30 min. Es importante mencionar que si bien es cierto en el Figura 5.13 no se nota, la manguera utilizada para este proceso de saturación llega hasta el líquido, por lo tanto el dióxido de carbono es burbujeado. Paralelamente a este procedimiento se cubrió la totalidad del reactor con papel aluminio, esto como un mecanismo de protección, además se verificó el nivel de la bureta invertida, perteneciente al sistema de regulación de presión, este se debe mantener en cero; si no lo estaba, era necesario subir o bajar el reservorio hasta que lograrlo. Con el paso de la media hora, se cerraron V3 y V1, además se colocó un septum en la toma de muestra líquida (ML). Después de agregar dióxido de carbono al sistema se procedió a encender la lámpara, después de 10 min se inició con la toma de muestras. Esta acción se realizó cada hora de reacción, durante 6 horas. La muestra gaseosa fue tomada y de una vez analizada por GC. La muestra líquida se tomó mediante la utilización de la aguja especial para alcanzar el líquido (5 mL en cada ocasión), posteriormente se desacopló ésta de la jeringa. Luego mediante la utilización de un filtro de PTFE (politetrafluoroetileno) acoplable a la jeringa se realizó la separación de la fase sólida (partículas de catalizador). El filtrado resultante se dividió en dos recipientes para realizar las diferentes determinaciones. El filtro de membrana utilizado posee un criterio de rechazo de 0,45 micrómetros, esta herramienta se puede observar en la Figura 5.17.



Figura 5.17. Filtros utilizados para separar el catalizador de la fase líquida (Vgdusa, 2016).

5.3. PRUEBAS PRELIMINARES

Con el objeto de asegurar un buen funcionamiento del sistema de reacción se realizaron algunas pruebas preliminares, la cuales se muestran a continuación.

5.3.1. PRUEBA DEL SISTEMA CON AGUA

En una primera instancia se realizó una experimentación solamente con agua, sin catalizador ni agente reductor, esto con el objeto de verificar la no existencia de fugas en el sistema de reacción. Esta experimentación se realizó siguiendo el método establecido, no obstante solo se analizó la parte gaseosa y por un periodo de 135 minutos. En el Cuadro 5.2 se pueden observar los resultados obtenidos por cromatografía de gases para la muestra gaseosa tomada; en éste se puede destacar la no producción de sustancias típicas de la fotoreducción como hidrógeno y metano, además un cambio poco significativo en el área bajo la curva del pico característico de dióxido de carbono, lo que se puede interpretar como la no presencia de pérdidas de gas en el sistema durante el proceso de reacción.

Cuadro 5.2. Resultados obtenidos para la muestras analizadas por GC en la prueba con agua

Tiempo (min)	Área bajo la curva ($\mu\text{V}\cdot\text{min}$)		
	Dióxido de carbono (CO_2)	Hidrógeno (H_2)	Metano (CH_4)
60	168.562	0.000	0.000
120	162.217	0.000	0.000
135	164.028	0.000	0.000

5.3.2. PRUEBA PARA DEFINIR EL AGENTE REDUCTOR.

En esta etapa se analizaron dos opciones, en una primera instancia se realizaron pruebas con hidróxido de sodio como agente reductor, esto con objeto de analizar el rendimiento de reacción utilizando esta alternativa, ya que es ampliamente utilizada en fotoreducción de dióxido de carbono, esto debido a que la presencia de una base en el medio aumenta la solubilidad del dióxido de carbono en agua. Para realizar esta prueba se siguió el esquema experimental expuesto con anterioridad con algunas variaciones con el objeto de ajustarlo al cambio realizado. Primeramente se preparó una disolución de hidróxido de sodio, para esto se pesaron 6,5 g de la base, se adicionaron en un beaker de 250 mL, al cual también se

le agregaron 200 mL de agua destilada y se agitó la mezcla hasta que el sólido quedó totalmente disuelto. Esta disolución se agregó al reactor, posteriormente se incluyó el catalizador (0,8 g) y se sumaron 600 mL de agua destilada (La concentración final del hidróxido de sodio en el reactor fue cercana a 0,2 mol/L). Después de esta variación se continuó con el método general establecido. Esta prueba se realizó con los diversos catalizadores sintetizados. A continuación se pueden ver los resultados obtenidos para esta variación utilizando el fotocatalizador sensibilizado con el trímero Cu, esto en 210 minutos de reacción.

Cuadro 5.3. Resultados obtenidos para la muestras analizadas por GC en la prueba con NaOH como agente reductor, utilizando el fotocatalizador sensibilizado con el trímero de cobre.

Tiempo (min)	Área bajo la curva ($\mu\text{V}\cdot\text{min}$)		
	Dióxido de carbono (CO_2)	Hidrógeno (H_2)	Metano (CH_4)
10	180.781	0.000	0.000
60	173.670	0.000	0.000
160	173.050	10.579	0.000
210	173.584	14.773	0.000

En el Cuadro 5.3 se puede observar un cambio de poca significancia en la concentración del dióxido de carbono después de 3 horas de reacción, además una nula producción de metano y poca presencia de hidrógeno, lo cual evidencia que para el esquema de reacción seleccionado este agente reductor no es la mejor opción. En el Cuadro 5.4 se pueden observar los resultados obtenidos en las mismas condiciones no obstante utilizando isopropanol como agente reductor.

Cuadro 5.4. Resultados obtenidos para la muestras analizadas por GC en la prueba con isopropanol como agente reductor, utilizando el fotocatalizador sensibilizado con el trímero de cobre.

Tiempo (min)	Área bajo la curva ($\mu\text{V}\cdot\text{min}$)		
	Dióxido de carbono (CO_2)	Hidrógeno (H_2)	Metano (CH_4)
30	157.385	10.246	3.005
60	161.561	19.275	5.539
120	148.595	56.460	16.389
180	139.705	91.823	30.844

En el Cuadro 5.4 se puede observar una disminución en la cantidad dióxido de carbono presente en el medio, así como un aumento considerable en la concentración de hidrógeno y metano. Se siguió la metodología establecida para la etapa de fotoreducción sin alguna alteración. Comparando ambas opciones se puede notar que la mejor opción es el isopropanol como agente reductor.

5.3.3. PRUEBA SIN CATALIZADOR

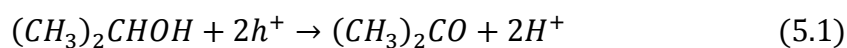
Otra prueba realizada fue no utilizar catalizador, por lo tanto durante el proceso de preparación de la reacción se agregó solamente agua destilada e isopropanol, agente reductor seleccionado. En el Cuadro 5.5 se pueden observar los resultados obtenidos durante este ensayo.

Cuadro 5.5. Resultados obtenidos para la muestras analizadas por GC en la prueba con isopropanol como agente reductor sin utilizar catalizador.

Tiempo (min)	Área bajo la curva ($\mu\text{V}\cdot\text{min}$)		
	Dióxido de carbono (CO_2)	Hidrógeno (H_2)	Metano (CH_4)
30	151.302	9.500	49.900
60	152.500	25.934	207.000
120	152.000	56.900	714.900

Al analizar el cuadro anterior se puede observar que la concentración de dióxido de carbono se mantuvo intacta durante dos horas, mientras que la cantidad de metano aumentó de manera exponencial en ese mismo lapso, también el hidrógeno creció rápidamente, resultados que al compararlos con el sistema de reacción cuando se utiliza algún catalizador (ver Cuadro 5.4), resultan desconcertantes, ya que se produce mucho más metano sin catalizador. Lo anterior sucede debido a la descomposición del alcohol en presencia de radiación, esta deducción tiene su explicación al observar el nulo cambio que existe en la concentración de dióxido de carbono durante el procedimiento. En el esquema de reacción solo existen dos fuentes de carbono, el dióxido de carbono y el isopropanol, si la concentración del primero no cambió, el segundo es el responsable del metano presente al final del proceso. No obstante, se puede observar que en presencia del catalizador este procedimiento se inhibe y existe una selectividad hacia la fotoreducción de carbono (ver Cuadro 5.4), ya que disminuye el dióxido de carbono durante el proceso y la producción de

metano es mucho menor. Por la complejidad del proceso que se llevó a cabo es poco factible determinar la cantidad exacta de metano producida por cada reacción, es por esto que para efectos de este trabajo no se toma en cuenta el aporte individual en la producción metano de cada proceso, sino solamente del proceso global. Una posible solución para esta problemática es medir la concentración del alcohol durante el proceso, sin embargo al estar trabajando con una concentración alta de isopropanol no es para nada viable calcular un pequeño cambio en la concentración, ya que se puede deber también al ruido de la medición, ya que mientras la concentración inicial de isopropanol recomendada para estos procedimientos puede ser hasta de 1 mol/L, el consumo durante reacción es realmente pequeño e incomparable, debido a la poca eficiencia de este tipo de procesos. Acorde con Lin, Torimoto, Matsumoto & Yoneyama (1997) durante la reacción de fotoreducción el 2-propanol se transforma en acetona, proceso que se puede evidenciar en la ecuación 5.1.



No obstante esta reacción no presenta una relación directa con la producción de metano durante el proceso de fotoreducción, ya que mientras se da esta oxidación, se puede presentar la reducción de dióxido de carbono a diversos productos.

5.3.4. OTRAS PRUEBAS REALIZADAS

Se realizaron dos pruebas adicionales, la primera sin presencia de agente de sacrificio y la segunda con dióxido de titanio como catalizador, en ninguna se presentó una producción significativa de alguno de los productos de interés durante un lapso de 2 h, lo fundamenta la necesidad del agente de sacrificio y la modificación del catalizador.

CAPÍTULO 6. EVALUACIÓN DE LOS FOTOCATALIZADORES SINTETIZADOS

Después del todo trabajo realizado este capítulo tiene como objeto analizar los resultados obtenidos en la etapa final del proyecto, relacionada con el desempeño de los fotocatalizadores sintetizados. Después de la definición de las técnicas de cuantificación así como la totalidad del esquema experimental se procedió a realizar las corridas experimentales enfocadas a evaluar el desempeño de los 3 catalizadores sintetizados en la fotoreducción de dióxido de carbono, cada evaluación se realizó por duplicado, esto por limitantes en la cantidad de catalizador, principalmente regidas por los tintes, lo cuales eran escasos en ese punto del trabajo.

Para cada corrida se siguió el método expuesto en el capítulo 5 dedicado al montaje del equipo y las pruebas realizadas como proceso verificación. La reacción se realizó por 6 horas, en los sistemas que lo permitieron. Se realizaron determinaciones en ambas fases de reacción, tal como se estableció en el capítulo 4, sin embargo lo primero que cabe destacar en cuanto a resultados es que no se presentó producción de ácido fórmico, formaldehído, ni metanol en ninguno de los procesos. En cuanto a los primeros dos primeros la absorbancia fue de cero en las pruebas realizadas, situación que establece que no hubo presencia de formaldehído en ninguna de las pruebas, por lo tanto tampoco ácido fórmico.

Con respecto al metanol se presentaron problemas relacionados con la resolución del equipo de cromatografía de gases utilizado, ya que su límite de cuantificación fue de 20 ppm, por debajo de este valor fue imposible determinar alguna cantidad debido al ruido de la medición como se mostró en el capítulo de métodos de cuantificación. Ante esta situación no se pudo establecer con total seguridad la no presencia de metanol en las muestras, lo que se puede afirmar es que ninguna de las muestras superó el límite de medición (ver Figura 4.11). Esta situación se pudo deber a un mal funcionamiento del detector FID, el cual estuvo en desuso por años y se utilizó de nuevo para esta cuantificación. Por cuestiones de tiempo y disponibilidad de equipo no se pudo volver a hacer la curva con otro equipo diferente.

A continuación se muestran los resultados obtenidos para cada una de las corridas, pero en la fase gas, ante la no presencia de productos típicos en la fase líquida. Como se estableció anteriormente se realizaron 3 experimentaciones por duplicado en un reactor modificado para que los procesos fueran isobáricos. El primer fotocatalizador evaluado fue el de sensibilizado con el trómero de cobre. Como ya se mencionó se monitorearon 6 sustancias durante el transcurso de la reacción: dióxido de carbono, oxígeno, etano, hidrógeno, metano y monóxido de carbono, más solo se cuantificaron la 3 últimas. En la Figura 6.1 se puede observar el monitoreo realizado para las algunas de las sustancias participantes en la reacción, mediante la determinación del área bajo la curva de los diferentes picos característicos, utilizando el detector de conductividad térmica (TCD). En la Figura 6.2 se puede observar el comportamiento del metano y etano, sustancias detectadas con el FID. Los datos asociados a la elaboración de estas gráficas se puede observar en la sección de apéndices, específicamente en la parte de datos experimentales Cuadro A.8.

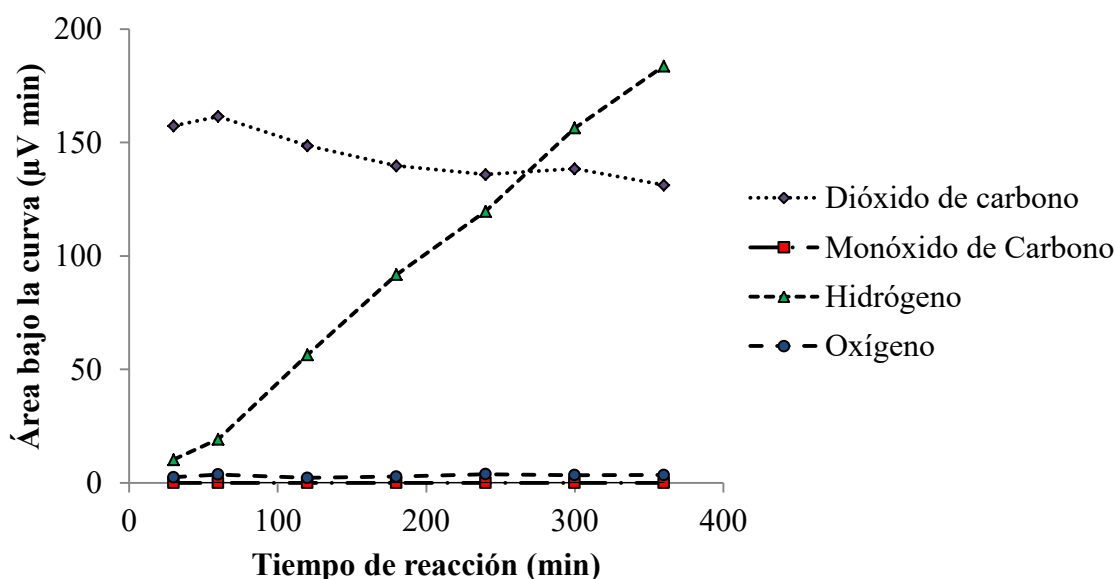


Figura 6.1. Monitoreo realizado para diversas sustancias participantes en la reacción, detectadas mediante el TCD, esto durante la primera corrida utilizando el catalizador sensibilizado con el trómero de cobre.

A pesar de que los comportamientos mostrados en la Figura 6.1 no son cuantificaciones directas de cada sustancia, en este tipo de gráficas se pueden observar diversas tendencias durante el proceso de fotoreducción. En una primera instancia es importante enmarcar cierto consumo del dióxido de carbono durante el proceso de reacción, ya que el área bajo

el pico ligado a este gas disminuyó con el pasar de la reacción, lo que también se puede relacionar con cierto avance de la fotoreducción, ya que indirectamente se puede establecer que la concentración en el reactor del principal reactivo disminuye con el tiempo. Como era de esperarse, se presentó producción de hidrógeno durante el proceso y esta creció sustancialmente conforme se llevó a cabo el procedimiento. La cantidad de oxígeno se mantuvo constante durante la reacción, mientras que no se presentó producción de monóxido de carbono.

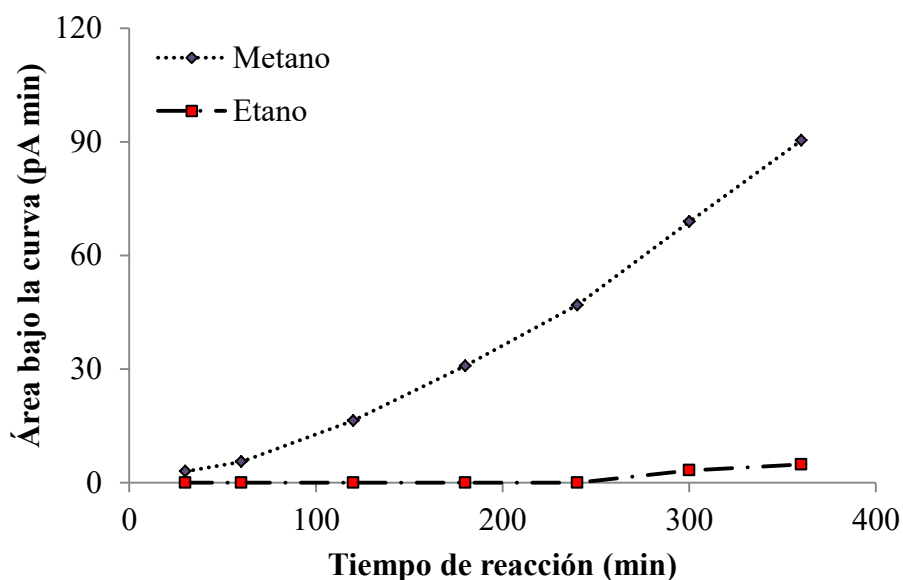


Figura 6.2. Monitoreo realizado para algunas sustancias participantes en la reacción, detectadas mediante el FID, esto durante la primera corrida utilizando el catalizador sensibilizado con el trómero de cobre.

Como se puede observar en la Figura 6.2, se presentó una producción creciente de metano, mientras que el etano se empezó a producir después de los 250 min. En este punto se puede establecer que los productos de la fotoreducción llevada a cabo con el catalizador sensibilizado con el trómero de cobre fueron metano y etano, además no se pudo establecer si existió presencia de metanol por debajo de las 20 ppm, paralelamente se presentó el proceso de rompimiento de agua.

A continuación se muestran las gráficas obtenidas para la segunda corrida realizada con el catalizador sensibilizado con el trómero de cobre, se notó una buena reproducibilidad entre corridas, esto se puede notar claramente comparando los resultados obtenidos entre ambas determinaciones (ver Cuadro A.9 de la sección de apéndices, datos experimentales).

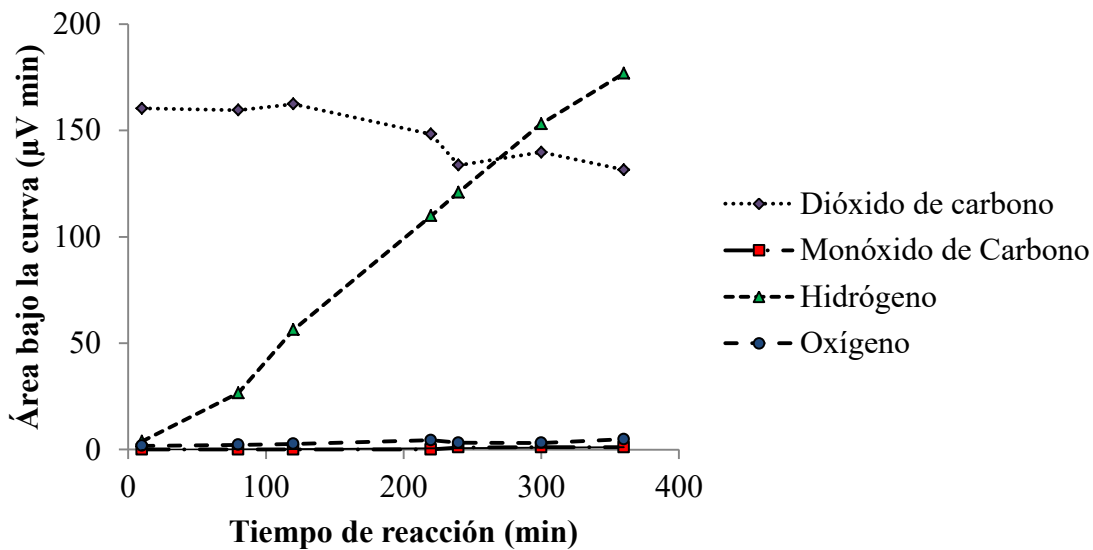


Figura 6.3. Monitoreo realizado para diversas sustancias participantes en la reacción, detectadas mediante el TCD, esto durante la segunda corrida utilizando el catalizador sensibilizado con el trímico de cobre.

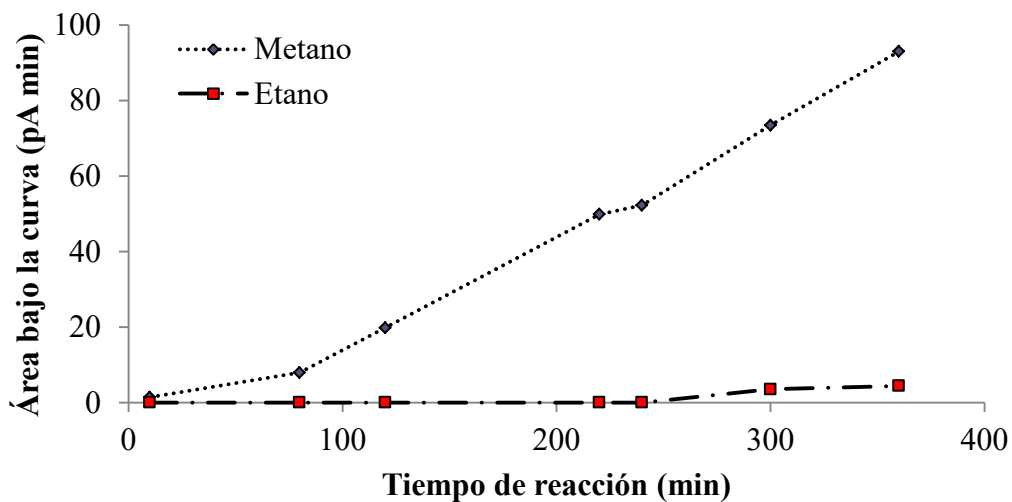


Figura 6.4. Monitoreo realizado para algunas sustancias participantes en la reacción, detectadas mediante el FID, esto durante la segunda corrida utilizando el catalizador sensibilizado con el trímico de cobre.

En las Figuras 6.3 y 6.4 se puede notar un comportamiento similar al de la primera corrida, durante esta experimentación se produjeron cantidades similares de cada producto, tampoco se presentó producción de monóxido de carbono.

Como se estableció con anterioridad se cuantificaron 3 sustancias en la fase gaseosa (hidrógeno, metano y monóxido de carbono), para esto se utilizaron las curvas construidas para tal fin (ver capítulo 4) y posteriormente se procedió a realizar la conversión de área a micromoles en cada caso, en la Figuras 6.5, 6.6, 6.7 y 6.8 (los datos asociados a la elaboración de esta gráficas se pueden observar en los Cuadros B.1 y B.2 de la sección de apéndices) se pueden observar los resultados obtenidos para los tres productos medrados durante la ejecución de las corridas mediadas por el fotocatalizador sensibilizado con el trímico de cobre. Todas estas mediciones se realizaron tomando como base el volumen reactor.

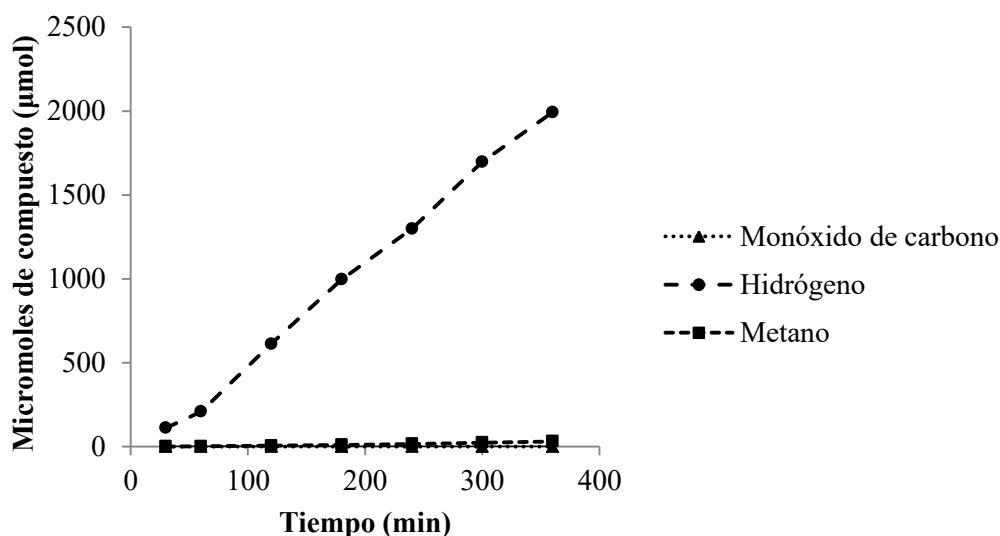


Figura 6.5. Micromoles producidos de cada uno de los productos medrados durante el transcurso de la reacción, esto utilizando el fotocatalizador sensibilizado con el trímico de cobre, corrida 1.

Como se puede observar en la Figura 6.5 es importante notar una alta selectividad hacia la producción de hidrógeno. Esta situación se debe a que el rompimiento de agua es un proceso que se favorece en medio acuoso, como se mencionó en el capítulo dedicado a fundamentos teóricos la energía de Gibbs asociada a la reducción del agua en hidrógeno es de $237 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, mientras que el proceso de fotoreducción de dióxido de carbono es cercano a los $600 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, dependiendo de la reacción que se presente, por lo tanto el comportamiento obtenido presenta lógica. Esta idea se fortalece si se analizan los potenciales de reducción de las dos reacciones principales que se pudieron presentar: la reducción del agua a hidrógeno, posee un potencial de reducción de 0,00 V, mientras que

para el paso de dióxido de carbono a metano este tiene un valor de $-0,24\text{ V}$, además la banda de conducción del dióxido de titanio sin modificar a un pH de 7 presenta un valor de $-0,5\text{ V}$; sin tomar en cuenta las modificaciones realizadas, se puede notar que la primera reacción resulta favorable ya que la banda de conducción es mucho más negativa. Con solo ver la figura anterior se puede establecer que este catalizador presenta un rendimiento mayor para la producción de hidrógeno que para la fotoreducción de dióxido de carbono.

En la Figura 6.6 se puede observar mejor la producción de metano y monóxido de carbono durante la primera corrida utilizando el catalizador sensibilizado con el trímero de cobre, ya que se eliminó el aporte del hidrógeno.

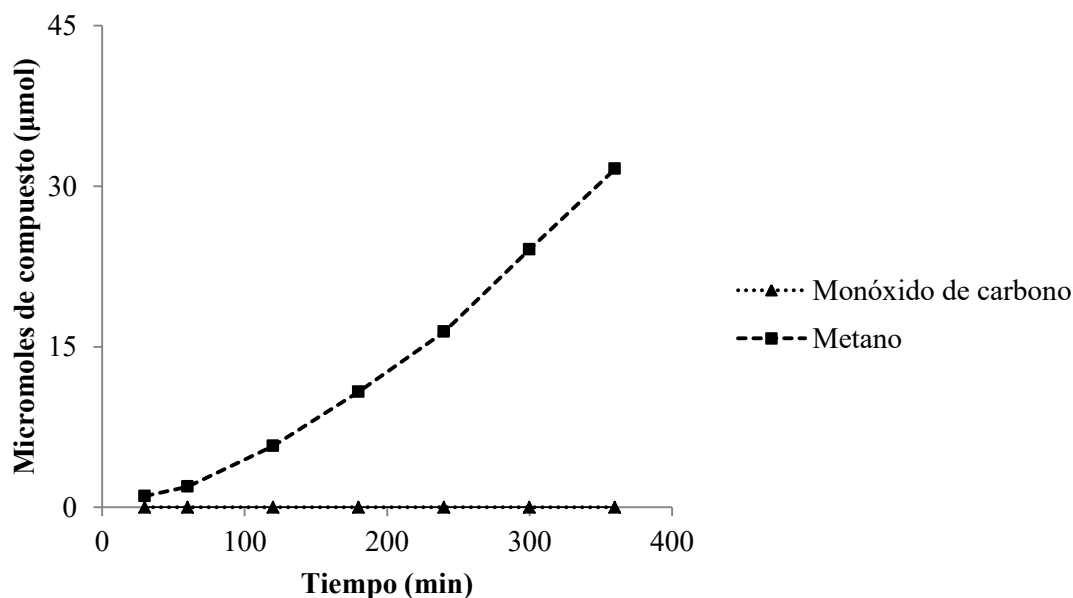


Figura 6.6. Micromoles producidos de metano y monóxido de carbono durante el transcurso de la reacción, esto utilizando el fotocatalizador sensibilizado con el trímero de cobre, corrida 1.

Como se puede notar, se produjo un aumento de la concentración de metano y no se presentó producción de monóxido de carbono durante este proceso, lo cual resulta consistente con lo antes expuesto, relacionado con el análisis de áreas realizado. Si bien es cierto se produjo metano durante el proceso este no fue comparable con el rompimiento de agua. En las Figuras 6.7 y 6.8 se destacan las mismas gráficas expuestas anteriormente pero para la corrida 2 realizada con el fotocatalizador sensibilizado con el trímero de cobre.

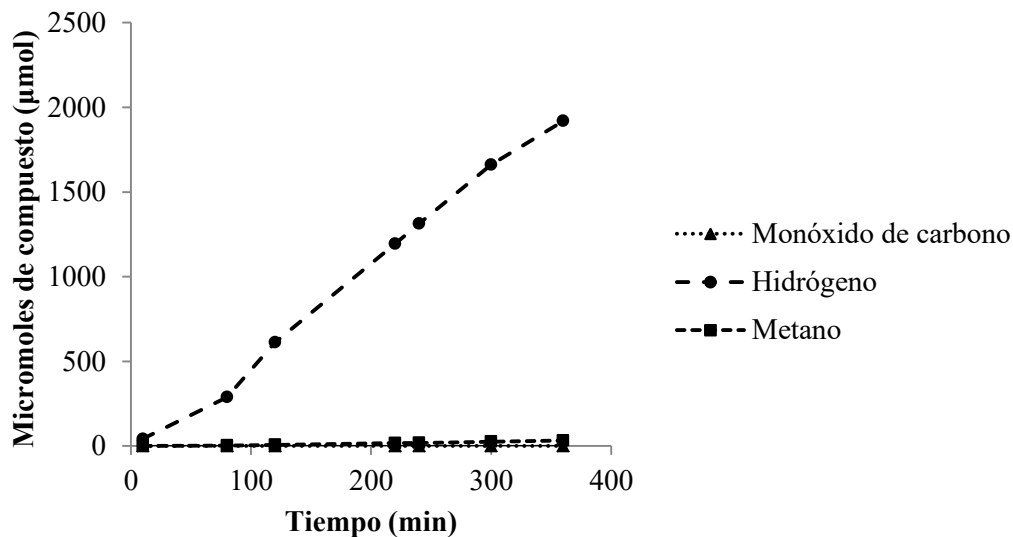


Figura 6.7. Micromoles producidos de cada uno de los productos medidos durante el transcurso de la reacción, esto utilizando el fotocatalizador sensibilizado con el trímero de cobre, corrida 2.

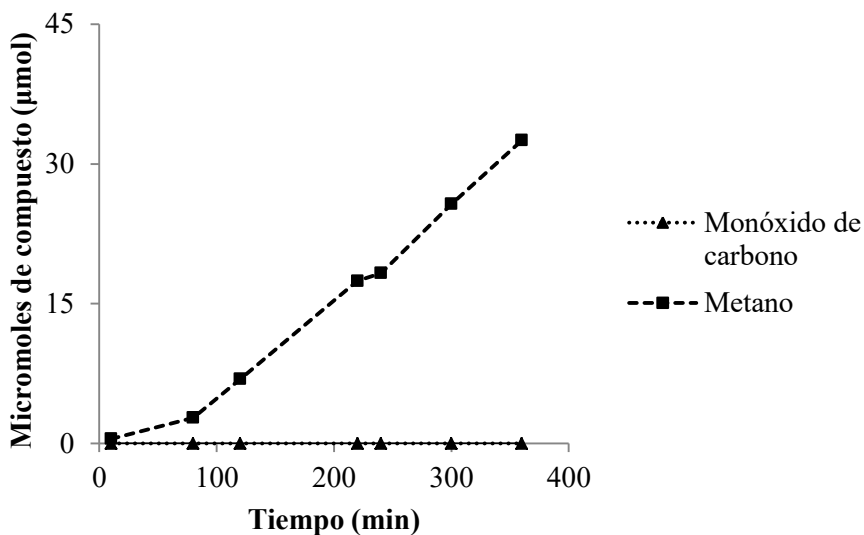


Figura 6.8. Micromoles producidos de metano y monóxido de carbono durante el transcurso de la reacción, esto utilizando el fotocatalizador sensibilizado con el trímero de cobre, corrida 1.

Otro catalizador evaluado fue el sensibilizado con el trímero de cobalto, para éste se realizaron las mismas determinaciones que el caso anterior, en la Figura 6.7 se presenta el monitoreo realizado para los compuestos detectados con el TCD, esto para la corrida 1.

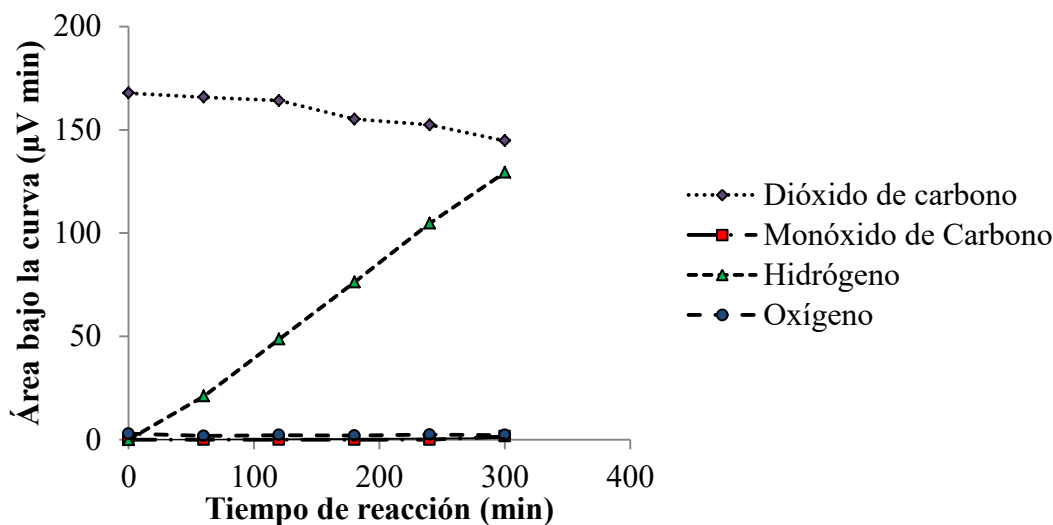


Figura 6.9. Monitoreo realizado para diversas sustancias participantes en la reacción, detectadas mediante el TCD, esto durante la primera corrida utilizando el catalizador sensibilizado con el trímero de cobalto.

Como se puede observar se presentaron unas tendencias similares a las obtenidas con el catalizador sensibilizado trímero de cobre, en términos de comportamiento la única variable significativa fue la producción de monóxido de carbono. Los datos relacionados a la construcción de esta gráfica se pueden encontrar en el Cuadro A.10 presentado en la sección de apéndices.

En la Figura 6.10 se puede observar el comportamiento del metano y etano, sustancias monitoreadas con el FID, durante la primera corrida evaluando el catalizador sensibilizado con el trímero de cobalto. En esta figura se puede notar un crecimiento significativo de la cantidad de metano durante la reacción, esto si se relaciona con el incremento del área bajo la curva de su pico característico. Además se presentó una mayor producción de metano si se compara con el fotocatalizador sensibilizado con el trímero de cobre. En cuanto al etano se produjo una cantidad similar al caso con el cromóforo de cobre, sin embargo se comenzó a producir cerca de los 200 min, 50 min antes.

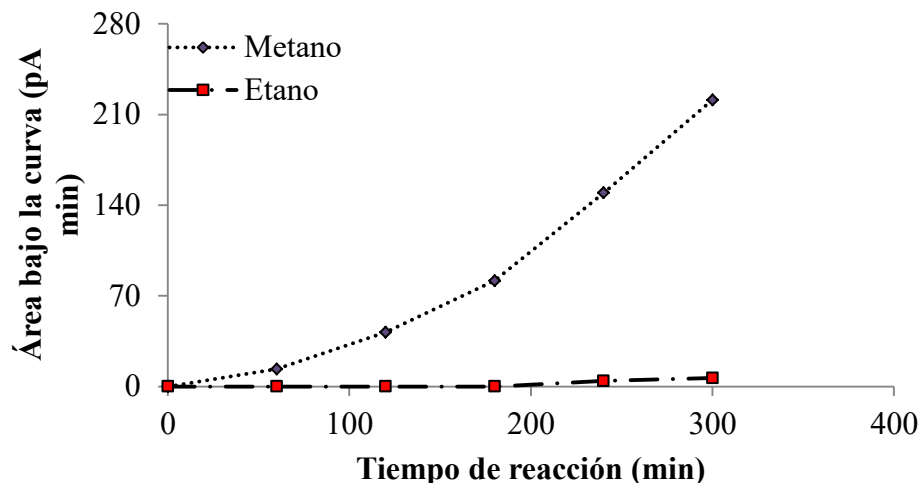


Figura 6.10. Monitoreo realizado para algunas sustancias participantes en la reacción, detectadas mediante el FID, esto durante la primera corrida utilizando el catalizador sensibilizado con el trímero de cobalto.

En las Figuras 6.11 y 6.12 se pueden observar las mismas gráficas antes presentadas pero para la corrida 2 realizada con el fotocatalizador sensibilizado con el tinte de cobalto. En general se tuvo una ligera divergencia con la corrida anterior, ya que se presentó una producción menor de diversos componentes, más sin embargo se mantuvo la misma tendencia, y su producción de metano fue mayor que con el catalizador sensibilizado el cromóforo de cobre. Por cuestiones de tiempo y escasez de material no se pudo realizar una tercera corrida para verificar la reproducibilidad de este proceso. Para ver los datos utilizados en la realización de estas gráficas se puede ver el Cuadro A.11 perteneciente a la sección de apéndices.

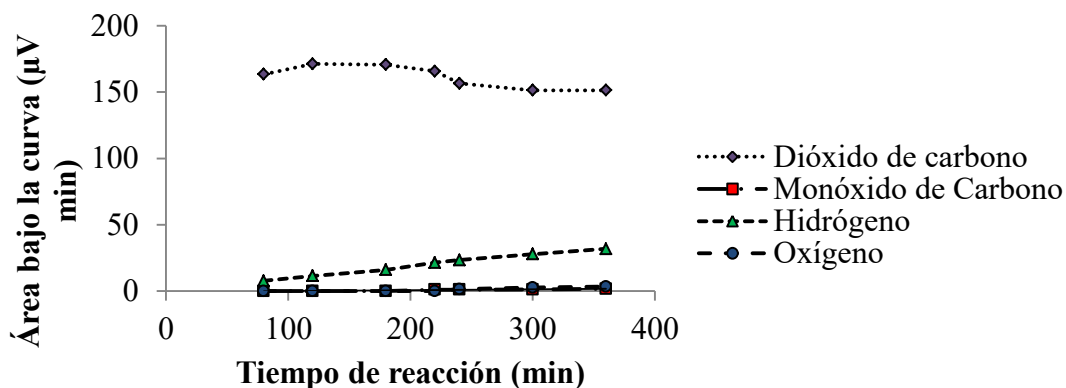


Figura 6.11. Monitoreo realizado para diversas sustancias participantes en la reacción, detectadas mediante el TCD, esto durante la segunda corrida utilizando el catalizador sensibilizado con el trímero de cobalto.

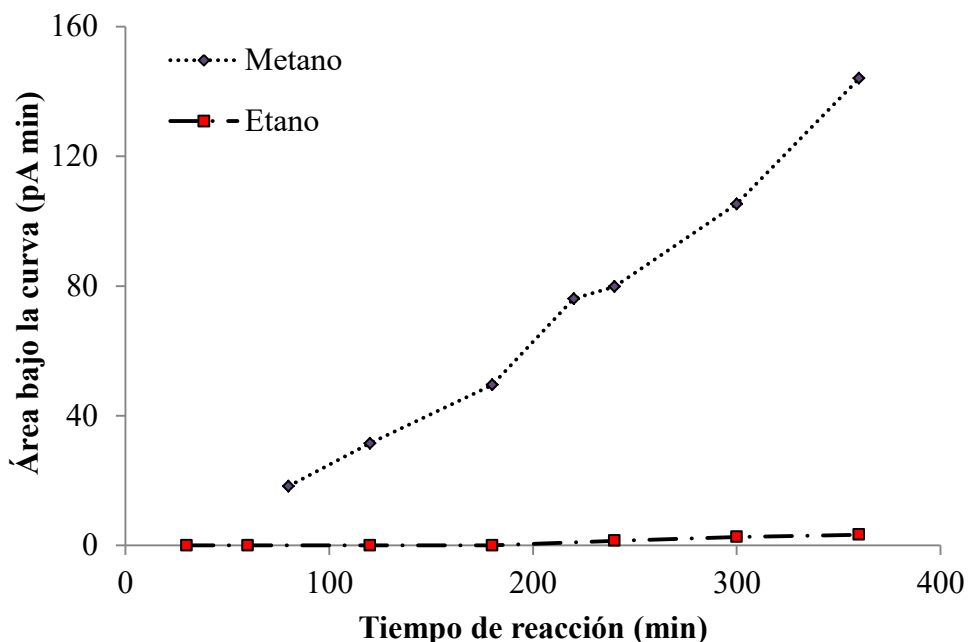


Figura 6.12. Monitoreo realizado para algunas sustancias participantes en la reacción, detectadas mediante el FID, esto durante la segunda corrida utilizando el catalizador sensibilizado con el trímero de cobalto.

Además de monitorear las distintas sustancias presentes en el transcurso de la reacción como en el caso de catalizador sensibilizado con el trímero de cobre se realizó la cuantificación del hidrógeno, metano y monóxido de carbono, mediante de la utilización de las curvas construidas con esta finalidad (ver el capítulo 4). En la Figura 6.13 se pueden observar estos resultados tomado en cuenta las tres sustancias determinadas, mientras que en la Figura 6.14 se excluye el hidrógeno con el objeto de visualizar mejor el comportamiento de las otros dos compuestos, esta acción se fundamenta en una cuestión de escalas y promover una mejor visualización del fenómeno, ya que como en el caso analizado anteriormente el catalizador sensibilizado con el trímero de cobalto presenta mejores resultados en la producción de hidrógeno. Los datos asociados a estas graficas se pueden observar en el Cuadro B.3 perteneciente a la sección de apéndices, es importante destacar que las figuras se muestran a continuación son de la primera corrida realizada con el catalizador en cuestión.

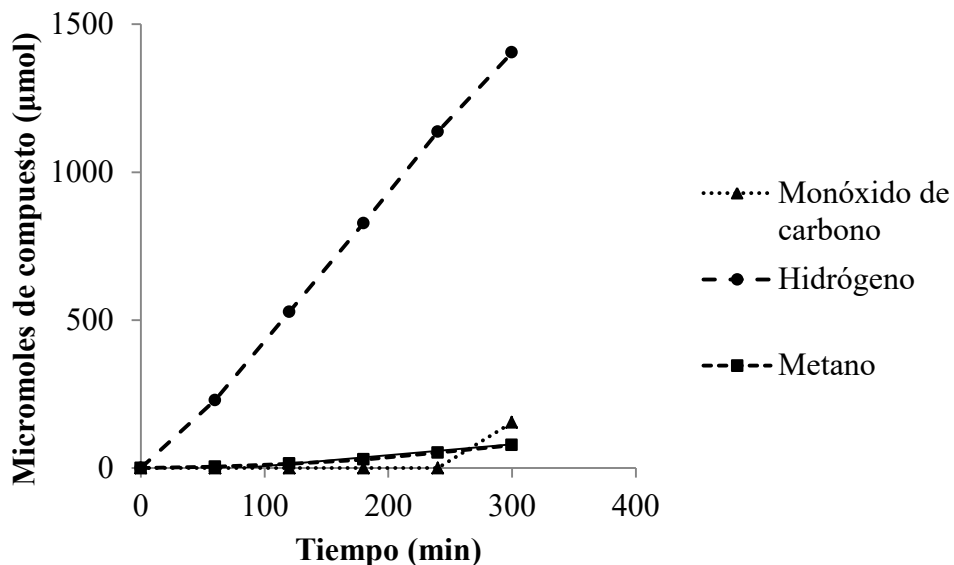


Figura 6.13. Micromoles producidos de cada uno de los productos medidos durante el transcurso de la reacción, esto utilizando el fotocatalizador sensibilizado con el trómero de cobalto, corrida 1.

Como se puede observar en la Figura 6.13 se nota una producción poco equiparable entre el hidrógeno y los otros dos componentes, por lo tanto se puede establecer que este catalizador presenta cierta selectividad hacia el rompimiento de agua.

Como se ha establecido en reiteradas ocasiones la finalidad de este proyecto fue evaluar los catalizadores seleccionados en la fotoreducción de dióxido de carbono, los dos fotocatalizadores sensibilizados fueron probados en investigaciones anteriores, Montero (2014) y Camacho (2012), y arrojaron resultados positivos en cuanto a producción de hidrógeno se refiere, lo cual como se pudo comprobar anteriormente resulta acorde con lo obtenido en este trabajo, más sin embargo queda en duda si la fotoreducción de dióxido de carbono fue un proceso efectivo, ya que por simple comparación se nota que la producción de hidrógeno fue predominante.

En la Figura 6.14 se puede observar el panorama si no se contempla el hidrógeno. Como se puede notar la concentración de metano creció con el pasar del tiempo, mientras que el monóxido de carbono empezó a producirse después de los 240 min, y sobrepasó la cantidad de metano. También es importante enmarcar la producción de este segundo compuesto ya que con el otro catalizador sensibilizado no se presentó, por lo tanto se puede inferir un mejor desempeño del acelerador modificado con el cromóforo de cobalto en la

fotoreducción de dióxido de carbono, ya que se presenta una producción de compuestos típicos de este procedimiento y una mayor diversidad de éstos, agregando el monóxido de carbono.

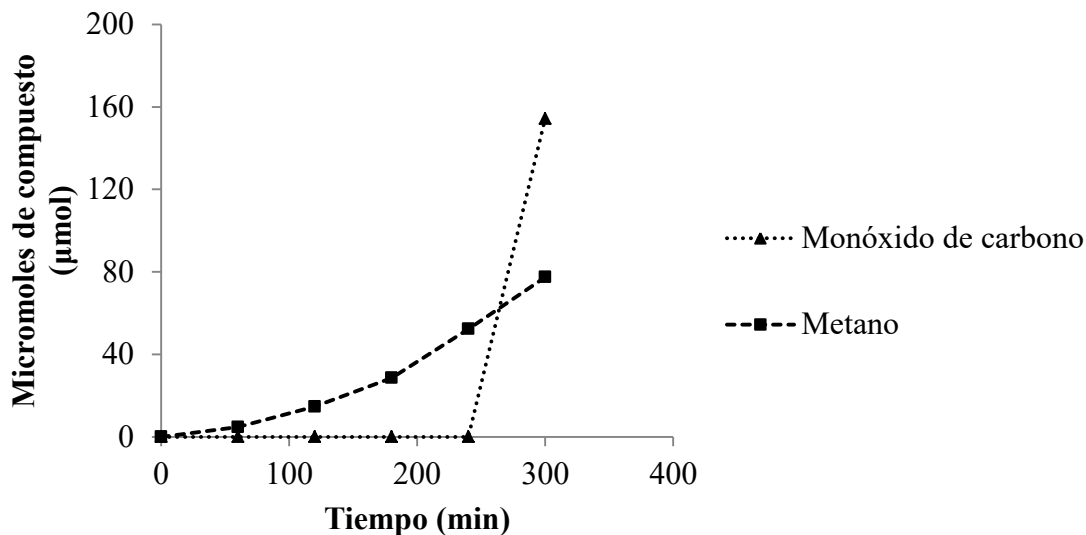


Figura 6.14. Micromoles producidos de metano y monóxido de carbono durante el transcurso de la reacción, esto utilizando el fotocatalizador sensibilizado con el trímero de cobalto, corrida 1.

En las Figuras 6.15 y 6.16 (ver Cuadro B.4, sección de anexos) se observan las gráficas anteriores realizadas pero enfocadas en la corrida 2, como se puede observar se presentaron tendencias similares, no obstante hubo una divergencia en cuanto a la cantidad producida de metano e hidrógeno, ya que se produjo una cantidad menor de estos compuestos en comparación con la corrida 1.

A pesar de esto se notó la misma selectividad hacia la producción de hidrógeno y una mayor concentración de monóxido de carbono sobre metano al finalizar el proceso. Como ya se mencionó no se pudo realizar una tercera corrida por limitaciones presentadas durante el proceso de experimentación en cuanto tiempo y material, por lo tanto no se pudo verificar la reproducibilidad de este proceso.

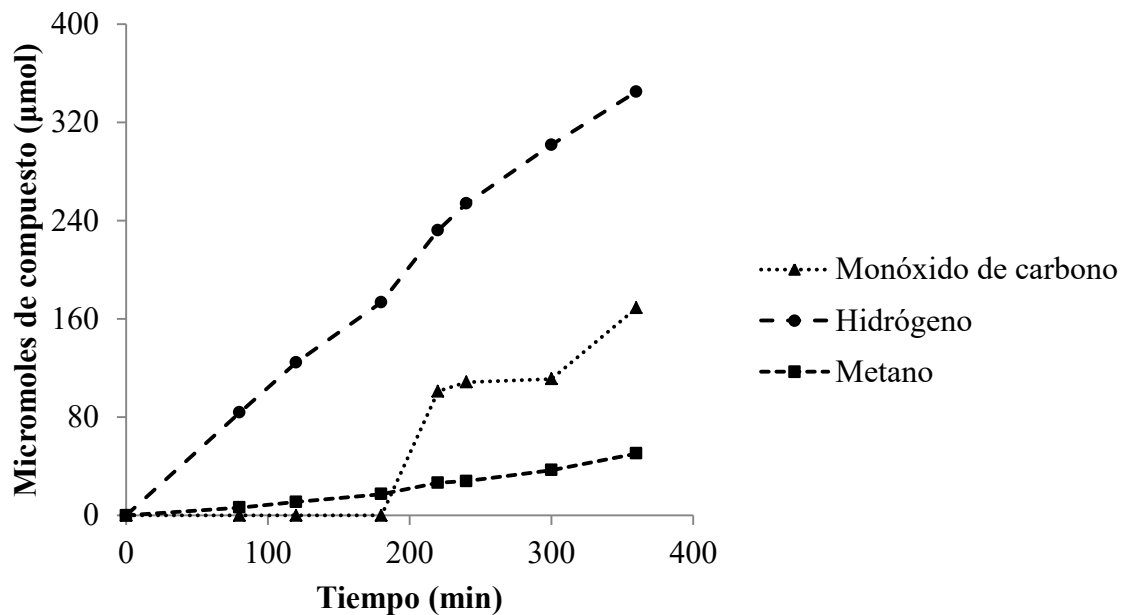


Figura 6.15. Micromoles producidos de cada uno de los productos medidos durante el transcurso de la reacción, esto utilizando el fotocatalizador sensibilizado con el trímico de cobalto, corrida 2.

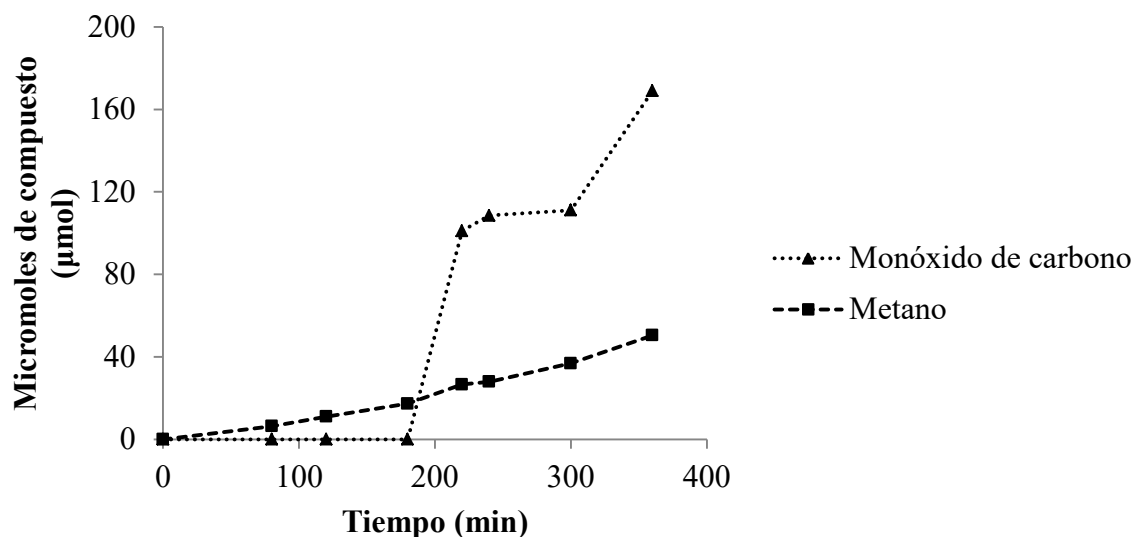


Figura 6.16. Micromoles producidos de metano y monóxido de carbono durante el transcurso de la reacción, esto utilizando el fotocatalizador sensibilizado con el trímico de cobalto, corrida 2.

Además de los aceleradores de reacción sensibilizados se sintetizó un tercer fotocatalizador, donde se analizó la funcionalidad del platino como cocatalizador, esto en la reducción de dióxido de carbono. Esta sustancia se pensó como un sistema de referencia para analizar el rendimiento de los otros dos catalizadores propuestos en esta investigación. Con este catalizador se presentó una situación particular, ya que el sistema para regular presión no fue suficiente, la bureta con 50 mL de agua fue desplazada muy rápidamente por el gas producido durante la reacción, lo que ocasionó un desborde de líquido en el reservorio. Es por esto que para esta reacción solo se tomaron en cuenta los primeros 10 min de reacción, con el objeto de obtener datos comparables con los otros dos catalizadores realizados, ya que después de presentarse el desplazamiento del agua el sistema quedó abierto al ambiente presentándose una fuga importante de gases. En la Figura 6.16 se puede observar el monitoreo de compuestos realizado utilizando el TCD para la corrida 1 con el platino como cocatalizador, mientras que en la Figura 6.17 se nota el ejecutado con el FID. (Cuadro A.12, apéndices)

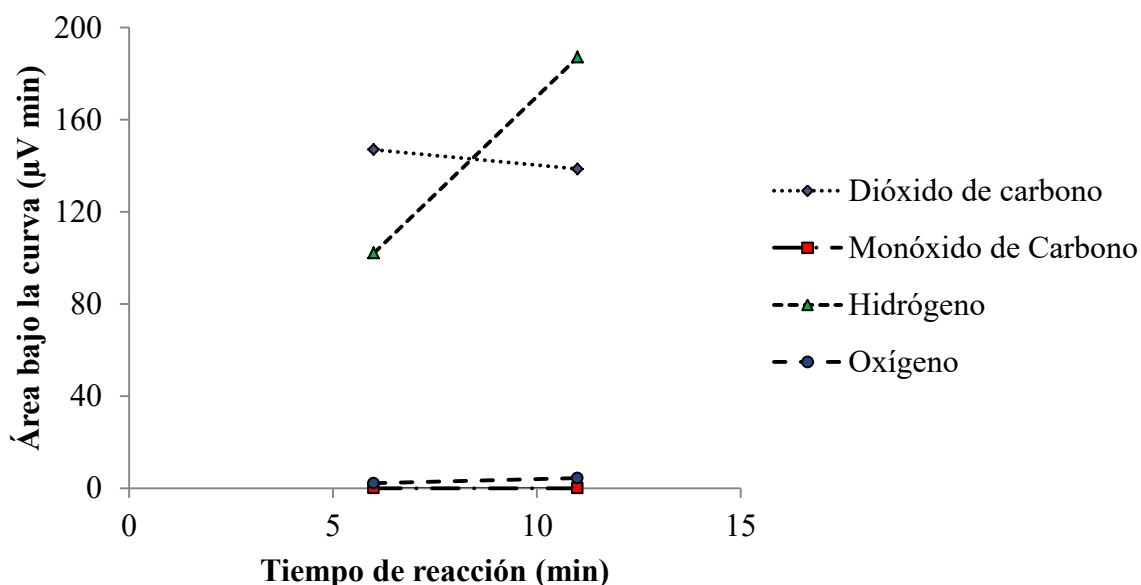


Figura 6.17. Monitoreo realizado para diversas sustancias participantes en la reacción, detectadas mediante el TCD, esto durante la primera corrida utilizando platino como cocatalizador.

En la Figura 6.17 se pueden notar diversos comportamientos, más sin embargo con dos puntos no se pueden analizar las tendencias, no obstante es importante destacar una producción desmesurada de hidrógeno utilizando este catalizador.

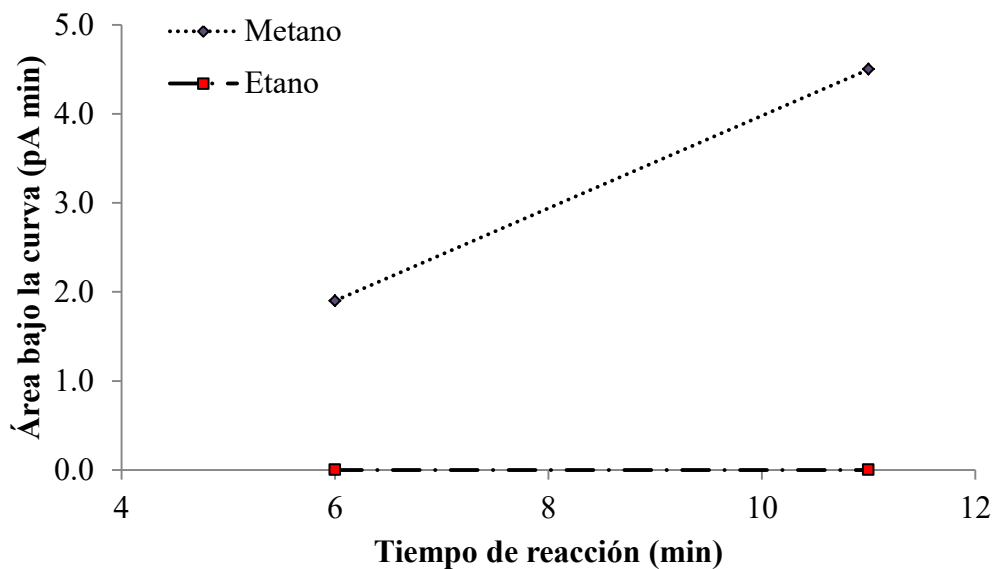


Figura 6.18. Monitoreo realizado para algunas sustancias participantes en la reacción, detectadas mediante el FID, esto durante la primera corrida utilizando el platino como cocatalizador.

Con respecto a los resultados arrojados por el FID, se puede notar una mínima producción de metano en cuestión de 10 min, no obstante como ya se mencionó no se puede ver una tendencia. En las Figuras 6.19 y 6. 20 (Cuadro A.13, apéndices) se puede ver el monitoreo realizado para la corrida 2, sin embargo resultan muy similares a la primera corrida.

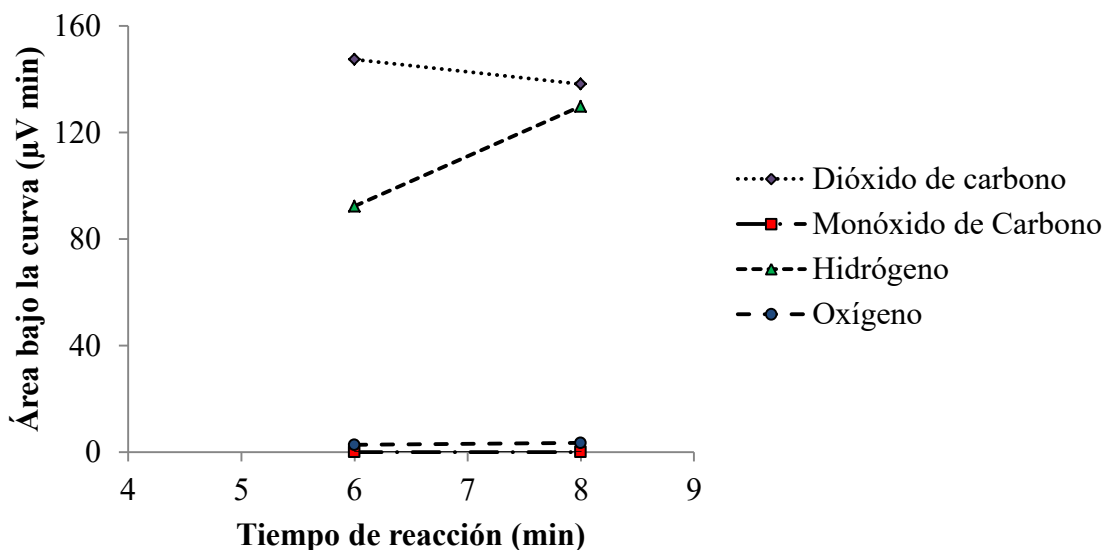


Figura 6.19. Monitoreo realizado para diversas sustancias participantes en la reacción, detectadas mediante el TCD, esto durante la segunda corrida utilizando platino como cocatalizador.

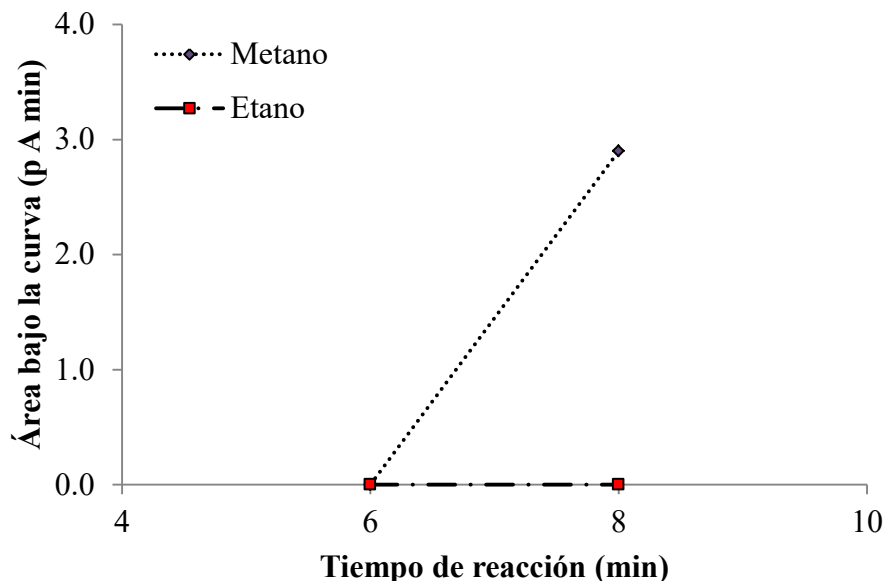


Figura 6.20. Monitoreo realizado para algunas sustancias participantes en la reacción, detectadas mediante el FID, esto durante la segunda corrida utilizando el platino como cocatalizador.

Como ya se estableció, se presentó una producción exagerada de hidrógeno en cuestión de 10 min en ambas corridas, a tal punto que se desplazó todo el volumen de agua disponible en el sistema para regular presión. En las Figuras 6.20 y 6.21 (ver Cuadros B.5 y B.6 de la sección de anexos) se puede verificar lo antes establecido, incluso se puede instituir que el catalizador con platino en cuestión de 10 min equiparó la producción de hidrógeno de los demás catalizadores sintetizados, no obstante después de 300 min de reacción, lo cual lo posiciona, sin duda alguna, como el mejor catalizador para producción de hidrógeno a partir de agua de los tres estudiados, sin embargo la producción de metano es similar a la de los otros fotocatalizadores, no obstante como no se pudo mantener la reacción por más tiempo resulta imposible realizar un análisis completo, ya que se puede presentar un comportamiento diferente después de los diez minutos, el cual incrementa la eficiencia de este proceso de fotoreducción, es importante destacar que el platino funcionando como cocatalizador mejora en gran medida el rendimiento de los procesos de fotoreducción, y ha presentado buenos resultados en fotoreducción de dióxido de carbono.

Lastimosamente el reactor utilizado no tiene la capacidad de aguantar altas presiones, por consiguiente se añadió el sistema para regular esta variable, más sin embargo este esquema

no resultó suficiente para la alta producción de gases que se presentó utilizando este último fotocatalizador, la cual fue desmesurada.

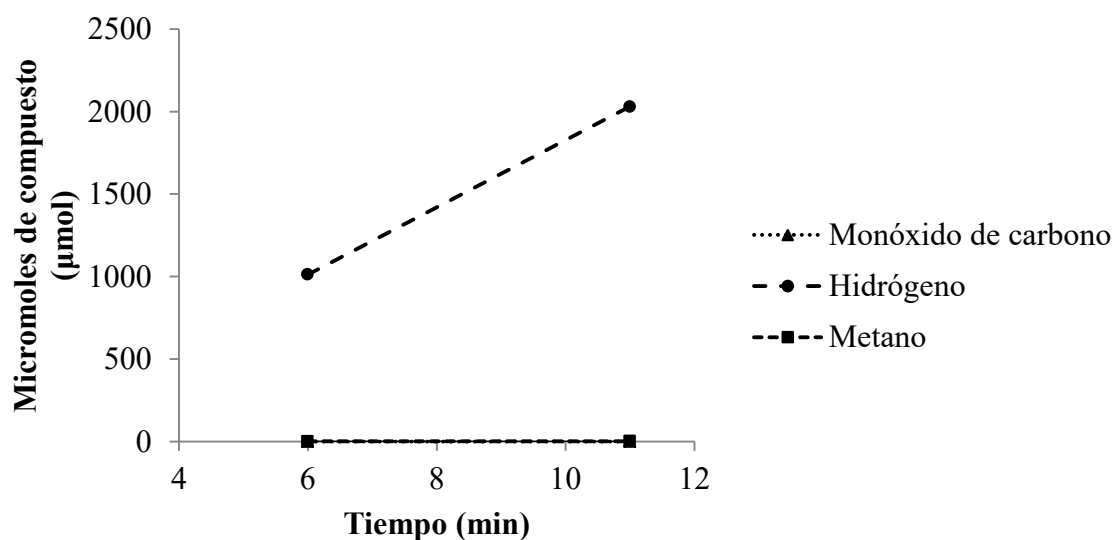


Figura 6.21. Micromoles producidos de cada uno de los productos medrados durante el transcurso de la reacción, esto utilizando el fotocatalizador con platino, corrida 1.

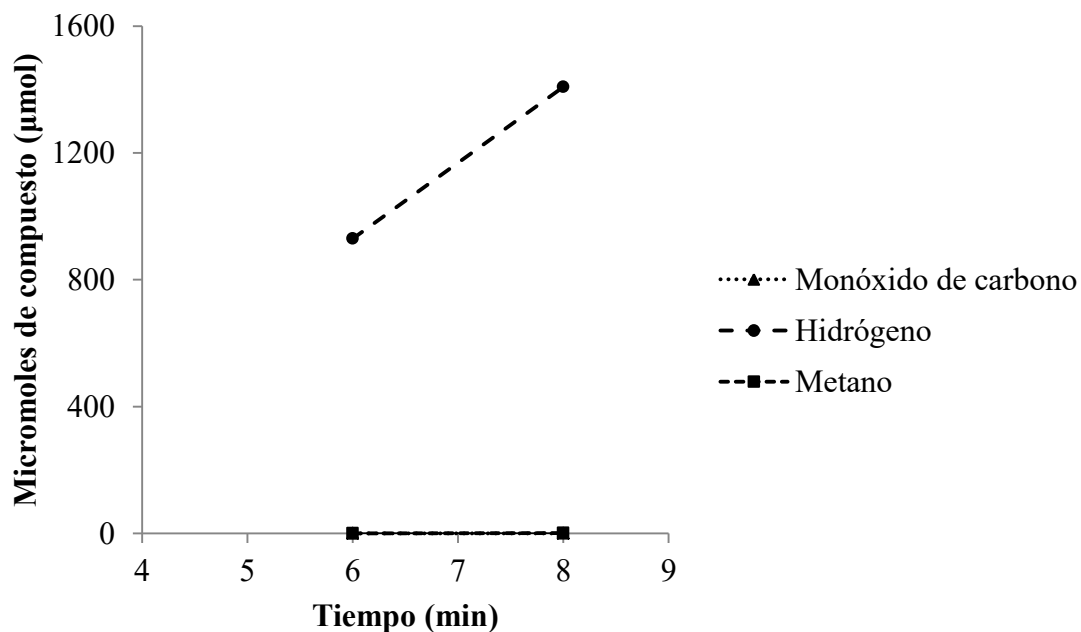


Figura 6.22. Micromoles producidos de cada uno de los productos medrados durante el transcurso de la reacción, esto utilizando el fotocatalizador con platino, corrida 2.

A pesar de todo lo anterior al comparar la cantidad de metano producida con el fotocatalizador sensibilizado con el trómero de cobre, se notó una mayor producción de este compuesto con el catalizador que contenía platino. En Cuadro 6.1 se puede observar que en un tiempo similar el catalizador que contiene platino triplica la producción de metano. Esta comparación a pesar de no ser de mucho peso deja entrever un buen desempeño del catalizador en cuestión, sin embargo es necesario realizar diversas modificaciones al proceso, como un sistema para regular presión con una capacidad mucho mayor, para estudiar más a fondo su efectividad en la fotoreducción de dióxido de carbono con el esquema de reacción propuesto, lo cual no resultó posible debido a que la producción de gas entre el catalizador con platino y los sensibilizados no es comparable, en este proyecto se ajustó el sistema para regular presión a los sensibilizados con tintes.

Cuadro 6.1. Comparación realizada entre el catalizador sensibilizado con el trómero de cobre y el que posee platino, en la producción de metano.

Fotocatalizador	Avance de la reacción (min)	Área relacionada con la concentración de metano (pA min)
Sensibilizado con el trómero de cobre	10	1,408
Utilizando platino como cocatalizador	11	4,500

Después de analizar los comportamientos de cada catalizador por separado en la fotoreducción de dióxido de carbono, resulta relevante contrastar los diversos rendimientos, para esto en el Cuadro 6.2 se realiza una comparación de los todas las experimentaciones realizadas, en el caso de los catalizadores sensibilizados se tomó como referencia un tiempo de reacción de 300 min, mientras que para aquellos modificados con platino un tiempo cercano a los 10 min, esta situación debida a la problemática presentada anteriormente. Para determinar la producción total se tomó que el volumen del reactor fue de 350 mL tomando en cuenta el espacio libre dentro del aparato y las extensiones realizadas con diversas mangueras. Para el caso de aquellos modificados con platino se agregó un

volumen extra debido al desplazamiento del agua en la bureta de 50,00 mL. En el caso de los otros catalizadores no se presentó un desplazamiento importante del agua.

Cuadro 6.2. Producción total de las sustancias cuantificadas durante la fotoreducción de dióxido de carbono para cada corrida realizada con los catalizadores sintetizados.

Catalizador	Corrida	Producción total ($\mu\text{mol}/\text{h g}_{\text{cat}}$)		
		Monóxido de carbono (CO)	Hidrógeno (H_2)	Metano (CH_4)
Sensibilizado con el trímero de cobre	1	0.000	424.419	6.027
Sensibilizado con el trímero de cobre	2	0.000	415.411	6.423
Sensibilizado con el trímero de cobalto	1	38.184	350.992	19.357
Sensibilizado con el trímero de cobalto	2	27.489	75.424	9.210
Con platino como cocatalizador	1	0.000	15817.947	12.273
Con platino como cocatalizador	2	0.000	15089.250	10.875

En el Cuadro 6.2 se pueden complementar muchas de las afirmaciones presentadas anteriormente, primero se nota que en todos los procesos la producción de hidrógeno resultó predominante, donde el catalizador modificado con platino fue completamente superior, lo cual es de esperarse. También se nota cierta divergencia entre las corridas donde se evaluó el catalizador sensibilizado con el trímero de cobalto, pudo presentarse presencia de alguna fuga en el sistema, no obstante como ya se mencionó no se pudo realizar una tercera corrida debido principalmente a escasez de algunos materiales para sintetizar el fotocatalizador. Según Izumi (2015), investigación donde se realiza un resumen de diversos estudios realizados en fotoreducción de dióxido de carbono, el metano producido puede rondar entre $0,19 \mu\text{mol h}^{-1} \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ para el dióxido de titanio P-25 hasta $2200 \mu\text{mol h}^{-1} \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ para dióxido de titanio modificado con oro, tomando en cuenta sus divergencias metodológicas (como el tipo de lámpara utilizada); sin embargo se pueden establecer los $60 \mu\text{mol h}^{-1} \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ como un promedio tomando en cuenta todas las investigaciones incluidas en este estudio. Es importante destacar que si bien es cierto estos datos no resultan comparables, debido a divergencias en el procedimiento seguido para la obtención de los resultados, sirve como referencia para analizar el desempeño de los

fotocatalizadores sensibilizados, el cual se puede tomar como bajo, ya que su rendimiento es cercano a los $10 \mu\text{mol h}^{-1} \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$.

En el caso del monóxido de carbono se presenta una situación diferente ya que el estudio realizado por Izumi presenta valores más bajos que los obtenidos en este trabajo. En la mayoría de estos estudios no se presentó producción de compuestos en la fase líquida, situación que se dio en este proyecto. En las Figuras 6.23, 6.24 y 6.25 se puede observar la producción de cada compuesto cuantificado promediada de las dos corridas realizadas para cada fotocatalizador estudiado.

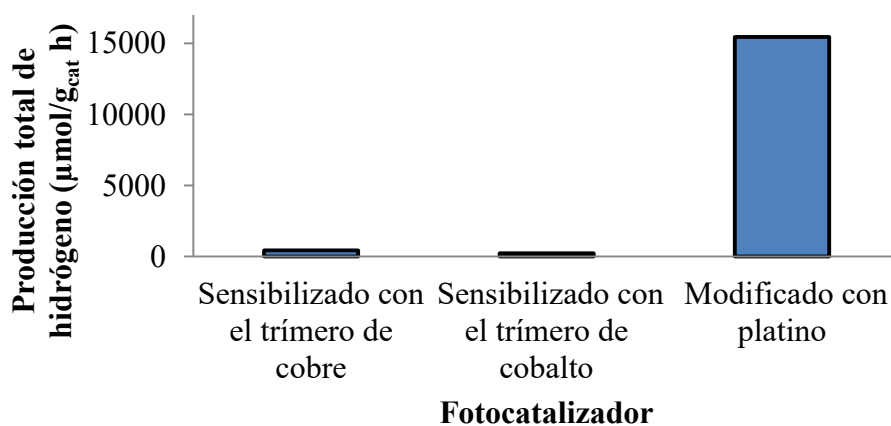


Figura 6.23. Comparación de los tres catalizadores sintetizados en la producción de hidrógeno.

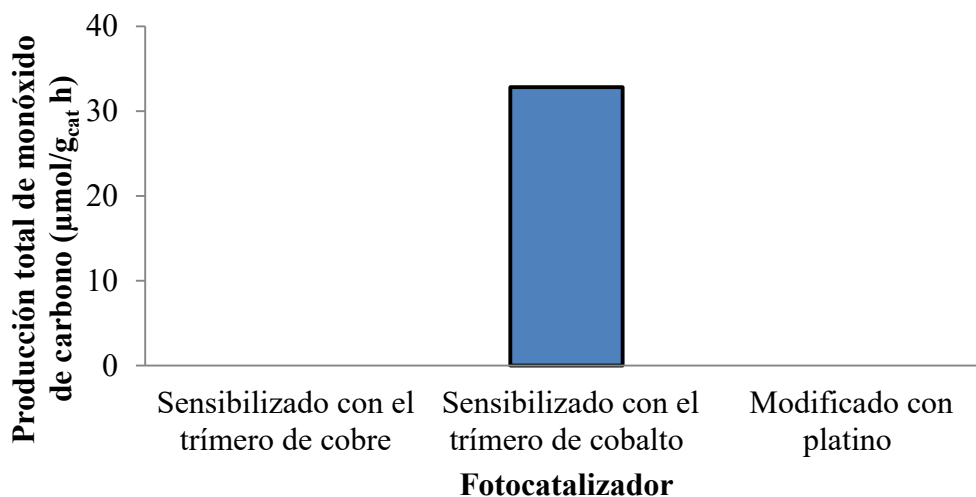


Figura 6.24. Comparación de los tres catalizadores sintetizados en la producción de monóxido de carbono.

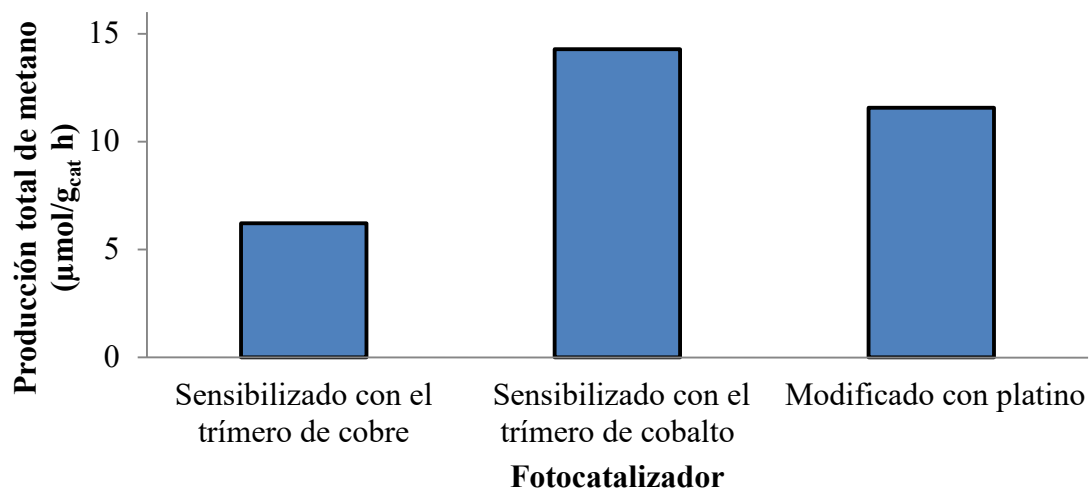


Figura 6.25. Comparación de los tres catalizadores sintetizados en la producción de metano.

De las figuras anteriores, tomando en cuenta todo lo expuesto en este capítulo se puede establecer que el catalizador con mejor rendimiento en la fotoreducción de dióxido de carbono fue el sensibilizado el trímero de cobalto, ya que presentó más producción de monóxido de carbono y metano, productos típicos del fenómeno en cuestión, mientras que el modificado con el trímero de cobre resultó mejor en producción de hidrógeno, no obstante nada comparable con el que se sintetizó usando el platino como cocatalizador.

CAPÍTULO 7. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

7.1. CONCLUSIONES

- No se presentó una diferencia significativa en el porcentaje de ácido p-amino benzoico anclado al dióxido de titanio durante la primera etapa de síntesis al variar la temperatura, tiempo y potencia durante el proceso de calentamiento por microondas, por lo que se puede trabajar todo en su nivel bajo.
- No se presentó una diferencia significativa en el porcentaje de cobalto en la segunda etapa de síntesis, esto al variar la temperatura, tiempo y potencia durante el proceso de calentamiento por microondas, por lo que se puede trabajar todo en su nivel bajo.
- En todas las experimentaciones relacionadas a la evaluación de los fotocatalizadores se presentó una predominancia del proceso de rompimiento de agua sobre la fotoreducción de dióxido de carbono.
- El fotocatalizador sensibilizado con el trómero de cobalto presentó el mejor desempeño en la fotoreducción de dióxido de carbono.
- No se presentó producción de ácido fórmico, ni formaldehído en ninguno de los procedimientos. Tampoco en ninguna de las experimentaciones se produjo una concentración de metanol mayor a las 20 ppm.

7.2. RECOMENDACIONES

- Probar un abanico más amplio de condiciones a la hora de realizar la síntesis con el objeto de buscar mayor variabilidad.
- Implementar más métodos de cuantificación para otras sustancias, incluir la acetona, dióxido de carbono, etano, oxígeno y otros productos típicos.
- Probar los catalizadores utilizados con una lámpara de luz visible o eliminar la luz UV con el objeto de evaluar su desempeño.
- Mejorar la resolución de método para realizar las cuantificaciones de metanol.
- Realizar un número de corridas mayor para cada catalizador con el objeto de realizar una evaluación más completa.
- Implementar un nuevo sistema de regulación de presión que permita albergar volúmenes grandes de gas, o diseñar un reactor que permita trabajar a condiciones presurizadas.

CAPÍTULO 8. BIBLIOGRAFÍA

- ACE GLASS. (2016). *ACE GLASS*. Recuperado el 10 de agosto de 2016, de <https://www.aceglass.com/results.php?t=7825-34>
- Agilent. (2016). *HP 6890 GC System*. Recuperado el 13 de noviembre de 2016, de <https://www.agilent.com/cs/library/usermanuals/Public/G1530-90210.pdf>
- Branson. (2016). *Brason B-series ultrasonic cleaners*. Recuperado el 10 de agosto de 2016, de <http://www.cleanosonic.com/branson-b-series-ultrasonic-cleaners/>
- Camacho, D., Durán, E., Rivera, C., & Pineda, L. (2014). Evaluation of cobalt-modified TiO₂ substrates as photocatalysts for water-splitting hydrogen production. *International Congress on Water, Waste and Energy Management*. Oporto, Portugal.
- CEM. (2016). *Discover legacy systems-microwave synthesizers*. Recuperado el 08 de noviembre de 2016, de <http://fr.cem.com/e107/discover-labmate.html>
- Direct Industry. (2016). Recuperado el 08 de noviembre de 2016, de <http://www.directindustry.com/prod/cem/product-99459-1116683.html>
- Dutta, P. & Radner, R. (2009). A strategic analysis of global warming: Theory and some numbers. *Journal of Economical Behaviour & Organization*, 71, 187-209.
- EMD Millipore Corporation. (2016). Recuperado el 10 de octubre de 2016, de https://www.emdmillipore.com/US/en/product/4-Aminobenzoic-acid,MDA_CHEM-822312
- Ettedgui, J., Diskin-Posner, Y., Weiner, L., & Neumann, R. (2011). Photoreduction of carbon dioxide to carbon monoxide with hydrogen catalyzed by a rhenium(I) phenanthroline-polyoxometalate hybrid complex. *JACS Comunications*, 133, 188-190.
- Evisa. (2016). *Perkin-Elmer Corp. - Plasma 400 Sequential ICP-OES Spectrometer*. Recuperado el 21 de agosto de 2016, de

<http://www.speciation.net/Database/Instruments/PerkinElmer-Corp/Plasma-400-Sequential-ICPOES-Spectrometer-;i192>

- Gai, Y., Li, J., Li, S., Xia, J., & Wei, S. (2009). Design of narrow-gap TiO₂: a passivated codoping approach for enhanced photoelectrochemical activity. *Physical Review Letters*(102).
- Galoppini, E. (2004). Linkers for anchoring sensitizers to semiconductor nanoparticles. *Coordination Chemistry Reviews*, 248, 1283–1297.
- García, D. (27 de 05 de 2015). *Dimetilsulfuro*. Recuperado el 10 de agosto de 2016, de <http://dimetilsulfuro.es/2015/05/27/solares-con-filtros-quimicos-o-fisicos/>
- Guan, G., Hao, X., & Abudula, A. (2011). Photocatalytic Reduction of Carbon Dioxide. En *Solar Energy Conversión and Storage: Photochemical Modes* (págs. 173-185).
- Gutierrez, H., & de la Vara, R. (2008). *Análisis y diseño de experimentos* (Segunda ed.). México D.F.: McGraw-Hill.
- Hitachi. (2016). *Scanning Electron Microscope S-3700N*. Recuperado el 12 de diciembre de 2016, de http://www.hitachi-hightech.com/eu/product_detail/?pn=em-s3700n
- Hong, J., Zhang, W. R., & Xu, R. (7 de Marzo de 2013). Photocatalytic reduction of CO₂: a brief review on product analysis and systematic methods†. *Analytical Methods*, 5(5), 1073-1356.
- Hou, X., & Jones, B. (2000). Inductively Coupled Plasma/Optical Emission Spectrometry. En *Encyclopedia of Analytical Chemistry* (págs. 1-17). John Wiley & Sons.
- Iraneta, P., Seymour, M., & Kennedy, E. (2003). *NIOSH Manual of Analytical Methods: Formaldehyde* (Cuarta ed.). NIOSH.
- Izumi, Y. (2015). Recent Advances (2012–2015) in the Photocatalytic Conversion of Carbon Dioxide to Fuels Using Solar Energy: Feasibility for a New Energy. American Chemical Society.

- Jordan, D. (1980). Spectrophotometric determination of traces of formic acid and formaldehyde in effluent waters with or without preconcentration. *Analytica Chimica Acta*, *113*, 189-194.
- Kalyanasundaram, K., & Grätzel, M. (1998). Applications of functionalized transition metal complexes in photonic and optoelectronic devices. *Cood. Chem. Rev.*, *77*, 347.
- Kmetykó, Á., Mogyorósi, K., Gerse, V., Kónya, Z., Pusztai, P., Dombi, A., & Hernádi, K. (2014). Photocatalytic H₂ Production Using Pt-TiO₂ in the Presence of Oxalic Acid: Influence of the Noble Metal Size and the Carrier Gas Flow Rate. *Materials*, *7*, 7022-7038.
- Kocí, K., Obalová, L., Plachá, D., Lacny, Z., & Solcová, O. (2009). Effect of TiO₂ particle size on the photocatalytic reduction of CO₂. *Applied Catalysis B: Enviromental*, *89*, 492-502.
- LabWrench. (2016). *Thermo Scientific Nicolet 6700*. Recuperado el 11 de agosto de 2016, de <http://www.labwrench.com/?equipment.view/equipmentNo/9302/Thermo-Scientific/Nicolet-6700/>
- Lin, B.-J., Torimoto, T., Matsumoto, H., & Yoneyama, H. (1997). Effect of the solvents on photocatalytic of carbon dioxide using TiO₂ nanocrystal photocatalyst embedded in SiO₂ matrices. *Journal Photochemistry and Photobiology: A Chemistry*(108), 187-192.
- Ma, Y., Wang, X., Jia, Y., Chen, X., Han, H., & Li, C. (2014). Titanium Dioxide-Based Nanomaterials for Photocatalytic Fuel Generations. *Chemical Reviews*, *114*, 9987-10043.
- Meei, M., Chai, S.-P., & Abdul, R. M. (2014). Modification of MWCNT@TiO₂ core-shell nanocomposites with transition metal oxide dopants for photoreduction of carbon dioxide into methan. *Applied Surface Science*, *319*, 37-43.

- Montero, N. (2014). *Síntesis y caracterización de varios sustratos de dióxido de titanio (TiO₂) modificados con dímeros y trímeros de metales de transición para la producción de hidrógeno*. San José, Costa Rica: Universidad de Costa Rica.
- Muhammad, T., & NorAishah, S. (2013). Recycling of carbon dioxide to renewable fuels by photocatalysis: Prospects and challenges. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 25, 560-579.
- Murid, H., Parveen, A., Nunzio, R., & Guido, S. (2013). Novel Ti-KIT-6 material for the photocatalytic reduction of carbon. *Catalysis Commucations*, 36, 58-62.
- Nakabayashi, S., Fujishima, A., & Honda, K. (1983). Experimental evidence for the hydrogen evolution site in photocatalytic process on Pt/TiO₂. *Chemical Physics Letters*(102), 464.
- News Medical. (2016). *Evolution 600 UV-Vis Spectrophotometer from Thermo Scientific*. Recuperado el 10 de agosto de 2016, de <http://www.news-medical.net/Evolution-600-UV-Vis-Spectrophotometer-from-Thermo-Scientific>
- Nguyen, T., & Wu, J. (2008). Photoreduction of CO₂ in an optical-fiber photoreactor: Effects of metals addition and catalyst carrier. *Applied Catalysis A: General*, 335, 112-120.
- Oluwafunmilola, O. (2014). *The effect of metal dopping and supports of TiO₂-based catalysts for CO₂ photoreduction* . Heriot-Watt University.
- Ozcan, O., Yukruk, F., Akkaya, E., & Uner, D. (2007). Dye sensitized artificial photosynthesis in the gas phase over thin and thick TiO₂ films under UV and visible light irradiation. *Applied Catalysis B Enviromental*, 71, 291-297.
- Pârvulescu, M. V. (2006). Heterogeneous Photocatalysis. En *Surface and Nanomolecular Catalysis* (págs. 427-460). Taylor & Francis Group.
- Primo, A., Stefan, N., & García, G. H. (2010). Photocatalytic CO₂ reduction. En *Advance Materials for Clean Energy* (págs. 422-442).

- Rivera, C. (2012). *Funcionalización de dióxido de titanio nanoparticulado con diferentes moléculas orgánicas bifuncionales y trímeros de compuestos de transición para la obtención de nuevos materiales*. San José, Costa Rica: Universidad de Costa Rica.
- Rivera, C. (2012). *Funcionalización del dióxido de titanio nanoparticulado con diferentes moléculas orgánicas bifuncionales y trímeros de compuestos de transición para la obtención de nuevos materiales*. San José: Universidad de Costa Rica.
- Sánchez, J. (2011). *Exploración de un método para la inactivación de formaldehído en el anfiteatro de la facultad de salud de la Universidad del Valle*. Santiago de Cali: Universidad del Valle.
- Sasirekha, N., Sardhar, S., & Shanthi, K. (2006). Photocatalytic performance of Ru doped anatase mounted on silica for reduction carbon dioxide. *Applied Catalysis B: Environmental*, 62, 169-180.
- Singh, P., & Singh, A. (2011). Production of liquid biofuels from renewable resources. *Progress in Energy and Combustion Science*, 37, 52-68.
- Stocker, T., & Dahe, Q. (2013). *Climate Change 2013: the physical science basis*. Intergovernmental Panel on Climate Change . New York: Cambridge University Press.
- Subrahmanyam, M., Kaneco, S., & Alonso-Vante, S. (1999). A screening for the photo reduction of carbon dioxide supported on metal oxide catalysts for C1-C3 selectivity. *Applied Catalysis B Environmental*, 23, 169-174.
- Thomas Scientific. (2016). *Recirculating Chillers, F-305 / F-308 / F-314*. Recuperado el 21 de 10 de 2016, de http://www.thomasci.com/Equipment/Chillers/_/Recirculating-Chillers-F-305-/-F-308-/-F-314
- Thomas, A., Jackman, M., Wagstaffe, M., Radtke, H., Syres, K., Adel, J., . . . Martsinovich, N. (2014). Adsorption Studies of p-Aminobenzoic Acid on the Anatase TiO₂(101) Surface. *Langmuir*, 40, 1-10.

- Thuy-Duong, N.-P., Viet Hung, P., Eun Woo, S., Hai-Dinh, P., & Sunwook, K. (2011). The role of graphene oxide content on the adsorption-enhanced photocatalysis of titanium dioxide/graphene oxide composites. *Chemical Engineering Journal*, 170, 226-232.
- Triad Scientific. (2016). *Perkin Elmer Spectrum 1000 PC FT-IR FTIR Spectrophotometer Perkin Elmer FTIR Perkin Elmer FT-IR 1000 PC*. Recuperado el 11 de 10 de 2016, de <http://www.triadsscientific.com/index.php?site=preowned&item=5592&menu=11>
- Tritech. (2016). *On-Site Repair & Maintenance Services for IEC/Thermo's Centra CL2 Centrifuge*. Recuperado el 08 de agosto de 2016, de <http://www.tritechinc.com/iec-thermo-centra-cl2-on-site-maintenance-services.html>
- Tseng, H., Chan, W.-C., & Wu, J. (2002). Photoreduction of CO₂ using sol-gel derived titania and titania-supported copper catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 37, 37-48.
- TTE. (2015). *Adquisición de Cromatógrafo de Gases Shimadzu modelo GC-2014*. Recuperado el 11 de noviembre de 2016, de http://www.ttesa.com.ar/empresa_noticias_55.php
- Urakawa, A., & Sá, J. (2011). Carbon dioxide to fuels. En *Fuel production with heterogeneous catalysis* (págs. 93-122).
- Usubharatana, P., Mcmartin, D., Veawab, A., & Tontiwachwuthikul, P. (2006). Photocatalytic process for CO₂ emission reduction from industrial flue gas stream. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 45, 2558-2568.
- Vgdusa. (2016). *Nalgene Syringe Filters 13mm*. Recuperado el 10 de octubre de 2016, de <http://www.vgdusa.com/Nalgene-Syringe-Filters-13mm.htm>
- Windle, C., & Perutz, R. (2012). Advances in molecular photocatalytic and electrocatalytic CO₂ reduction. *Coordination Chemistry Reviews*, 256, 2562-2570.
- Wu, J. (2010). Photocatalytic reduction of carbon dioxide. Taiwan: Woodhead.

CAPÍTULO 9. NOMENCLATURA

Símbolo	Descripción	Unidades
Cn	Concentración	mol/L o ppm
ICP-EOS	Espectrometría de Emisión Óptica con Plasma Inductivamente Acoplado	-
M	Masa	G
UV	Ultravioleta	-
SEM	Microscopía Electrónica de Barrido	-
THF	Tetrahidrofurano	-
PABA	Ácido p-aminobenzoico	-
% m/m	Porcentaje masa	%
V	Volumen	L, mL o μ L
A	Área	μ A min o μ V min
A	Absorbancia	Adim
P	Presión	atm o kpa
Pr	Producción	μ mol/h g
N	Cantidad de sustancia	mol o μ mol
R	Constante de los gases ideales	L atm/mol K
T	Tiempo	Min
P	Potencia	W
T	Temperatura	K o $^{\circ}$ C
Subíndices		
Cat	Catalizador	
T	Total	
R	Reactor	
B	Bureta	
R	Reacción	

APÉNDICES

A. DATOS EXPERIMENTALES

Cuadro A. 1. Curva de calibración construida para la determinación del porcentaje de ácido p-amino benzoico.

Patrón	Concentración (mg/L)	Absorbancia
1	2	0.207
2	5	0.507
3	7	0.714
4	10	1.008
5	12	1.203
6	15	1.463
7	17	1.612

Cuadro A. 2. Resultados obtenidos después de realizar el diseño estadístico para la determinación del porcentaje de ácido p-amino benzoico en la primera etapa de reacción.

Número de tratamiento	Factores de control			Promedio
	Tiempo	Temperatura	Potencia	
1	1	1	1	0.810
2	1	2	2	0.812
3	1	3	3	0.839
4	2	1	2	0.802
5	2	2	3	0.848
6	2	3	1	0.852
7	3	1	3	0.823
8	3	2	1	0.805
9	3	3	2	0.799

Cuadro A. 3. Resultados obtenidos después de realizar el diseño estadístico para la determinación del porcentaje de cobalto en la segunda etapa de reacción.

Experimento	Temperatura	Tiempo	Potencia	Corrida 1	Corrida 2	Promedio
1	-1	-1	-1	1.02	1.14	1.08
2	1	-1	-1	0.97	0.89	0.93
3	-1	1	-1	1.12	1.02	1.07
4	1	1	-1	1.04	0.90	0.97
5	-1	-1	1	1.16	0.80	0.98
6	1	-1	1	1.85	1.17	1.51
7	-1	1	1	1.29	0.89	1.09
8	1	1	1	0.85	1.10	0.98

Cuadro A. 4. Curva de calibración construida para la determinación de formaldehído.

Concentración (ppm)	Absorbancia
5	0.033
10	0.047
15	0.063
20	0.077
25	0.093
30	0.105
100	0.287

Cuadro A. 5. Curva de calibración construida para la determinación de hidrógeno.

Volumen inyectado (µL)	Área bajo la curva (µA*min)	Micromoles (µmol)
100	1152.90	3.565
80	902.92	2.852
60	671.52	2.139
40	444.54	1.426
20	213.80	0.713
2	12.75	0.071

Cuadro A. 6. Curva de calibración construida para la determinación de monóxido de carbono.

Volumen inyectado (µL)	Área bajo la curva (µA*min)	Micromoles (µmol)
100	124.984	3.57
90	113.223	3.22
80	101.413	2.86
70	88.363	2.50
60	75.696	2.14
50	63.001	1.79
40	49.683	1.43
30	37.596	1.07
20	23.904	0.71
10	11.115	0.36

Cuadro A. 7. Curva de calibración construida para la determinación de metano.

Volumen inyectado (μL)	Área bajo la curva ($\mu\text{A}\cdot\text{min}$)	Micromoles (μmol)
100	24713.1	3.597
80	19559.2	2.877
60	14760.8	2.158
40	9438.8	1.439
20	4604.9	0.719
5	845.2	0.180

Cuadro A. 8. Monitoreo realizado durante la primera corrida utilizando el fotocatalizador sensibilizado con el trómero de cobre.

Tiempo (min)	Área bajo la curva (pA min) ($\mu\text{V min}$)					
	Dióxido de carbono (CO_2)	Monóxido de carbono (CO)	Hidrógeno (H_2)	Metano (CH_4)	Oxígeno (O_2)	Etano
30	157.385	0.000	10.246	3.005	2.498	0.000
60	161.561	0.000	19.275	5.539	3.710	0.000
120	148.595	0.000	56.460	16.389	2.230	0.000
180	139.705	0.000	91.823	30.844	2.743	0.000
240	135.928	0.000	119.715	46.884	3.818	0.000
300	138.500	0.000	156.468	68.878	3.387	3.237
360	131.268	0.000	183.729	90.354	3.492	4.800

Cuadro A. 9. Monitoreo realizado durante la segunda corrida utilizando el fotocatalizador sensibilizado con el trómero de cobre.

Tiempo (min)	Área bajo la curva (pA min) ($\mu\text{V min}$)					
	Dióxido de carbono (CO_2)	Monóxido de carbono (CO)	Hidrógeno (H_2)	Metano (CH_4)	Oxígeno (O_2)	Etano
10	160.440	0.000	3.881	1.408	1.734	0.000
80	159.600	0.000	26.616	7.900	2.206	0.000
120	162.400	0.000	56.399	19.760	2.682	0.000
220	148.300	0.000	109.965	49.808	4.437	0.000
240	133.737	0.000	121.006	52.223	3.174	0.000
300	139.763	0.000	153.147	73.410	3.147	3.500
360	131.492	0.000	176.901	92.969	4.872	4.400

Cuadro A. 10. Monitoreo realizado durante la primera corrida utilizando el fotocatalizador sensibilizado con el trómero de cobalto.

Área bajo la curva (pA min) (μ V min)						
Tiempo (min)	Dióxido de carbono (CO ₂)	Monóxido de carbono (CO)	Hidrógeno (H ₂)	Metano (CH ₄)	Oxígeno (O ₂)	Etano
0	167.774	0.000	0.000	0.000	2.900	0.000
60	165.774	0.000	21.130	13.447	1.850	0.000
120	164.124	0.000	48.669	41.820	2.230	0.000
180	155.148	0.000	76.224	81.637	1.983	0.000
240	152.404	0.000	104.766	149.457	2.432	4.300
300	144.668	1.553	129.398	221.227	2.229	6.500

Cuadro A. 11. Monitoreo realizado durante la segunda corrida utilizando el fotocatalizador sensibilizado con el trómero de cobalto.

Área bajo la curva (pA min) (μ V min)						
Tiempo (min)	Dióxido de carbono (CO ₂)	Monóxido de carbono (CO)	Hidrógeno (H ₂)	Metano (CH ₄)	Oxígeno (O ₂)	Etano
80	163.376	0.000	7.720	18.244	2.001	0.000
120	171.185	0.000	11.476	31.499	2.650	0.000
180	170.600	0.000	16.000	49.500	2.900	0.000
220	165.688	1.017	21.400	76.100	4.154	0.000
240	156.529	1.092	23.400	79.800	3.958	1.454
300	151.290	1.118	27.806	105.262	4.179	2.625
360	151.300	1.700	31.800	144.000	5.200	3.300

Cuadro A. 12. Monitoreo realizado durante la primera corrida utilizando el fotocatalizador modificado con platino.

Área bajo la curva (pA min) (μ V min)						
Tiempo (min)	Dióxido de carbono (CO ₂)	Monóxido de carbono (CO)	Hidrógeno (H ₂)	Metano (CH ₄)	Oxígeno (O ₂)	Etano
6	147.014	0.000	102.083	1.900	2.171	0.000
11	138.545	0.000	187.094	4.500	4.430	0.000

Cuadro A. 13. Monitoreo realizado durante la segunda corrida utilizando el fotocatalizador modificado con platino.

Tiempo (min)	Área bajo la curva (pA min) (μ V min)					
	Dióxido de carbono (CO ₂)	Monóxido de carbono (CO)	Hidrógeno (H ₂)	Metano (CH ₄)	Oxígeno (O ₂)	Etano
6	147.400	0.000	92.307	0.000	2.700	0.000
8	138.158	0.000	129.800	2.900	3.400	0.000

B. RESULTADOS INTERMEDIOS

Cuadro B. 1. Micromoles producidos de las sustancias cuantificadas durante la utilización del catalizador sensibilizado con el trímero de cobre, corrida 1.

Tiempo (min)	Micromoles inyectados (μmol)		
	Monóxido de carbono (CO)	Hidrógeno (H_2)	Metano (CH_4)
30	0.0	111.2	1.1
60	0.0	209.1	1.9
120	0.0	612.6	5.7
180	0.0	996.3	10.8
240	0.0	1298.9	16.4
300	0.0	1697.7	24.1
360	0.0	1993.5	31.6

Cuadro B. 2. Micromoles producidos de las sustancias cuantificadas durante la utilización del catalizador sensibilizado con el trímero de cobre, corrida 2.

Tiempo (min)	Micromoles inyectados (μmol)		
	Monóxido de carbono (CO)	Hidrógeno (H_2)	Metano (CH_4)
10	0.0	42.1	0.5
80	0.0	288.8	2.8
120	0.0	611.9	6.9
220	0.0	1193.1	17.4
240	0.0	1312.9	18.3
300	0.0	1661.6	25.7
360	0.0	1919.4	32.5

Cuadro B. 3. Micromoles producidos de las sustancias cuantificadas durante la utilización del catalizador sensibilizado con el trímero de cobalto, corrida 1.

Tiempo (min)	Micromoles inyectados (μmol)		
	Monóxido de carbono (CO)	Hidrógeno (H_2)	Metano (CH_4)
0	0.0	0.0	0.0
60	0.0	229.3	4.7
120	0.0	528.1	14.6
180	0.0	827.0	28.6
240	0.0	1136.7	52.3
300	154.4	1404.0	77.4

Cuadro B. 4. Micromoles producidos de las sustancias cuantificadas durante la utilización del catalizador sensibilizado con el trímico de cobalto, corrida 2.

Tiempo (min)	Micromoles inyectados (μmol)		
	Monóxido de carbono (CO)	Hidrógeno (H_2)	Metano (CH_4)
80	0.0	0.0	0.0
120	0.0	83.8	6.4
180	0.0	124.5	11.0
220	0.0	173.6	17.3
240	101.1	232.2	26.6
300	108.5	253.9	27.9
360	111.1	301.7	36.8

Cuadro B. 5. Micromoles producidos de las sustancias cuantificadas durante la utilización del catalizador modificado con platino, corrida 1.

Tiempo (min)	Micromoles inyectados (μmol)		
	Monóxido de carbono (CO)	Hidrógeno (H_2)	Metano (CH_4)
6	0.0	1012.7	0.6
11	0.0	2030.0	1.6

Cuadro B. 6. Micromoles producidos de las sustancias cuantificadas durante la utilización del catalizador modificado con platino, corrida 2.

Tiempo (min)	Micromoles inyectados (μmol)		
	Monóxido de carbono (CO)	Hidrógeno (H_2)	Metano (CH_4)
6	0.0	930.0	0.0
8	0.0	1408.3	1.0

C. MUESTRA DE CÁLCULO

C.1. Cálculo de los micromoles de los diferentes compuestos cuantificados en la fase gas

Para los cálculos de cantidad de sustancia que se realizaron con el objeto de construir las diferentes curvas de calibración se utilizó la ley de gases ideales:

$$n = \frac{PV}{RT} \quad (C. 1)$$

$$n = \frac{0,8686 \text{ atm} \cdot 100 \mu\text{L}}{0,08206 \frac{\text{atm} \cdot \text{L}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot (273,15 + 22)\text{K}} = 3,57 \mu\text{mol}$$

La presión fue de 0.8686 atm durante las experimentaciones, la temperatura de 22 °C en el caso de la determinación de monóxido de carbono, el dato de volumen se encuentra en el Cuadro A.6, columna 1, fila 1. El resultado se muestra en el Cuadro A.6, columna 3, fila 1. Este cálculo fue el mismo en el proceso de edificación de las curvas de cuantificación.

C.2. Transformación de área bajo picos a micromoles utilizando las curvas de cuantificación.

Para la transformación de área a micromoles se utilizó la pendiente de cada curva de cuantificación construida dependiendo de la sustancia:

$$n = m \cdot A \quad (C. 2)$$

En el caso del hidrógeno

$$n = 0,0031 \cdot 183,729 = 0,570 \mu\text{mol}$$

El cálculo anterior utilizó la pendiente de la curva de cuantificación establecida para hidrógeno (ver Figura 5.16), el área bajo el pico característico a los 360 min utilizando el catalizador sensibilizado con el trímico de cobre, corrida 1, se puede observar en el Cuadro A.8, columna 4, fila 7. El resultado se puede observar en el Cuadro B.1, columna 3, fila 7. No obstante se transforma a micromoles en el reactor.

Para todas las cuantificaciones se realizó el mismo procedimiento, variando la pendiente dependiendo de la sustancia.

C.3. Cálculo del volumen disponible para gas en el reactor

Este volumen se dividió en 2:

$$V_T = V_R + V_B \quad (C. 3)$$

$$V_T = 350 \text{ mL} + 50 \text{ mL} = 400 \text{ mL}$$

El volumen disponible para gas fue comprendido por el volumen del reactor (fotoreactor más mangueras) y el volumen desplazado en la bureta, el cual solo fue significativo al trabajar con el catalizador modificado con platino donde se consumió todo el espacio disponible, caso que se muestra con anterioridad.

C.4. Cálculo de la producción total

La producción total se calculó de la siguiente manera:

$$Pr = \frac{n \cdot V_T}{V_I \cdot t_r \cdot m_{cat}} \quad (C. 4)$$

La producción total de metano utilizando el catalizador sensibilizado con el trímero de cobalto, en corrida 1, a los 300 min es:

$$Pr = \frac{0,022 \mu\text{mol} \cdot 350 \text{ mL}}{0,1 \text{ mL} \cdot 5 \text{ h} \cdot 0,8 \text{ g}} = 19,357 \frac{\mu\text{mol}}{\text{h g}}$$

En todas las experimentaciones se utilizó una masa de catalizador de 0,8 g y el volumen disponible para gas fue de 350 mL, la cantidad de micromoles se puede observar en el Cuadro B.3, columna 4, fila 6, el tiempo de reacción en el Cuadro B.4, columna 1, fila 6 y el resultado en el Cuadro 6.2, columna 5, fila 3. Todas las cuantificaciones de producción total se realizaron utilizando la ecuación anterior.