

UNIVERSIDAD DE COSTA RICA

Facultad de Ingeniería

Escuela de Ingeniería Química

**EVALUACIÓN DE TRES PEROVSKITAS DE BISMUTO COMO
FOTOCATALIZADORES EN LA FOTORREDUCCIÓN DEL DIÓXIDO DE
CARBONO EN FASE LÍQUIDA.**

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

Naomy Pessoa Chaves

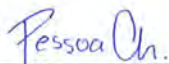
Ciudad Universitaria Rodrigo Facio

San José, Costa Rica

2022

**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



Naomy Pessoa Chaves

Aprobado por



Adolfo Ulate Brenes, Mag.

Presidente del Tribunal
Escuela de Ingeniería Química



Esteban Durán Herrera, Ph.D

Director del Proyecto de Graduación

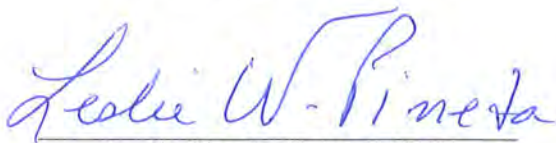
Escuela de Ingeniería Química



Adrián Serrano Mora, Ph.D.

Lector del Proyecto de Graduación

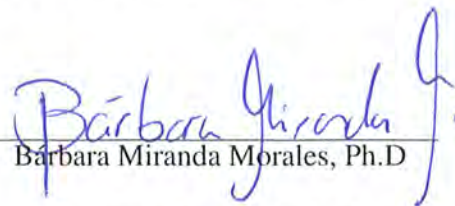
Escuela de Ingeniería Química



Leslie Pineda Cedeño, Ph.D

Lector del Proyecto de Graduación

Escuela de Química



Barbara Miranda Morales, Ph.D

Persona miembro invitada

Escuela de Ingeniería Química

DEDICATORIA

A mi mamá y a mi papá.

AGRADECIMIENTOS

Agradezco al Centro de Electroquímica y Energía Química (CELEQ) por abrirme sus puertas y permitirme utilizar sus instalaciones para el desarrollo del proyecto. De la misma manera, al Centro de Investigación en Estructuras Microscópicas (CIEMic) y la Escuela de Ingeniería Química, por todos los recursos brindados.

Agradezco profundamente a mi comité asesor, Esteban Durán, Leslie Pineda y Adrián Serrano, por todo el conocimiento y apoyo brindado que me permitió culminar este proyecto. Así como a Hannia López y José Andrés Santamaría, por siempre estar dispuestos a compartirme parte de su experiencia y aconsejarme en las etapas previas de la investigación.

A Bárbara Miranda, Marisol Ledezma, Jean Sanabria, María Elena Sibaja, Leonardo Quesada, Mario Molina, Pablo Izaguirre, Adolfo Ulate, muchas gracias por todos sus aportes a las distintas etapas del proyecto.

Quiero agradecerle a mis compañeros de carrera y amigos, por su acompañamiento estos años. Especialmente a Luis Carlos, Cristina, Mauricio, Carla y Adrián.

Finalmente, a todo el personal docente de la Escuela de Ingeniería Química, por su constante guía y enseñanza a lo largo de la carrera.

RESUMEN

El presente proyecto tuvo como objetivo principal el evaluar tres perovskitas de bismuto como fotocatalizadores en la fotorreducción del dióxido de carbono en fase líquida empleando un microreactor. Para ello se llevó a cabo el proceso de síntesis e inmovilización de las perovskitas, preparación del montaje experimental y sistema para la reacción en conjunto con la determinación del diseño experimental. También, se estudió la desactivación del fotocatalizador y se realizó caracterización de la perovskita empleada.

Mediante el método de coprecipitación y con la colaboración de los profesores Marisol Ledezma Gairaud, Ph.D y Leslie W. Pineda Cedeño, Ph.D, se sintetizaron las perovskitas de bismuto $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$, $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Cl}_9$ y $\text{Cs}_4\text{MnBi}_2\text{Cl}_{12}$. Estas fueron caracterizadas de forma inicial mediante un estudio XRD y de su solubilidad.

Para la realización del montaje experimental, se compararon alternativas en los métodos de deposición. Se llevaron a cabo pruebas blanco y corridas experimentales con el fin de confirmar la actividad fotocatalítica de las perovskitas. Durante dichas pruebas, las perovskitas $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Cl}_9$ y $\text{Cs}_4\text{MnBi}_2\text{Cl}_{12}$ no presentaron actividad fotocatalítica, por lo que se descartó su uso en la fotorreducción.

Se utilizó un diseño de Taguchi L9 para evaluar las variables de flujo volumétrico, concentración de NaOH, intensidad lumínica y método de deposición, para la perovskita $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$. Al emplear un flujo volumétrico de $42.5 \mu\text{L}/\text{min}$, $100 \text{ mW}/\text{cm}^2$ de irradiación lumínica y una concentración de NaOH de 0.15 M , se obtuvo el mayor rendimiento de CO, cuyo valor fue de $1454.05 \mu\text{mol}/\text{h}\cdot\text{g}_{\text{cat}}$.

Mediante el análisis TGA/DSC, en conjunto con un estudio del punto de fusión para la perovskita $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$, se comprobó su estabilidad térmica. También, se estudiaron las vibraciones asociadas a los enlaces, mediante un espectro IR. Un estudio EDX de la perovskita en polvo permitió determinar el porcentaje másico de los compuestos presentes.

Finalmente, se realizó un estudio de la desactivación de la perovskita en las condiciones donde se presentó un mayor rendimiento, obteniéndose que después de 150 min de iniciada la reacción, no se contó con generación de CO.

Se recomienda realizar un análisis mediante cromatógrafo líquido de alta resolución (HPLC) de los compuestos presentes en la fase acuosa del producto para determinar si se presentan otros compuestos que no fueron detectados mediante cromatografía de gases.

Índice

	<i>Página</i>
TRIBUNAL EXAMINADOR	I
DEDICATORIA	III
AGRADECIMIENTOS	V
RESUMEN	VII
ÍNDICE DE CUADROS	XIII
ÍNDICE DE FIGURAS	XIV
1 INTRODUCCIÓN	1
2 MARCO TEÓRICO	3
2.1 Dióxido de carbono	3
2.1.1 Situación actual con el CO ₂	4
2.2 Reacciones fotocatalíticas	5
2.3 Fotocatálisis del CO ₂	6
2.4 Fotocatalizadores	8
2.5 Catalizadores perovskitas	10
2.5.1 Síntesis de las perovskitas	11
2.6 Inmovilización de las perovskitas	13
2.6.1 Solución de la perovskita	14
2.6.2 Deposición por spin coating	14
2.6.3 Deposición por drop casting	15
2.6.4 Deposición por dip coating	16
2.6.5 Deposición por spray coating	17
2.6.6 Adición con compuestos sensibilizantes	17
2.6.7 Inmovilización con compuestos aglutinantes	18
2.7 Técnicas de caracterización de los fotocatalizadores	18

2.7.1	Difracción de rayos X	18
2.7.2	Microscopía de barrido electrónico	19
2.7.3	Espectroscopía infrarroja	19
2.7.4	Análisis termogravimétrico y calorimetría diferencial de barrido	20
2.8	Desactivación de los catalizadores perovskita	21
2.8.1	Envejecimiento	21
2.8.2	Ensuciamiento	22
2.8.3	Envenenamiento	22
2.8.4	Fotocorrosión	23
2.9	Fotoreactores	23
2.10	Investigaciones en la fotorreducción del CO ₂ utilizando perovskitas	26
3	METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	29
3.1	Síntesis de perovskitas	29
3.2	Inmovilización de las perovskitas	30
3.2.1	Preparación del sustrato	30
3.2.2	Disolución de las perovskitas	32
3.2.3	Deposición por drop casting	33
3.2.4	Deposición de TiO ₂	35
3.2.5	Adición de binder	35
3.3	Montaje experimental	36
3.3.1	Microreactor	36
3.3.2	Sistema de bombeo	39
3.3.3	Fuente de irradiación	39
3.4	Reacción de fotorreducción	40
3.5	Desactivación del fotocatalizador	43
3.6	Diseño experimental para la evaluación de las perovskitas como fotocatalizadores	43
3.7	Cromatografía de gases	46
3.8	Caracterización de las perovskitas	48
3.8.1	Difracción de rayos X (XRD)	48

	XI
3.8.2	Punto de fusión 49
3.8.3	Análisis termogravimétrico y calorimetría diferencial de barrido . 50
3.8.4	Espectro Infrarrojo 51
3.8.5	Microscopía de barrido electrónico 51
4	ANÁLISIS DE RESULTADOS 55
4.1	Síntesis de las perovskitas 55
4.2	Sistema de reacción para la fotorreducción del CO ₂ 61
4.3	Efecto de las condiciones en la reacción de fotorreducción 72
4.4	Caracterización de la perovskita Cs ₃ Bi ₂ I ₉ 85
4.5	Desactivación de la perovskita Cs ₃ Bi ₂ I ₉ 93
5	CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES 97
5.1	Conclusiones 97
5.2	Recomendaciones 98
NOMENCLATURA	101
BIBLIOGRAFÍA	103
APÉNDICES	115
A	DATOS EXPERIMENTALES 115
B	DATOS INTERMEDIOS 119
C	MUESTRA DE CÁLCULO 122
C.1	Cálculo de la masa de perovskita para cada disolución 122
C.2	Cálculo de la masa máxima de perovskita depositada 122
C.3	Cálculo de la masa de perovskita depositada en cada sustrato . . . 123
C.4	Masa de la perovskita lavada del sustrato 124
C.5	Masa de la perovskita impregnada en el sustrato 124
C.6	Porcentaje de perovskita impregnado en el sustrato 125
C.7	Porcentaje de perovskita lavado del sustrato 125
C.8	Cálculo de la masa de CO inyectada al cromatógrafo para la rea- lización de la curva de calibración 126

C.9	Cálculo de la concentración másica enriquecida de CO inyectado al cromatógrafo para las corridas experimentales	126
C.10	Cálculo de la masa obtenida de CO para las corridas experimentales	127
C.11	Cálculo de la concentración másica de CO para las corridas experimentales	127
C.12	Cálculo de la concentración equivalente de CO obtenido en las corridas experimentales	128
C.13	Cálculo del rendimiento de CO para las corridas experimentales .	128
C.14	Análisis de Taguchi	129
C.15	Análisis ANOVA	129
C.16	Análisis Tukey	129

ANEXOS**131**

Índice de cuadros

Cuadro 3.1	Especificación de los posibles niveles a evaluar para cada variable considerada en la reacción de fotorreducción	45
Cuadro 3.2	Condiciones del método cromatográfico	46
Cuadro 3.3	Condiciones del método de análisis XRD	49
Cuadro 4.1	Concentración máxima de las soluciones para cada una de las perovskitas en DMSO.	60
Cuadro 4.2	Diferencia de la masa de perovskita depositada con respecto a la masa máxima que se puede depositar para las variaciones del método de drop casting.	62
Cuadro 4.3	Promedio del porcentaje de masa de perovskita lavada del sustrato para cada uno de los métodos de inmovilización a partir de la utilización de una y dos deposiciones empleando un secado en horno de vacío.	63
Cuadro 4.4	Especificación de los niveles para cada variable considerada en la reacción de fotorreducción y el rendimiento de CO obtenido	73
Cuadro 4.5	Análisis de la varianza del diseño estadístico para el estudio del rendimiento del CO obtenido mediante la fotorreducción del CO ₂	74
Cuadro 4.6	Especificación de los niveles evaluados para cada variable considerada en la reacción de fotorreducción para la corrida de validación.	80
Cuadro 4.7	Comparación del rendimiento de producción de CO reportado para la perovskita Cs ₃ Bi ₂ I ₉ en otros estudios con respecto al rendimiento obtenido en el presente estudio.	81
Cuadro A.1	Masas molares de cada una de las perovskitas de bismuto utilizadas.	115
Cuadro A.2	Masas agregada de perovskita para la realización de la solución en DMSO.	115
Cuadro A.3	Valores de pH medidos para las soluciones de NaOH empleadas con respecto al tiempo de burbujeo de CO ₂	115
Cuadro A.4	Área de pico para el CO y CO ₂ obtenidos mediante cromatografía de gases para los blancos experimentales.	115

Cuadro A.5 Volumen de líquido recolectado en los viales para las corridas blanco.	116
Cuadro A.6 Área de pico de los compuestos presentes en el gas patrón obtenidos mediante cromatografía de gases durante las corridas de calibración.	116
Cuadro A.7 Masa de perovskita depositada en los sustratos mediante el método de drop casting empleando una y dos deposiciones	116
Cuadro A.8 Resultados obtenidos en el cromatograma para las corridas experimentales del diseño Taguchi L9.	117
Cuadro A.9 Resultados obtenidos en el cromatograma para la réplica experimental del diseño Taguchi L9	117
Cuadro A.10 Valores área de pico obtenidos para la inyección de 20 μ L de CO inyectado para el enriquecimiento de la corrida experimental	118
Cuadro A.11 Valores área de pico obtenidos para la inyección de 20 μ L de CO inyectado para el enriquecimiento de la réplica	118
Cuadro A.12 Resultados obtenidos en el cromatograma para la corrida de desactivación de la perovskita	118
Cuadro A.13 Valores área de pico obtenidos para la inyección de 20 μ L de CO inyectado para la corrida de desactivación de la perovskita	119
Cuadro B.14 Masa máxima de perovskita depositada mediante drop casting . .	119
Cuadro B.15 Masa de perovskita depositada en los sustratos mediante el método de drop casting empleando una y dos deposiciones	119
Cuadro B.16 Resultados obtenidos para la corrida experimental del diseño Taguchi L9	120
Cuadro B.17 Resultados obtenidos para la réplica experimental del diseño Taguchi L9	121
Cuadro B.18 Resultados obtenidos para la desactivación de la perovskita . . .	121
Cuadro B.19 Resultados obtenidos de área pico y masa de CO para la corrida experimental y la réplica	121
Cuadro B.20 Resultados obtenidos de área pico y masa de CO para la corrida de desactivación de la perovskita	122

Índice de figuras

Figura 2.1	Ilustración de la excitación del fotón y la transferencia del electrón en el proceso de fotorreducción del CO ₂	7
Figura 2.2	Distintas simetrías de las estructuras cristalinas de las perovskitas para un sistema a) cúbico, b) tetragonal, c) ortorrómbico	11
Figura 2.3	Diagrama esquemático de la relación entre la velocidad de nucleación y el tamaño del cristal obtenido	13
Figura 2.4	Diagrama esquemático del proceso de deposición mediante spin coating a) limpiado del sustrato, b) adición de la solución precursora al sustrato, c) tiempo de espera, d) rotación.	15
Figura 2.5	Diagrama esquemático del proceso de deposición mediante drop casting a) goteo de la solución sobre el sustrato, b) evaporación del solvente, c) formación de la película sobre el sustrato.	16
Figura 2.6	Distintas configuraciones de los microreactores según la distribución de flujo para un sistema a) capilar, b) canal, c) canales múltiples, d) planar.	25
Figura 3.1	Cortadora de vidrio empleada para la preparación de los sustratos.	30
Figura 3.2	Partículas de carburo de silicio empleado para el aumento de la rugosidad de la superficie del sustrato	31
Figura 3.3	Superficie del sustrato de vidrio antes y después de ser lijada con carburo de silicio	31
Figura 3.4	Proceso de limpieza de los sustratos de vidrio en el equipo para baño ultrasónico Branson 5510.	32
Figura 3.5	Sistema empleado con la plantilla de calentamiento para la deposición mediante drop casting.	34
Figura 3.6	Sistema de drop casting mediante la utilización del horno de vacío Thermo Fisher Scientific. a. Horno de vacío empleado, b. Placa de Petri con la solución de perovskita depositada en los sustratos de vidrio.	34

Figura 3.7	Sistema empleado para la rampa de temperatura conformado por: a) Controlador y plantilla de calentamiento, b. Interior de la plantilla de calentamiento.	35
Figura 3.8	Impresora 3D Formbot T-Rex 2+ empleada.	37
Figura 3.9	Tapas de HIPS impresas y lijadas.	37
Figura 3.10	Absorción del flujo en la tapa superior del microreactor debido a la presencia de una fuga.	38
Figura 3.11	Patrón de flujo en el microreactor.	39
Figura 3.12	Sistema utilizado para la irradiación.	40
Figura 3.13	Sistema empleado para el burbujeo de CO ₂ al NaOH.	41
Figura 3.14	Montaje experimental para la reducción fotocatalítica.	42
Figura 3.15	Cromatograma de los compuestos presentes en el gas patrón obtenidos para el análisis mediante el método cromatográfico determinado	47
Figura 3.16	Equipo Brüker D8 Eco Advance empleado para el análisis XRD de las perovskitas.	48
Figura 3.17	Equipo Melt Temp utilizado para el análisis del punto de fusión de las perovskitas.	49
Figura 3.18	Sistema para la realización del análisis TGA y DSC. a. Equipo Discovery SDT 650, b. Portamuestras con la cápsula con perovskita y la cápsula vacía	50
Figura 3.19	Sistema para la obtención del espectro infrarrojo. a. Equipo Discovery Nicolet 6700, b. Barra de compresión con la muestra de perovskita en el cristal.	51
Figura 3.20	Equipo Hitachi SB700N utilizado para el análisis SEM/EDX de la perovskita.	52
Figura 3.21	Sistema para la realización del análisis EDX. a. Perovskita depositada y en polvo en el portamuestras, b. Portamuestras dentro de la cámara del equipo.	52
Figura 3.22	Equipo Quorum EMS150RS.	53

Figura 3.23 Muestras la realización del análisis SEM. a. Portamuestras con la perovskita recubierta, b. Portamuestras dentro de la cámara del equipo. c. Portamuestras con el sustrato empleado para el análisis de corte transversal.	54
Figura 4.1 Polvo de las perovskitas a. $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$, b. $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Cl}_9$ y c. $\text{Cs}_4\text{MnBi}_2\text{Cl}_{12}$.	55
Figura 4.2 Difractograma obtenido para el polvo de la perovskita $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$.	56
Figura 4.3 Difractograma obtenido para el polvo de la perovskita $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Cl}_9$.	57
Figura 4.4 Difractograma obtenido para el polvo de la perovskita $\text{Cs}_4\text{MnBi}_2\text{Cl}_{12}$.	58
Figura 4.5 Solución de la perovskita $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ en a. DMSO en condiciones atmosféricas, b. DMSO anhidro, c. Mezcla volumétrica 50:50 de etanol y DMSO.	59
Figura 4.6 Soluciones de las perovskitas $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$, $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Cl}_9$ y $\text{Cs}_4\text{MnBi}_2\text{Cl}_{12}$, respectivamente, en: a. DMSO, b. DMSO anhidro.	60
Figura 4.7 Comparación de las deposiciones de la perovskita $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ en el sustrato de vidrio al utilizar a. plantilla de calentamiento, b. horno de vacío.	63
Figura 4.8 Comparación de las señales obtenidas en el cromatograma para el blanco con la presencia de CO_2 y sin la presencia de CO_2	65
Figura 4.9 Señales obtenidas en el análisis cromatográfico para las pruebas preliminares de la perovskita $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$	67
Figura 4.10 Perovskitas $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Cl}_9$ y $\text{Cs}_4\text{MnBi}_2\text{Cl}_{12}$, respectivamente, después de a. encontrarse en un medio de NaOH con CO_2 burbujeado sin presencia de irradiación lumínica. b. NaOH con CO_2 burbujeado e irradiación lumínica de 100 mW/cm^2 durante 30 min. c. mantenerse en un medio seco y sin presencia de irradiación lumínica durante 7 días.	68
Figura 4.11 Difractograma obtenido para el polvo de la perovskita $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Cl}_9$ irradiada durante 1 h.	70
Figura 4.12 Difractograma obtenido para el polvo de la perovskita $\text{Cs}_4\text{MnBi}_2\text{Cl}_{12}$ irradiada durante 1 h.	70
Figura 4.13 Difractograma obtenido para el polvo de las perovskitas $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Cl}_9$ y $\text{Cs}_4\text{MnBi}_2\text{Cl}_{12}$ irradiadas.	72

Figura 4.14 Media del rendimiento del CO obtenido durante la fotorreducción con respecto a: a. Intensidad lumínica, b. Flujo volumétrico alimentado, c. Concentración del NaOH, d. Método de deposición del fotocatalizador.	75
Figura 4.15 Gráficos de intervalos de confianza de 95 % de Tukey con respecto al rendimiento del CO para: a. Intensidad lumínica, b. Flujo volumétrico, c. Concentración de NaOH, d. Método de deposición.	78
Figura 4.16 Comparación de las señales obtenidas en el cromatograma para el blanco realizado con las señales obtenidas para la corrida que presentó un mayor rendimiento de CO.	80
Figura 4.17 Comparación del rendimiento de producción de CO reportado para la perovskita $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ con respecto a los valores obtenidos en el estudio de Santamaría-Cordero (2019) para: a. Intensidad lumínica, b. Flujo volumétrico.	83
Figura 4.18 Gráficas de los residuos del análisis para: a. Probabilidad normal, b. Histograma de residuos, c. Residuos vs. ajustes, d. Residuos vs. orden.	84
Figura 4.19 Coloración presentada por la perovskita $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ durante el análisis del punto de fusión a: a. Temperatura ambiente, b. 160 °C.	85
Figura 4.20 Termograma TGA para la perovskita $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$	86
Figura 4.21 Termograma DSC para la perovskita $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$	87
Figura 4.22 Espectro IR para la perovskita $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$	88
Figura 4.23 Resultados del análisis EDX para la perovskita $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$: a. en polvo, b. depositada.	89
Figura 4.24 Imagen SEM de la estructura de la perovskita $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ a: a. 65 mil aumentos, b. 350 mil aumentos, c. 450 mil aumentos.	91
Figura 4.25 Imagen SEM de corte transversal para la perovskita $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ depositada sobre una película de TiO_2	92
Figura 4.26 Gráfica con respecto al tiempo de reacción para el rendimiento de CO	93
Figura 4.27 Cambio en la capa de la perovskita $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ depositada sobre una capa de TiO_2 durante la fotorreducción después de: a. 0 min de reacción, b. 50 min de reacción, c. 100 min de reacción, d. 150 min de reacción.	94

Figura 4.28 Difractograma obtenido para el polvo de la perovskita $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ sometida a las condiciones de reacción.	95
Figura 7.1 Curva de calibración para la concentración de CO con respecto al área de los picos medidos mediante GC-TCD	120
Figura 7.2 Curva de calibración para la concentración de CO_2 con respecto al área de los picos medidos mediante GC-TCD	120
Figura 8.1 Imagen SEM de muestra de la perovskita $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ en polvo para el análisis EDX	131
Figura 8.2 Imagen SEM de muestra de la perovskita $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ depositada para el análisis EDX	131

1. INTRODUCCIÓN

El incremento en la población a nivel mundial ha generado una creciente demanda de distintos productos y servicios, causando un mayor consumo de fuentes de energía capaces de mantener una producción industrial continua. Dicha situación ha desencadenado una emisión excesiva de compuestos como el dióxido de carbono, que consiste en uno de los gases más influyentes en el efecto invernadero y en el incremento del calentamiento global. Este compuesto es generado a partir de cualquier proceso que incluya una combustión de compuestos con una presencia de carbono. Es por esto, que se libera de forma considerable en los procesos de combustión requeridos para el transporte y procesos industriales para la producción. Razón por la cual, solamente en el año 2017, se reportó una emisión de 36.8 Gt de este compuesto a la atmósfera, valor que no ha variado mucho en los últimos años (Kanjilal *et al.*, 2020).

Es importante destacar que el mayor aporte a la matriz energética a nivel mundial, es producto de la combustión de los combustibles fósiles, por lo que se presenta una gran dificultad en la reducción del consumo de estos. Por este motivo, se están desarrollando una gran cantidad de investigaciones y tecnologías para la obtención de nuevas fuentes de energía que presenten un menor impacto ambiental y permitan continuar con el ritmo de producción requerido para abastecer las distintas necesidades (Nord y Bolland, 2020).

La búsqueda de nuevos combustibles ha generado que destaque el CO₂ no solamente como un compuesto contaminante sino también como un compuesto rico en carbono que puede ser aprovechado para la generación de energía mediante diversos métodos que permiten su conversión a compuestos como el CO, CH₃OH y CH₄, que pueden ser utilizados como combustibles (Nord y Bolland, 2020).

Entre los estudios realizados, se menciona la fotorreducción del CO₂, que se ha considerado como un método capaz de brindar un gran aporte en la lucha contra el cambio climático al ser una forma de aprovechar este compuesto para la generación de energía. Dicho proceso, a pesar de que es ampliamente estudiado para distintos medios de reacción y catalizadores, aún no presenta un porcentaje adecuado de conversión del CO₂, por lo que diferentes instituciones aportan en la investigación de cómo mejorar este porcentaje a partir de variaciones en la fuente y cantidad de la luz suministrada, los tipos de catalizado-

res, configuraciones del reactor y condiciones de operación bajo las que se da la reacción (Si *et al.*, 2019).

Para el estudio de las condiciones de reacción al emplear distintos tipos de materiales catalizadores, comúnmente se utilizan sistemas de reacción compuestos por microreactores. Esto debido a que, en comparación con los reactores tradicionales, los microreactores presentan menores requerimientos, al permitir un estudio del comportamiento de la reacción con un consumo menor de reactivos puesto que las áreas efectivas y los flujos alimentados son inferiores.

A nivel nacional, centros de investigación como el Centro de Electroquímica y Energía Química (CELEQ), han implementado dentro de sus investigaciones la fotorreducción del CO₂. En el caso del CELEQ, se presentó el proyecto de la producción de combustibles solares a partir de la utilización de perovskitas como catalizadores. Proyecto en el cual la Escuela de Ingeniería Química ha aportado a partir de diversos estudios que analizan la cinética de reacción, diseño del reactor y estudios de la transferencia de masa en el proceso.

Entre los estudios realizados por este centro de investigación, se destaca el análisis desarrollado por Santamaría-Cordero (2019) para el proceso de reacción mediante la utilización de un microreactor y el CO₂ en fase líquida, empleando específicamente la perovskita Cs₃Bi₂I₉. También se desarrolló por parte de López-Mena (2020), la investigación de distintos métodos de inmovilización de las perovskitas Cs₃Bi₂Cl₉, Cs₃Bi₂I₉, Cs₄MnBi₂Cl₁₂ para su evaluación como fotocatalizadores. Dando paso a la realización del presente estudio donde se plantea la evaluación de dichas perovskitas como catalizadores en la fotorreducción empleando el sistema de microreactor y CO₂ en fase acuosa.

2. MARCO TEÓRICO

Debido a que el CO_2 corresponde a un compuesto cuya presencia en la atmósfera ha incrementado, y también al ser un compuesto rico en carbono, se han llevado a cabo distintos estudios de métodos que permitan su utilización para la generación de otros compuestos aprovechables (Nord y Bolland, 2020).

La fotorreducción del CO_2 se ha considerado como uno de los métodos que permite aprovechar este compuesto para la generación de energía, puesto que a partir de un proceso fotocatalítico, se puede lograr la producción de compuestos como el CO , CH_3OH y CH_4 . Dicho proceso, sigue siendo estudiado empleando distintos fotocatalizadores y las condiciones bajo las que se lleva a cabo la reacción, esto debido a que variables como la fuente y cantidad de irradiación lumínica suministrada, los tipos de catalizadores, configuraciones del reactor empleado y condiciones de operación bajo las que se da la reacción, tienen gran influencia en la interacción de los compuestos y el rendimiento del CO_2 (Si *et al.*, 2019).

2.1. Dióxido de carbono

El dióxido de carbono corresponde a un compuesto que se encuentra en gran abundancia en la atmósfera debido a su rápida generación a partir de los procesos de combustión utilizados para la generación de energía y en los distintos medios de transporte. También, se libera de los hogares y establecimientos a partir de la producción de desechos. De la misma manera, este es liberado a partir de procesos naturales tales como la descomposición de la materia orgánica y la respiración (Kanjilal *et al.*, 2020).

La molécula de dióxido de carbono, en condiciones estándar de presión y temperatura, puede ser encontrada como un gas incoloro e inoloro. Este compuesto cuenta con enlaces dobles entre el carbono y el oxígeno, lo que permite que sea considerado muy estable termodinámicamente. Es por esto, que se requiere la aplicación de una gran cantidad de energía para lograr un rompimiento de los enlaces presentes en su estructura y dar paso a la formación de nuevos enlaces y compuestos (Kanjilal *et al.*, 2020).

Puesto que el CO_2 corresponde a uno de los compuestos más abundantes en la atmósfera, con el paso de los años, se ha buscado la forma de incrementar su aprovechamiento

en áreas electroquímicas, térmicas, fotocatalíticas y bioquímicas. Algunos de los enfoques recientes corresponden al área de síntesis de compuestos químicos, mejora de hidrocarburos y procesos de polimerización (Saravanan *et al.*, 2021).

A pesar de los estudios para su aprovechamiento en los distintos enfoques, el CO₂, al ser un gas cuya energía libre de Gibbs es baja, requiere de mayores valores de energía para reaccionar e interactuar con otros compuestos. Lo que representa una limitante considerable para su uso puesto que los distintos tratamientos presentan costos elevados debido a los altos requerimientos energéticos (Saravanan *et al.*, 2021).

Con el fin de lograr una efectiva conversión del compuesto, se han realizado diversas investigaciones de sistemas de reacción que permitan su reducción. Algunos de los métodos para aumentar la energía del sistema y poder transformar el CO₂ corresponden a los distintos métodos químicos, fotocatalíticos, electroquímicos, biológicos, inorgánicos y por el reformado de vapor. Todos estos procesos se encuentran en un estudio constante mediante la implementación de distintos compuestos y sistemas con el fin de lograr mejores porcentajes de conversión del CO₂ (Si *et al.*, 2019).

2.1.1. Situación actual con el CO₂

Los gases de efecto invernadero corresponden a los distintos compuestos que retienen las altas temperaturas en la atmósfera, impidiendo la salida del calor al espacio y distribuyéndolo en distintas direcciones. Este fenómeno de radiación térmica es de gran importancia, puesto que permite que el planeta mantenga una temperatura adecuada para la vida en él (Yoro y Daramola, 2020).

Se ha determinado que los principales gases contribuyentes al efecto invernadero corresponden al CO₂, CH₄, N₂O y SO₂. La presencia de un exceso de estos compuestos en la atmósfera, produce un incremento descontrolado de la temperatura en el planeta, dando paso al calentamiento global. Las crecientes temperaturas a nivel mundial, presentan efectos negativos para la flora y fauna del planeta, así como aumentos en el nivel del mar. Situaciones que conllevan a desastres naturales (Yoro y Daramola, 2020).

A partir de la revolución industrial, el aumento de la concentración del CO₂ en la atmósfera ha seguido tendencias casi exponenciales, presentando una concentración aproximada de 415 ppm durante los años 2019 y 2020. Pero, debido al crecimiento industrial

y las actividades humanas, distintos estudios han proyectado que para el año 2100 se tendrán concentraciones del compuesto cercanas a los 1000 ppm. Dichos valores, son alarmantes puesto que representan un riesgo grave para la vida en la Tierra durante los próximos años (Retallack y Conde, 2020).

Debido al incremento desmedido de los gases de efecto invernadero a nivel global, se han presentado aumentos considerables en la temperatura terrestre. Las investigaciones, han demostrado que en los últimos 50 años, la temperatura promedio del planeta ha aumentado $0.13\text{ }^{\circ}\text{C}$ por década. Sin embargo, si no se da una reducción considerable del CO_2 emitido a la atmósfera, los incrementos pueden ser cercanos a $0.20\text{ }^{\circ}\text{C}$, lo que tendría graves repercusiones (Yoro y Daramola, 2020).

Es por esto que en el Acuerdo de París del año 2015, distintos países establecieron las acciones de mitigación más significativas que permitirían una reducción en las emisiones de CO_2 con el fin de mantener el incremento de la temperatura inferior a $2\text{ }^{\circ}\text{C}$. Aumento que permitiría niveles de aridez más controlables y menos destructivos para la vegetación del planeta (Takeshima *et al.*, 2020).

Con el fin de mantener las emisiones en un mínimo, empresas e instituciones internacionales, buscan no solamente la forma de disminuir la liberación del compuesto sino también la forma más eficiente de aprovechar el CO_2 puesto que también se considera una de las fuentes más abundantes y económicas de carbono presentes en el planeta (Nguyen y Wu, 2018).

2.2. Reacciones fotocatalíticas

La fotocatalisis corresponde a un tipo de reacción química que se da a partir de la absorción de energía lumínica con el fin de generar un cambio positivo en la energía libre de Gibbs. En dicho proceso, el catalizador o el sustrato es el encargado de la absorción de la energía. Usualmente, las reacciones fotocatalíticas presentan muy bajos o nulos porcentajes de conversión si no se utiliza una fuente de luminosidad adecuada en conjunto con un agente catalizador (Yang y Wang, 2018).

La velocidad de las reacciones fotocatalíticas se ve directamente afectada por el comportamiento presentado por el fotocatalizador empleado al encontrarse en presencia de una fuente lumínica de variada intensidad. Causando que esta reacción se vea limitada

por la capacidad del catalizador para generar radicales libres. Dependiendo del intercambio electrónico que se lleva a cabo por las especies involucradas, se puede presentar un proceso de oxidación o de reducción de la especie química reactiva (Peter *et al.*, 2016).

En el proceso fotocatalítico, se requiere de la generación de una ausencia del electrón, es decir, la formación de un hueco en la banda de valencia. Para esto, se necesita de un movimiento de un electrón ubicado en la banda de valencia hacia la banda conductora. Para que ese cambio sea posible, se debe inducir a un fotón una cantidad de energía igual o superior que la energía de salto mínima, lo que se conoce como la energía de banda prohibida (Schneider *et al.*, 2016).

La reacción de fotocatalisis puede ser homogénea o heterogénea dependiendo de las fases en las que se encuentren el catalizador y los reactivos empleados. En el caso de la reacción homogénea, se presenta una misma fase tanto para los catalizadores como para los reactivos. Mientras que, la fotocatalisis es heterogénea cuando el catalizador se encuentra en una fase distinta que la presentada por los reactivos (Schneider *et al.*, 2016).

En el caso de las fotocatalisis heterogénea, se da la irradiación de un fotocatalizador semiconductor. Esto debido a que los distintos materiales semiconductores presentan estrechas bandas prohibidas entre la banda de valencia y la conductora, lo que permite que la reacción ocurra en la superficie del sustrato al darse el contacto de los componentes de la solución (Serpone, 2000).

2.3. Fotocatálisis del CO₂

Durante el desarrollo de la reacción fotocatalítica aplicada al CO₂, se presenta un proceso de reducción debido a que este gana un electrón mediante la intervención por parte del catalizador empleado. El fotocatalizador libera un electrón debido a la excitación generada por la irradiación solar recibida, que debe proveer una cantidad de energía suficiente como para que este pueda liberarse de la banda energética. Dicho proceso de liberación del electrón se puede ejemplificar en la Figura 2.1 (Huang *et al.*, 2016)

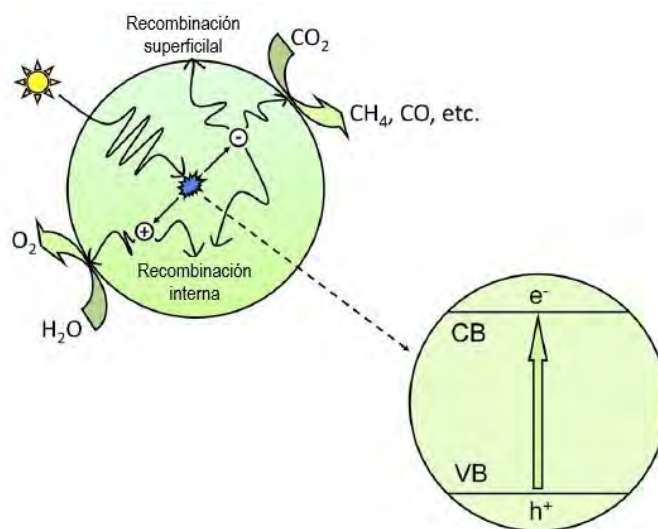
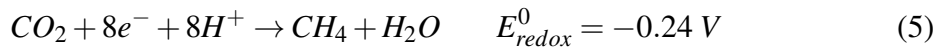
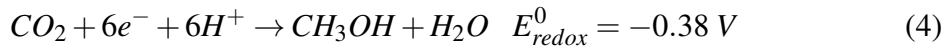
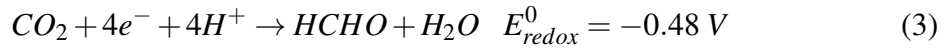


Figura 2.1. Ilustración de la excitación del fotón y la transferencia del electrón en el proceso de fotorreducción del CO_2 .

Fuente: Adaptado de Huang et al. (2016)

En esta reacción influyen de forma directa la molécula de CO_2 , el catalizador empleado y la radiación solar empleada en el sistema. Debido a que la energía recibida por el sistema juega un papel importante, esta reacción se ve afectada por diferentes factores como la fase en la que se encuentran los reactivos, la fase del catalizador y también el medio donde se desarrolla la reacción. Esto debido a que son los aspectos que determinan la forma y la cantidad en la que la energía se podrá aprovechar (Kanjilal *et al.*, 2020).

Con la fotorreducción del CO_2 se busca dar paso a la formación de compuestos que se generan de forma secundaria en un proceso de reacción usual. Es por esto, que debe emplearse un catalizador que permita una mejora en la selectividad de la reacción. Los productos de ácido fórmico, formaldehído, agua, monóxido de carbono, metanol y metano, se formarán dependiendo de las condiciones de reacción y según su potencial de reducción. Algunos de los compuestos como el ácido fórmico tienden a formarse en medios con un pH igual o menor a 7, mientras que los demás compuestos presentan una mayor formación en medios alcalinos. Las reacciones y sus potenciales se muestran en las Ecuaciones 1, 2, 3, 4 y 5. Para estas reacciones, se espera que los compuestos que presentan un menor requerimiento energético, sean los más abundantes en los productos de reacción (Schneider *et al.*, 2016).



El proceso de fotorreducción del CO_2 puede darse de diferentes maneras, pero al emplear una fase acuosa del CO_2 se destaca la alimentación de agua en vapor y la alimentación de agua líquida. Mientras que, el CO_2 puede alimentarse burbujeadado en medio alcalino o saturado en agua desionizada (Cheng *et al.*, 2017).

Diversos estudios, han recomendado la utilización de una alimentación líquida de agua en conjunto con medios alcalinos en la reacción, esto debido a que la presencia del ion OH facilita la formación de agujeros en la banda de valencia. Es por esto, que usualmente se emplea un burbujeo de CO_2 en una solución de NaOH (Tu *et al.*, 2014).

Otro de los factores influyentes en esta reacción corresponde a una correcta interacción entre la superficie del catalizador y el electrón que es separado, por lo que debe presentarse una unión superficial entre un electrón y un aceptor de electrones. Pero, dependiendo del sistema empleado, el electrón puede encontrarse con una partícula cargada positivamente que conlleva a una recombinación no deseada. Es por esto, que se debe escoger un catalizador que limite este proceso (Habisreutinger *et al.*, 2013).

2.4. Fotocatalizadores

En algunas reacciones, para obtener una mayor eficiencia o una reducción en el tiempo de reacción, es necesario implementar un material catalizador que permita afectar la ciné-

tica de la reacción con el fin de disminuir la energía mínima requerida para la generación de productos (Fogler, 2001)

Los fotocatalizadores corresponden a catalizadores que, a partir de la absorción de la energía solar o lumínica, obtienen la energía química necesaria para lograr acelerar la velocidad de una reacción de oxidación o de reducción (Rodríguez *et al.*, 2005).

Para la selección de un catalizador que permita el proceso de fotorreducción, debe considerarse que se requiere un alcance de energía mínima requerida para lograr que los electrones presentes en la banda de valencia pasen a la banda conductora, permitiendo la producción de pares de electrón y huecos necesarios para la reacción. Además, de que este permita una separación de los pares generados tal que tenga una participación en el proceso de oxidación o reducción que se lleva a cabo. También, se necesita la banda de conducción presente un potencial más negativo que el potencial de reducción del CO_2 (Huang *et al.*, 2016).

El valor de la banda de valencia de los compuestos empleados como fotocatalizadores, además de ser un valor positivo, se recomienda que dicho valor sea inferior a 4.1 eV con el fin de lograr una mayor absorción de energía lumínica, al encontrarse en el intervalo de UV visible (Rodríguez *et al.*, 2005).

Como parte del estudio de la reacción de fotorreducción, se han empleado distintos tipos de catalizadores con el fin de obtener un alto porcentaje de conversión en condiciones sencillas de lograr. Algunos de los fotocatalizadores estudiados corresponden principalmente a óxidos metálicos, dióxidos de titanio y compuestos de plomo (Li *et al.*, 2014).

Entre los distintos compuestos catalíticos, los más utilizados corresponden a distintos óxidos metálicos como el TiO_2 , puesto que este permite un valor energético alto para la reacción, pero solamente al verse sometido a los rayos UV. También, se destacan catalizadores como ZnO y NiO y las perovskitas, que presentan altas eficiencias en procesos que involucran la utilización de luz solar (Schneider *et al.*, 2016).

Además de la variación en los tipos de catalizadores utilizados, se han empleado distintos metales como co-catalizadores que permiten una mejoría en la selectividad presentada por la reacción. Como lo es la plata, que corresponde a uno de los más estudiados puesto que permite que los productos secundarios en condiciones estándar de reacción, se generen en una mayor cantidad. A pesar de esto, se ha logrado observar que los co-

catalizadores disminuyen el porcentaje de conversión de CO₂, por lo que su uso no ha sido del todo favorable (Fresno *et al.*, 2020).

2.5. Catalizadores perovskitas

Las perovskitas corresponden a un grupo de minerales que fueron descubiertos en los Montes Urales. Presentan una estructura cristalina característica que les permite una flexibilidad química y estructural en conjunto con una amplia variedad de propiedades químicas y físicas que permiten su desempeño en diversas áreas (Attfield *et al.*, 2015).

El mineral perovskita presenta al fórmula CaTiO₃, este da paso a una familia de compuestos cristalinos cuyos óxidos generalmente son de forma ABX₃, donde “A” representa a cationes de gran tamaño, “B” es un catión de tamaño medio y “O” consiste en un anión. Debido a que las perovskitas pueden estar formadas por diversos tipos de cationes y aniones, se presenta una gran variación entre las especies de estas y sus propiedades químicas. Estos compuestos se destacan puesto que han presentado una alta eficiencia en distintas aplicaciones con células solares por lo que se ha investigado su utilidad para reacciones de fotocátalisis (Tilley, 2016).

Estos catalizadores consisten en buenos candidatos para la fotorreducción del CO₂ debido a que sus propiedades químicas y físicas que permiten una alta estabilidad, lo que facilita y acelera la formación de los pares electrón hueco. También, se debe tomar en consideración que su estructura puede ser fácilmente controlada durante su síntesis y deposición, además de que estas pueden ser dopadas en sus dos distintos sitios para cationes (Huang *et al.*, 2016).

La cristalinidad de este compuesto es un factor importante durante la reacción debido a que genera una afectación en la interacción y absorción de la energía requerida para la formación de los pares electrón hueco. Este parámetro se ve afectado por la composición exacta además de las condiciones de presión y temperatura bajo las cuales se llevó a cabo su síntesis (Sum y Mathews, 2019).

La estructura de la perovskita puede presentar distintas estructuras cristalinas dependiendo del proceso de síntesis que se sigue, se puede presentar una estructura cúbica, tetragonal o un acomodo ortorrómbico, tal y como se observa en la Figura 2.2 (Liu *et al.*, 2018).

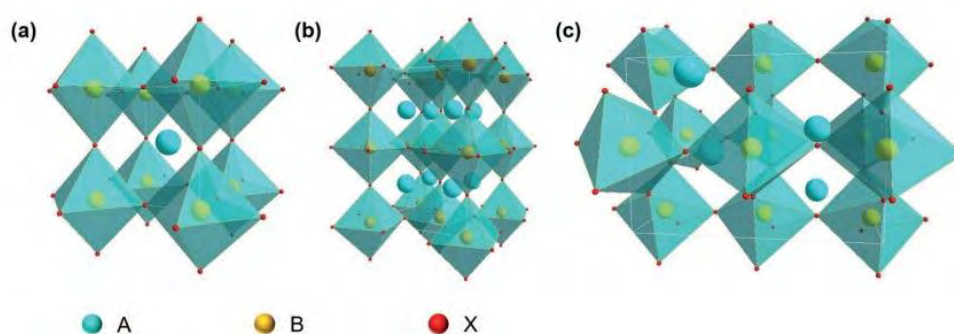


Figura 2.2. Distintas simetrías de las estructuras cristalinas de las perovskitas para un sistema a) cúbico, b) tetragonal, c) ortorrómbico

Fuente: Adaptado de Liu et al. (2018)

A partir de la experimentación en variadas condiciones de operación, se han puesto a prueba distintos tipos de perovskitas en el proceso de fotorreducción del CO_2 , siendo los compuestos de la forma CsPbX_3 los que presentaron mejores resultados. Debido a que el plomo es uno de los elementos de los cuales se quiere reducir su utilización, por su alto grado de toxicidad asociado, se han implementado distintos elementos con comportamiento similar como su sustituto. Algunos de los sustitutos estudiados corresponden al estaño y bismuto, siendo el bismuto la mejor opción puesto que ha demostrado tener una mayor estabilidad y una mayor similitud al comportamiento presentado por el plomo (Zhou *et al.*, 2018).

Distintos estudios, como los realizados por Bhosale *et al.* (2019) y Lee *et al.* (2018), han comprobado que las perovskitas de bismuto presentan una mayor actividad fotocatalítica, permitiendo mayores conversiones del CO_2 a productos de reacción deseados.

2.5.1. Síntesis de las perovskitas

Debido a la gran variedad de perovskitas disponibles, existe una gran cantidad de compuestos precursores y métodos disponibles para su síntesis. Estos se pueden clasificar según la fase requerida para la reacción y método empleado para su síntesis, así como condiciones de operación tales como la temperatura y presión. Los métodos de síntesis de las perovskitas se rigen según los componentes que se verán involucrados y la estructura física deseada para estas, por lo que se destacan métodos tales como la coprecipitación, síntesis hidrotérmica, entre otros (Tilley, 2016).

Uno de los métodos más utilizados para la elaboración de distintos catalizadores heterogéneos, como las perovskitas, corresponde a la coprecipitación. Tal y como lo mencionan Carrier *et al.* (2018), se emplea una solución acuosa con una alta concentración de los precursores catiónicos. Después de un proceso de filtración y lavado, se realiza un tratamiento térmico cuya temperatura varía según la fase deseada, utilizando temperaturas entre los 700 °C y 900 °C. Algunas de las dificultades de este método consiste en la influencia de factores como la acidez del medio, las temperaturas utilizadas y la concentración de las soluciones precursoras. Esto debido a que tienen un papel activo en el cristal de perovskita que será formado (Sim *et al.*, 2019).

La síntesis hidrotérmica involucra condiciones altas de presión y temperatura y un estricto control de los parámetros como la temperatura de reacción y tiempo. Tasleem y Tahir (2020) mencionan que este método emplea presiones cercanas a los 15 MPa y temperaturas superiores a los 100 °C. El tratamiento térmico realizado a la solución con los compuestos precursores se realiza usualmente en un autoclave en las condiciones establecidas, seguido de un proceso de enfriamiento a temperatura ambiente.

Otro de los métodos más comunes para la síntesis de perovskitas de bismuto, corresponde a la inyección en caliente. Dicho proceso, se utilizó inicialmente en la síntesis de las perovskitas con plomo en su estructura, logrando buenos resultados morfológicos del cristal. Por lo que se continuó con su estudio para las perovskitas sin plomo, como en el caso de las de bismuto. En este, se preparan las soluciones precursoras de las perovskitas, estas se someten a temperaturas elevadas, usualmente de 130 °C, para después inyectar un solvente polar. Como paso final, se inyecta otro solvente de menor polaridad (Zhang, 2019).

Uno de los factores más influyentes en el tamaño del cristal de perovskita obtenido corresponde a la velocidad de enfriamiento después de la síntesis. Un enfriamiento a velocidad constante y en una tasa adecuada, maximizan el tamaño final, como se muestra en la Figura 2.3 (Tailor y Satapathi, 2020). Después de la síntesis mediante el método térmico, se recomienda una tasa de enfriamiento de 0.3 °C por hora con el fin de obtener cristales con tamaños cercanos a los 4mm, como en el estudio realizado por Tailor y Satapathi (2021).

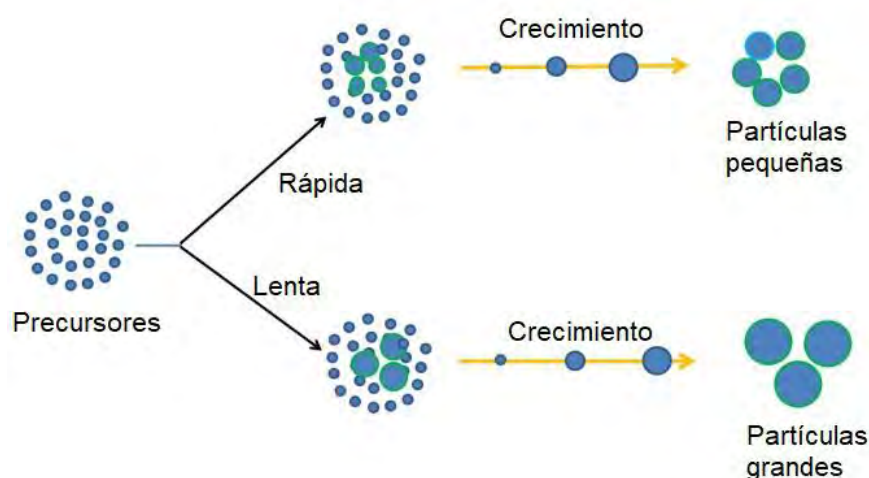


Figura 2.3. Diagrama esquemático de la relación entre la velocidad de nucleación y el tamaño del cristal obtenido

Fuente: Adaptado de Tailor y Satapathi (2020)

2.6. Inmovilización de las perovskitas

Para el correcto desempeño de los fotocatalizadores perovskita en la fotorreducción del CO_2 empleando un microreactor, es importante considerar el método de deposición o inmovilización de estos catalizadores antes de ser implementados en el sistema de reacción. La inmovilización del catalizador sobre un sustrato, puede realizarse en fase líquida, cuando la solución precursora se encuentra disuelta en un solvente que se evaporará en una fase posterior, o en fase gaseosa .

Los factores que presentan una mayor importancia al comparar y evaluar los métodos de deposición corresponden a la homogeneidad presentada por la capa de solución precursora, el grosor de la capa y la adherencia de esta al sustrato. Esto debido a que se encuentran asociados a mejores procesos de fotorreducción al facilitar la interacción del catalizador en el sistema (Howard *et al.*, 2019).

De la misma manera, los procesos de deposición pueden ser al vacío o por procesado de la solución, dependiendo de las propiedades de la perovskita empleada. El método al vacío permite una mayor homogeneidad en la capa de catalizador, pero al emplear el método del procesado, se obtienen costos menores de operación y se puede aumentar la escala del proceso con mayor facilidad. Este último método, puede realizarse en un paso o dos pasos, siendo el proceso de solamente un paso el que presenta mejores resultados

debido a su facilidad, pero la capa resultante termina con poca cobertura, lo que puede afectar el rendimiento de la reacción (Al-Asbahi *et al.*, 2020).

2.6.1. Solución de la perovskita

Puesto que la mayoría de las deposiciones de las perovskitas son realizadas a partir de una solución de estas, se debe seleccionar un solvente adecuado para la elaboración de la solución.

Entre los factores a considerar para la selección del solvente, se requiere que la perovskita presente una solubilidad adecuada en este, que el solvente no acelere la degradación de las perovskitas o sus propiedades y que la solución se mantenga estable y no precipite con rapidez. La estabilidad de las perovskitas en solución se puede medir a partir de la variación o afectación de sus propiedades físicas y químicas después de encontrarse en un medio en específico (UVEG *et al.*, 2020).

Wei *et al.* (2020) menciona que la utilización de disolventes polares tanto en la síntesis como en las soluciones de perovskita, se encuentran ligados a la afectación de los puntos cuánticos de estas, afectando la interacción que se lleva a cabo de los pares electrón hueco durante las reacciones catalíticas. Pero, la ventaja presentada por los disolventes polares es que presentan una mejor interacción con la perovskita, formando soluciones homogéneas de estas y que se mantienen con el tiempo, caso contrario a los disolventes no polares.

2.6.2. Deposición por spin coating

El método de recubrimiento por rotación o “spin coating” permite una extensión de la solución a lo largo de la superficie a partir de la fuerza centrífuga inducida por un motor giratorio. El exceso de solución colocado en la superficie es retirado debido al giro. Al finalizar la rotación, se utiliza la evaporación para lograr una solidificación y fijación de las partículas en la superficie. En este, la masa de la perovskita utilizada depende solamente el área de la superficie a cubrir y de la cantidad de capas o deposiciones que se deseen. Como se muestra en la Figura 2.4, el proceso consiste en depositar la solución precursora en el centro del sustrato mediante el uso de una micropipeta o jeringa, este sustrato, es colocado en el plato giratorio, que mediante un control externo permite la regulación del tiempo de giro y velocidad (Kalantar-zadeh y Fry, 2007).

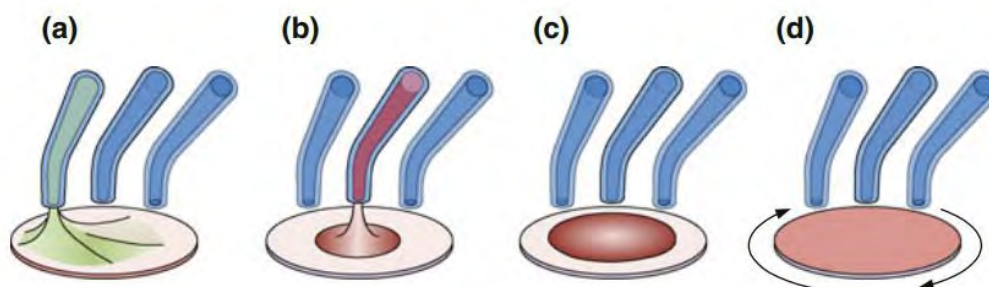


Figura 2.4. Diagrama esquemático del proceso de deposición mediante spin coating a) limpiado del sustrato, b) adición de la solución precursora al sustrato, c) tiempo de espera, d) rotación.

Fuente: Gatzzen et al. (2016)

Es un método sencillo y que permite una gran cobertura de la superficie del sustrato, siendo su única desventaja que se debe mantener un estricto control de la velocidad de giro a la que se somete el material y el tiempo de giro establecido, esto con el fin de lograr una capa homogénea y de un grosor adecuado (Gatzzen *et al.*, 2016).

2.6.3. Deposición por drop casting

El método de deposición por drop casting consiste en la adición de gotas de la solución del material catalizador sobre la superficie del sustrato, de forma que se logre obtener una capa lo suficientemente gruesa y homogénea. En este proceso, el solvente empleado se elimina lentamente mediante una evaporación posterior facilitada por la adición externa de calor. Uno de los factores más influyentes en el método consiste en la cantidad de gotas adicionadas y el tamaño de cada una de estas gotas, por lo que su adición debe ser estrictamente controlada mediante instrumentos especializados como una micropipeta. Además de esto, el sustrato donde se realiza la adición debe colocarse sobre una superficie estable y lisa, que permita que una homogeneidad adecuada en la capa resultante (Kalantar-zadeh y Fry, 2007).

En la Figura 2.5, se presenta el diagrama de las tres etapas principales que conforman el procedimiento llevado a cabo para este método de deposición (Wu *et al.*, 2020).

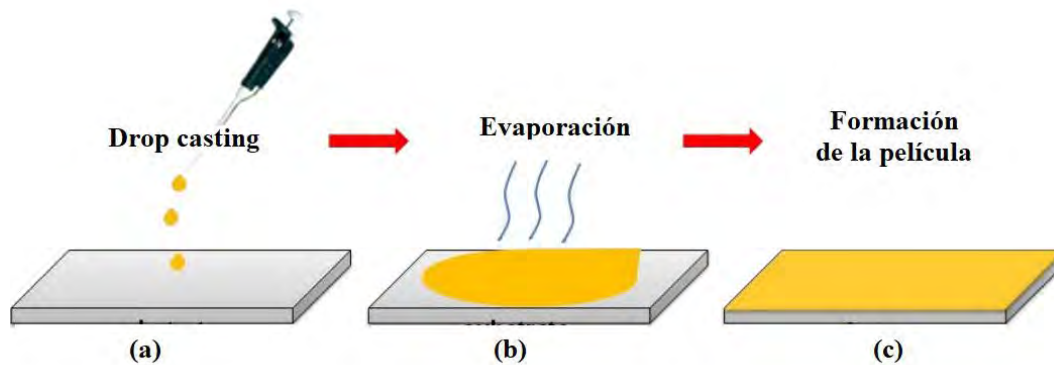


Figura 2.5. Diagrama esquemático del proceso de deposición mediante drop casting a) goteo de la solución sobre el sustrato, b) evaporación del solvente, c) formación de la película sobre el sustrato.

Fuente: Adaptado de Wu et al. (2020)

Para dicho método, se presentan distintas variaciones, como la cantidad de deposiciones empleadas, donde se agrega una capa del catalizador después de que la capa anterior se encuentre completamente seca, permitiendo una mayor homogeneidad en la película al reducir la cantidad de espacios vacíos. Otra de las variaciones corresponde a la utilización del método incluyendo el movimiento ultrasónico controlado como método de fijación, como lo mencionan Eslamian y Zabihi (2015), lo que permite una mayor cobertura de la superficie con una mayor facilidad, caso contrario a lo presentado en el método estacionario.

2.6.4. Deposición por dip coating

El emplear una inmersión del sustrato dentro del líquido del recubrimiento, consiste en el método de dip coating. Este después se retira del líquido y el solvente se elimina mediante evaporación. Los parámetros influyentes en la capa formada consisten en las propiedades físicas y químicas del sustrato, así como tiempo de inmersión empleado (Kalantar-zadeh y Fry, 2007).

Para la eliminación del solvente, se realiza una evaporación que puede ser acelerada mediante distintos métodos térmicos. A partir de esta inmovilización, se pueden obtener capas homogéneas, pero se requiere de un control estricto de las propiedades del medio donde se sumerge el sustrato (Gatzen *et al.*, 2016).

2.6.5. Deposición por spray coating

La deposición mediante spray coating consiste en añadir la solución a partir de un rociador o spray sobre la superficie del sustrato, lo que permite obtener partículas de tamaños muy pequeños. Mientras que el rociado térmico presenta el mismo sistema con la diferencia de que la solución rociada son materiales fundidos o calentados (Kalantarzadeh y Fry, 2007).

La utilización de este método presenta una mayor facilidad, en comparación con los métodos anteriores, puesto que se debe mantener un menor control de parámetros tales como la velocidad de giro o la viscosidad del material. Durante esta deposición, solamente se requiere del equipo que permita la aplicación de la solución precursora como un aerosol (Gatzen *et al.*, 2016).

2.6.6. Adición con compuestos sensibilizantes

Como parte del proceso de inmovilización de la perovskita en el sustrato, se han utilizado otro tipo de compuestos fotocatalíticos que son colocados como una capa base en el sustrato antes de realizar la deposición de la perovskita. Esto con el fin de mejorar el rendimiento del fotocatalizador a partir de la intervención en la interacción de los pares electrón hueco que serán formados durante el proceso de reacción (Bresolin *et al.*, 2020).

Para llevar a cabo este tipo de deposición, se coloca una capa del material, utilizando un método de dip coating o blade coating, previo a la adición de la perovskita mediante uno de los métodos de inmovilización mencionados tales como drop casting o spin coating.

Uno de los compuestos empleados en este procedimiento corresponde al TiO_2 , puesto que consiste en un material empleado en distintas reacciones como material sensibilizado y de soporte, esto puesto que la banda de valencia del compuesto se encuentra alrededor de los 3.2 eV, por lo que se encuentra fuera del rango de luz ultravioleta visible al absorber en valores inferiores a los 400 nm. Al encontrarse este en contacto con otros compuestos con valores inferiores de banda de valencia, se da una ampliación de la ventana óptica de los compuestos partir de la sensibilización (Dette *et al.*, 2014).

2.6.7. Inmovilización con compuestos aglutinantes

La implementación de compuestos aglutinantes en el proceso de inmovilización han tenido un efecto positivo en distintos tipos de reacción, debido a que permiten una mejor homogeneidad y recubrimiento de la capa de catalizador, incrementando el rendimiento de la reacción de fotorreducción (Kartikay *et al.*, 2020).

Como mencionan Kartikay *et al.* (2020), la elección de este compuesto depende de los demás compuestos que serán tratados y las condiciones bajo las cuales se llevarán a cabo las reacciones. Por lo que se recomiendan polímeros tales como el polimetilmetacrilato y polivinilpirrolidona. Mientras que, Otitoju *et al.* (2020), recomiendan distintas variaciones empleando compuestos como el metiltrimetoxisilano. Dichos compuestos, son altamente recomendados debido a su versatilidad al ser solubles en la mayoría de los solventes utilizados en la solución de las perovskitas.

2.7. Técnicas de caracterización de los fotocatalizadores

Existe una estrecha relación entre las propiedades físicas y químicas de la perovskita con su participación en la conversión del reactivo empleado en la reacción química. La estructura del fotocatalizador depende de las condiciones bajo las cuales se llevó a cabo su síntesis, tales como la presión y la temperatura. Con el fin de determinar las propiedades propias de las perovskitas utilizadas, los estudios plantean la utilización de distintos métodos. Algunos de los más empleados consisten en los análisis estructurales como la difracción de rayos X y microscopía de barrido electrónico, mientras que los métodos para la caracterización química, se destaca la espectroscopía infrarroja (Al-Asbahi *et al.*, 2020).

2.7.1. Difracción de rayos X

Este método consiste en un estudio experimental que permite el análisis de compuestos sólidos y secos. El estudio mediante el método de difracción de rayos X permite un análisis atómico de las perovskitas, dando información relevante acerca de las fases cristalográficas y tamaños de los cristales presentados en la capa, lo que permite, tanto determinar como confirmar, la pureza del cristal sintetizado (Al-Asbahi *et al.*, 2020).

En el análisis de materiales cristalinos, la difracción de rayos X permite la obtención de la estructura cristalina del material a partir de los ángulos incidentes y los ángulos refractados. Dependiendo de la simetría del cristal, se presentan distintos tipos de interferencias, lo que generará variaciones de en los ángulos de difracción detectados. Los valores de difracción obtenidos, se representan en un difractograma mediante la graficación de la distribución de la intensidad con respecto al ángulo refractado (Epp, 2016).

2.7.2. Microscopía de barrido electrónico

La superficie del catalizador puede ser caracterizada mediante la técnica de microscopía de barrido electrónico (SEM, de sus siglas en inglés Scanning Electron Microscopy). Este método consiste en la realización de un escaneo o recorrido de la superficie de un material mediante la utilización de un haz de electrones, emitiendo señales que generan una imagen de la superficie de la muestra. El proceso requiere que el material sea conductor, por lo que para el análisis de materiales que presentan una baja conductividad, se debe realizar recubrimiento de un metal altamente conductor como el platino o el oro. Como parte del estudio, también se puede emplear la técnica de fluorescencia de rayos X por energía dispersiva (EDX, de sus siglas en inglés Energy Dispersive X-Ray Analysis), esto con el fin de realizar una caracterización elemental de la superficie del material, esta se realiza sin el recubrimiento (Stokes, 2008).

En esta caracterización, a partir de la proyección del haz de luz en la superficie de la muestra estudiada, los electrones detectados emiten señales que son recibidas y traducidas, generando diferentes tonalidades en la escala de gris empleada por el equipo. Esto permite la determinación de características de la estructura cristalina, morfología del material, su rugosidad y porosidad, aspectos que son relevantes en el comportamiento de los catalizadores. También, en casos de materiales recubiertos, permite apreciar la homogeneidad de la cobertura y la presencia de aglomeraciones de partículas (Penagos, 2013).

2.7.3. Espectroscopía infrarroja

El análisis mediante el método de espectroscopía infrarroja, permite la obtención tanto cuantitativa como cualitativa de los distintos compuestos y grupos funcionales presentes en una muestra. Durante el estudio, se analiza la vibración generada por los enlaces y

átomos de una molécula al hacer pasar una radiación infrarroja por la muestra. Este proceso genera un espectro que permite analizar la absorción de la radiación por parte de la muestra causada por componentes específicos con respecto a la longitud de onda (Sum y Mathews, 2019).

Para el estudio de la composición de muestras sólidas y cristalinas, estas deben ser trituradas, con el fin de evitar que los cristales de mayor tamaño de la muestra interfieran con el paso del haz. Esto, asegura la homogeneidad de la muestra, eliminando el posible riesgo de dispersión de la luz asociado a los cristales de mayor tamaño (Stuart, 2004).

2.7.4. Análisis termogravimétrico y calorimetría diferencial de barrido

Con el fin de evaluar la estabilidad térmica de un material, se pueden llevar a cabo de forma simultánea el análisis termogravimétrico (TGA, de sus siglas en inglés Thermogravimetric Analysis) y la calorimetría diferencial de barrido (DSC, de sus siglas en inglés Differential Scanning Calorimetry), puesto que estas en conjunto permiten la determinación del cambio de las propiedades físicas de los compuestos químicos y materiales en función de la temperatura o el tiempo (Byrn *et al.*, 2017).

Al realizar un análisis termogravimétrico, se logra determinar el cambio experimentado en el porcentaje másico de un material al ser sometido a un incremento constante de temperatura en un tiempo determinado y una atmósfera controlada. El cambio en el porcentaje másico del compuesto permite determinar la cantidad presente de humedad y otros compuestos volátiles (Ebnesajjad, 2011).

Un estudio mediante calorimetría diferencial de barrido permite determinar la cantidad de energía calórica necesaria para generar un incremento en la temperatura de la muestra, esto con el fin de identificar los cambios endotérmicos y exotérmicos presentados durante el proceso. Siendo los cambios endotérmicos en la muestra los que requieren de una mayor absorción de la energía calórica para igualar la temperatura del material de referencia, mientras que los cambios exotérmicos van a requerir de una menor cantidad de calor (Byrn *et al.*, 2017).

Dichos análisis, se llevan a cabo mediante la utilización de analizadores térmicos simultáneos que cuentan con una balanza muy sensible al cambio de masa, lo que permite una constante medición de la muestra. El equipo también cuenta con un plato calentador

que puede ser programado para emplear distintas velocidades de calentamiento, según el material a utilizar. Los valores de masa con respecto al tiempo y la temperatura, son almacenados para la graficación de la variación de la masa y del requerimiento en la absorción de calor por parte de la muestra (Ebnesajjad, 2011)

2.8. Desactivación de los catalizadores perovskita

Posterior al uso del catalizador en la reacción, este puede verse afectado por el fenómeno de desactivación, causando una pérdida en sus propiedades físicas y químicas, limitando la participación en el proceso de reacción. La desactivación de los catalizadores empleados en los distintos procesos de reacción consiste en uno de los factores más importantes a tomar en consideración debido al efecto que esto puede tener en los productos de reacción obtenidos. Este fenómeno puede darse por tres factores principales que consisten en el envejecimiento, ensuciamiento y envenenamiento (Fogler, 2001).

2.8.1. Envejecimiento

La desactivación de los catalizadores debido a la pérdida de actividad catalítica causada por el envejecimiento, es provocada por la exposición continua de la superficie a condiciones tales como altas temperaturas, que incitan al cierre de los poros del catalizador (Fogler, 2001).

Es por esto, que los tratamientos a los que las perovskitas son sometidas durante la síntesis e inmovilización, no deben acelerar el proceso de desactivación. Una correcta inmovilización en el catalizador debe llevar a un proceso de desactivación donde se de un deterioro de los sitios activos producto de las interacciones (Cunha *et al.*, 2018).

En estudios como el planteado por Bresolin *et al.* (2020), se toma en consideración el funcionamiento del catalizador bajo un uso prolongado. En este caso, la perovskita $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ logró completar hasta tres ciclos de reacción consecutivos manteniendo la misma actividad catalítica, pero después de esto se presentó una disminución en la interacción con los fotones, presentando un menor rendimiento en la reacción al tener un menor porcentaje de conversión para los productos de reacción deseados.

Para el caso de la perovskita $\text{Cs}_4\text{MnBi}_2\text{Cl}_{12}$, en el estudio realizado por Wei *et al.* (2020), esta mantuvo una absorción lumínica constante hasta después de 72 h de ser so-

metida a irradiación UV Visible.

2.8.2. Ensuciamiento

La desactivación del catalizador debido a un ensuciamiento, se presenta cuando se da una deposición física de material en fase líquida en la superficie del catalizador, bloqueando los sitios activos e impidiendo el desarrollo de la reacción (Fogler, 2001).

Usualmente, se presenta un ensuciamiento del catalizador en las reacciones donde hay formación de depósitos de carbón o de coque. La deposición debido a la obstrucción de los sitios activos del catalizador, disminuye rápidamente la actividad de este, reduciendo de forma drástica la vida útil del catalizador (Téllez-Romero *et al.*, 2021).

2.8.3. Envenenamiento

El envenenamiento de un catalizador se presenta cuando se da una adsorción de distintos componentes en los sitios activos, reduciendo la actividad catalítica del material y dificultando que se siga llevando a cabo la reacción (Bartholomew y Farrauto, 2005).

En las reacciones de fotorreducción, los productos de reacción pueden convertirse en los principales agentes del envenenamiento del catalizador y la afectación en su actividad fotocatalítica. Es por esto, que se busca la utilización de catalizadores y condiciones cuya selectividad favorezca solamente la producción de productos deseados o compuestos que presentan un menor riesgo de envenenamiento. Para el caso de la reacción de fotorreducción del CO₂, entre los compuestos que, en conjunto con el agua, pueden generar un envenenamiento corresponden al CO y el CH₄ (Pan *et al.*, 2020).

En casos donde los productos principales son causantes de la desactivación, es importante mantener un estricto control en el tiempo de retención en el reactor. Además de esto, Fresno *et al.* (2018) mencionan que la presencia de carbonatos como compuestos intermediadores pueden presentar un efecto de envenenamiento al acumularse en la superficie del catalizador, puesto que se afecta el proceso de adsorción y desorción. Es por esto, que se recomienda limitar la presencia de los carbonatos y mantener un medio donde predominen los compuestos intermediadores beneficiosos a la fotorreducción, como lo son los bicarbonatos.

2.8.4. Fotocorrosión

Cuando el catalizador es activado de forma constante por la absorción de la irradiación lumínica, se inicia un desgaste en los niveles del orbital molecular ocupado de más energía (HOMO, de sus siglas en inglés Highest Occupied Molecular Orbital) y el orbital molecular no ocupado de más baja energía (LUMO, de sus siglas en inglés Lowest Unoccupied Molecular Orbital), generándose un efecto de corrosión. Este efecto de corrosión, no permite la suficiente interacción del par electrón hueco, reduciendo la actividad fotocatalítica del material (Rodríguez *et al.*, 2005).

La afectación se ve acelerada en medios con una alta presencia o concentración de oxígeno, por lo que se recomienda que los materiales que son considerados susceptibles a la fotocorrosión, sean manipulados en medios con gases inertes, como el nitrógeno o en medios con cantidades de oxígeno controladas (Rodríguez *et al.*, 2005).

Ante la presencia de agua, luz, oxígeno y humedad, los fotocatalizadores perovskita también son altamente susceptibles a los efectos de fotocorrosión, generándose un proceso de degradación superficial, que puede llegar a afectar la totalidad del material. En el caso de las perovskitas, como lo menciona Samu y Janáky (2020), los efectos de fotocorrosión pueden verse presentes debido a concentraciones volumétricas al 0.30 % de agua y oxígeno.

Sheng *et al.* (2020) reportó que la presencia de fotocorrosión superficial fue causante de reducción significativa de los productos de reacción para la perovskita $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$. Mientras que, para la perovskita $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Cl}_9$, no se presentó hasta después de 20 h de reacción. Dicho fenómeno, causó tanto cambios significativos en la actividad fotocatalítica de los compuestos como en la estructura cristalina de estos.

2.9. Fotoreactores

En conjunto con los efectos relacionados con los reactivos, el catalizador empleado y condiciones de reacción, también debe considerarse el sistema donde la reacción se llevará a cabo. El reactor empleado debe contar con las condiciones necesarias de entrada de alimentación lumínica, geometría y distribución de flujo. Es importante que este se adapte según las fases de los reactivos que intervienen en el proceso (Ola y Maroto-Valer,

2015).

Debido a las diferentes fases de los compuestos y condiciones de reacción, no se ha logrado encontrar un arreglo estandarizado que funcione para todos los sistemas. Por lo tanto, como condición principal se busca que los fotoreactores permitan que que pase una gran cantidad de luz, de forma uniforme, hacia la zona donde se encuentra el catalizador. Puesto que entre mayor sea esta interacción, mayor es la recolección de protones presentada. Otros aspectos relevantes corresponden al paso de flujo volumétrico, intercambio de calor y aspectos geométricos. A partir de estos aspectos, se han estudiado diversos tipos de reactores con el fin de encontrar un sistema que permita alcanzar niveles altos de conversión del CO_2 mediante la reducción fotocatalítica, entre estos los reactores de membrana, lecho fijo y lecho fluidizado (Khan y Tahir, 2019)

Para las fases iniciales de los estudios del comportamiento de las reacciones, se considera la utilización de los microreactores, que consisten en reactores donde se emplean volúmenes de reacción inferiores en comparación a los presentados en los dispositivos tradicionales. A estos se asocian ventajas como la posibilidad de utilizar flujos laminares, control del intercambio calórico y grandes áreas específicas. Además de esto, los microreactores se destacan en las reacciones fotocatalíticas puesto que usualmente permiten un mejor paso de luz junto con una mayor homogeneidad en su distribución (Gorges *et al.*, 2004).

Existen distintos tipos de microreactores, estos se clasifican, según el tipo de distribución de flujo que presenten, en capilares, de microcanal, canal múltiple y planares. En la Figura 2.6, se presenta un ejemplo de la distribución de flujo presentada por cada uno de estos.

Un microreactor de sistema capilar, como el mostrado en la subfigura a, se destaca por presentar el paso del flujo volumétrico dentro de un capilar que se encuentra expuesto a irradiación lumínica y el catalizador se encuentra adherido en la pared interna del cilindro. Un sistema microfluídico de microcanal, presenta una sola trayectoria de paso que permite una distribución, usualmente laminar, del flujo dentro del microreactor. En la subfigura c, se presenta el caso de múltiples canales, que de igual manera, limitan el movimiento el flujo alimentado a la trayectoria establecida. La subfigura d, presenta un ejemplo del sistema planar, que a diferencia del sistema de los canales, permite una ma-

yor libertad en la distribución del flujo sobre la capa de catalizador. Un sistema planar, cuenta con una sola cámara de reacción donde entran en contacto la luz, el fotocatalizador y el flujo volumétrico alimentado, por lo que son los más recomendados debido a que el área de recepción para el fotón es mayor, lo que se considera beneficioso ya que facilita la absorción de energía, permitiendo una mayor rapidez en la formación del hueco en la banda de valencia. Además de que este presenta una mayor estabilidad en la reacción al permitir que la mayor parte del catalizador se vea influenciada por la luz. Este tipo de reactor, puede ser utilizado tanto para reacciones en líquido como para reacciones en fase gaseosa (Cheng *et al.*, 2017).

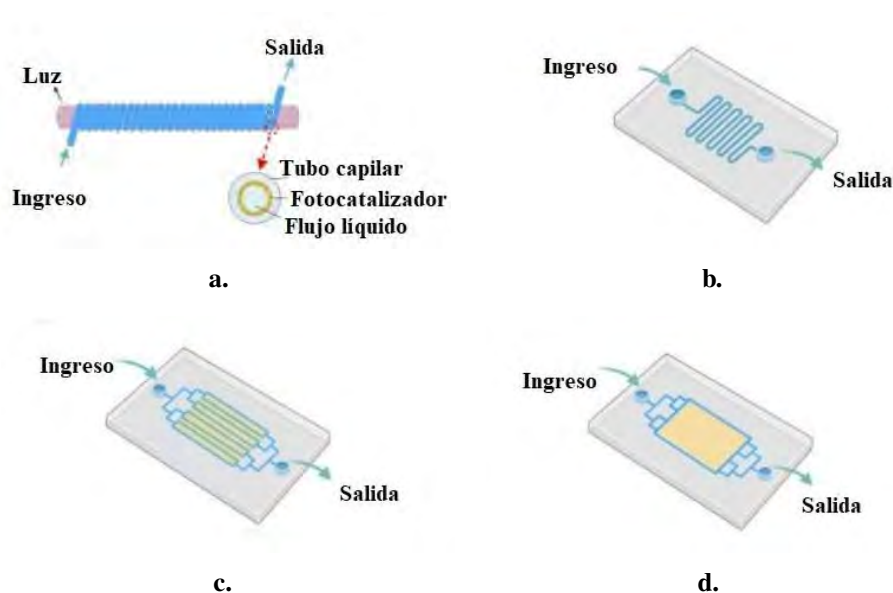


Figura 2.6. Distintas configuraciones de los microreactores según la distribución de flujo para un sistema a) capilar, b) canal, c) canales múltiples, d) planar.

Fuente: Adaptado de Dong et al. (2022)

Un aspecto importante a considerar en el uso de los microreactores, es que estos emplean rangos de flujos bajos, en un rango de microlitros lo cual permite el estudio con un menor consumo de los reactivos de reacción. Los textos de Cheng *et al.* (2017) y Kalamaras *et al.* (2017), coinciden en que valores de flujo menores a los $120 \mu\text{L}/\text{min}$ de la solución de CO_2 permiten la obtención de una mayor conversión del CO_2 a CO en el sistema de reacción. Mientras que, el estudio planteado por Santamaría-Cordero (2019), obtuvo un mayor porcentaje en un rango de $42.5 \mu\text{L}/\text{min}$.

Para una mejora en el proceso de reacción, se recomienda el uso de dispositivos que

permitan condiciones luminosas similares a las atmosféricas pero que generen una irradiación constante en aspectos tales como la uniformidad presentada por el rayo emitido y su estabilidad con el paso del tiempo. Tomando en consideración esto, el área efectiva del paso de luz del microreactor corresponde a un factor importante para la sección de la fuente lumínica que será utilizada (Spadaro *et al.*, 2018).

Como parte del sistema de reacción, debe tomarse en cuenta que se presente un adecuado sistema de distribución en el microreactor. Por lo que se han investigado sistemas que permitan una mejor distribución del flujo de alimentación al reactor. Como es el caso del método de bifurcación a partir de la utilización de geometrías triangulares en acomodos determinados de T o de Y. En el acomodo de Y, se da principalmente una variación en el ángulo de apertura de los microcanales, por lo que se presenta una menor presión de umbral. Mientras que, la utilización del acomodo T, permite la utilización de una mayor presión, lo que ha mostrado resultados positivos en la reacción (Chen *et al.*, 2015).

2.10. Investigaciones en la fotorreducción del CO₂ utilizando perovskitas

En el estudio realizado por Yoshitomi *et al.* (2015), se buscó la reducción de CO₂ a ácido fórmico a partir de la utilización de perovskitas de oxinitruro como CaTaO₂N en conjunto con rutenio binuclear y plata como cocatalizador. Se demostró que la perovskita, en conjunto con las partículas de plata facilitó la transferencia desde la banda de conducción de la perovskita al rutenio, permitiendo alcanzar una selectividad cercana al 99%.

Xu *et al.* (2017) estudió el comportamiento de la perovskita CsPbBr₃ sola y modificada con grafeno en el proceso de reducción del CO₂. Durante el la fotorreducción, la perovskita sin modificación presentó un 99.3% de selectividad. Además de esto, se comprobó que la utilización de grafeno permitió aumentar en un 25.5% la tasa de consumo de electrones.

Al ver el desempeño de las perovskitas con plomo, distintos estudios iniciaron con las investigaciones de componentes que pudieran reemplazar el compuesto, como es el caso de la investigación de Zhou *et al.* (2018). En dicho estudio, se sintetizó, mediante

inyección en caliente, la perovskita $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ y se analizó su comportamiento al ser sometido a un sistema de iluminación cuyo valor global de coeficiente de masa de aire (AM, de sus siglas en inglés Air Mass) 1.5G, durante 6 h. Mediante distintos métodos de caracterización, se determinó que la perovskita no sufrió cambios considerables en su superficie, mostrando una alta estabilidad. Además, se determinó un consumo de electrones de $105 \mu\text{mol/g}$.

Bhosale *et al.* (2019) empleó las perovskitas de bismuto $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$, $\text{Rb}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ y $\text{MA}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ para el proceso de fotorreducción en fase gaseosa en un reactor de cuarzo en condiciones anaerobias utilizando iluminación a 305 nm durante 10 h. En este caso, se obtuvo una mayor producción de metano al utilizar $\text{Rb}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ y de monóxido al emplear la perovskita $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$. También, se demostró que la perovskita $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ presentó una mayor habilidad en la formación de pares electrón hueco además de mayor estabilidad para la producción, esto al presentar un rendimiento promedio de $1.49 \mu\text{mol/g}$ para el CO.

En el estudio realizado por Guo *et al.* (2019), se planteó un sistema de fotorreducción del CO_2 a partir de la modificación de perovskitas de haluros de plomo, como lo son CsPbBr_3 y CsPbCl_3 . Entre los resultados obtenidos, se logró determinar que la utilización de estas perovskitas permitió una selectividad del 99 % y un rendimiento 4.5 y 9.1 veces mayor al obtenido por las perovskitas sin modificaciones.

Santamaría-Cordero (2019) estudió 6 distintas perovskitas de bismuto en un sistema de reacción con un microreactor. Para la deposición de las perovskitas en el sustrato, utilizó los métodos de drop casting y spin coating, obteniendo un mayor grosor con el método de drop casting. Al realizar las reacciones, determinó que un menor flujo volumétrico de alimentación permitió la mayor concentración de CO en la corriente de salida del microreactor. También, se destaca que la utilización de la perovskita $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ permitió una mayor producción de CO al utilizar $42.5 \mu\text{L/min}$ y 100mW/cm^2 .

Por parte de López-Mena (2020), se investigaron los distintos métodos de inmovilización de las perovskitas $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Cl}_9$, $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$, $\text{Cs}_4\text{MnBi}_2\text{Cl}_{12}$ para su evaluación como fotocatalizadores en la fotorreducción empleando el sistema de microreactor y CO_2 en fase acuosa. En este caso, se determinó que las deposiciones por drop casting con dos deposiciones, una deposición de TiO_2 y la adición de binder permiten una capa más homogénea y con mejor adhesión al sustrato.

En el estudio de Sheng *et al.* (2020), se estudiaron las perovskitas $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Cl}_9$, $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ y $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Bi}_9$, para un sistema de reducción del CO_2 gaseoso. A partir de la alimentación de un flujo de 5 mL/min de CO_2 y la utilización de una lámpara solar de Xenón de 300 W, se obtuvo un rendimiento de CO de $134.76 \mu\text{mol/g}$ después de un tiempo de reacción de 5 h. También, a partir de un análisis de estabilidad, durante 20 h, se determinó que la perovskita $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ presentó fotocorrosión, lo que provocó un rendimiento inferior de CO en comparación con las otras dos perovskitas analizadas, en conjunto con una reducción significativa en la producción de productos después de 5 h de reacción.

De igual manera, para la perovskita $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$, Feng *et al.* (2022) realizó un estudio del rendimiento de esta en la fotorreducción del CO_2 . En el estudio, se evaluó tanto esta sola, como en unión con el compuesto CeO_2 en una proporción de 3:1 en una capa inmovilizada mediante una deposición electrostática. En el sistema de reacción empleado, el CO_2 fue alimentado al reactor junto con vapor de agua y el sistema gas sólido fue irradiado empleando una lámpara de Xenón de 300 W. Dicho proceso, permitió un rendimiento de CO de $59.8 \mu\text{mol/g}_{cat}$ y de $150 \mu\text{mol/g}_{cat}$ para el sistema $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9/\text{CeO}_2$.

3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

El objetivo principal del experimento consistió en evaluar tres perovskitas de bismuto como fotocatalizadores en la fotoreducción del dióxido de carbono en fase líquida, por lo tanto, se llevó a cabo el proceso de síntesis de las perovskitas a utilizar, la inmovilización de las perovskitas, preparación del montaje experimental utilizado, sistema para la reacción de fotoreducción y la determinación del diseño experimental.

3.1. Síntesis de perovskitas

Para la realización del proyecto, se sintetizaron las perovskitas $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Cl}_9$, $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ y $\text{Cs}_4\text{MnBi}_2\text{Cl}_{12}$ mediante el método de coprecipitación a temperatura ambiente, al igual que en los estudios realizados por Santamaría-Cordero (2019) y López-Mena (2020). El procedimiento se llevó a cabo mediante la colaboración de la profesora Marisol Ledezma, Ph.D y el profesor Leslie Pineda, Ph.D en el laboratorio de NanoFEM en el CELEQ.

Como indica McCall *et al.* (2017), el proceso de síntesis de perovskita $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ inició a partir de la disolución de 0.5 g de Bi_2O_3 en 10 mL de HI en solución acuosa con una concentración del 57%, lo que produjo una solución de una tonalidad naranja y un proceso exotérmico. A dicha solución, se le agregó CsI y se mezcló mediante un agitador para homogeneizar, lo que generó un precipitado sólido con una tonalidad color rojo brillante. El producto final fue filtrado al vacío para posteriormente ser secado a temperatura ambiente durante aproximadamente 24 h, hasta que el producto se encontró lo suficientemente seco.

Para la síntesis de la perovskita $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Cl}_9$, se siguió la misma metodología de síntesis de McCall *et al.* (2017). De forma inicial, se disolvieron aproximadamente 0.5 g de Bi_2O_3 en 10 mL de HCl. A la solución obtenida, se le añadieron 0.5 g de CsCl, lo que generó un precipitado color amarillo tenue, este fue filtrado al vacío. El sólido filtrado, se dejó secar a temperatura ambiente hasta que se perdió la consistencia pastosa y se obtuvo un polvo suelto.

En el caso de la perovskita $\text{Cs}_4\text{MnBi}_2\text{Cl}_{12}$, se siguió la metodología planteada por Vargas *et al.* (2017), por lo que para su síntesis se inició con la elaboración de una solución a partir de la mezcla de 0.67 g de CsCl y 0.93 g de Bi_2O_3 . Posteriormente, se

adicionó una solución acuosa de $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ a 4 mL de una solución de HCl al 36% de concentración. La mezcla de compuestos fue agitada durante aproximadamente 45 min y se filtró al vacío en un embudo. El producto filtrado fue secado a temperatura ambiente y se obtuvo un polvo con una ligera coloración amarilla.

3.2. Inmovilización de las perovskitas

Puesto que las perovskitas sintetizadas deben ser inmovilizadas sobre sustrato de vidrio para su utilización en la reacción, se emplearon los métodos de deposición mediante drop casting, adición de un binder y deposición de TiO_2 con dos deposiciones de drop casting.

3.2.1. Preparación del sustrato

El sustrato utilizado para la inmovilización de la perovskita en el microreactor correspondió a un vidrio portaobjeto comercial cuyas dimensiones son 26 mm de ancho, 76 mm de largo y 1.1 mm de grosor. Para su colocación en el microreactor, el tamaño de estos vidrios fue adaptado mediante la utilización de la cortadora de vidrio mostrada en la Figura 3.1. Para cada vidrio, se realizó un corte a lo largo, manteniendo una longitud aproximada de 27 mm y las demás dimensiones fueron ajustadas mediante un proceso de lijado empleando un disco rotatorio de diamante. Al finalizar este proceso, se verificó que los sustratos presentaran una dimensión de 26 mm tanto de ancho como de largo.

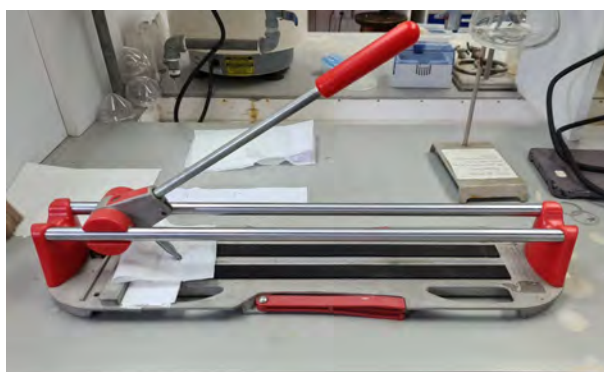


Figura 3.1. Cortadora de vidrio empleada para la preparación de los sustratos.

Fuente: Elaboración propia, 2022.

Posterior al ajuste de las dimensiones del material, la superficie del sustrato fue lijada

utilizando partículas de carburo de silicio que fue previamente tamizado para contar con material de un tamaño homogéneo. Dichas partículas, mostradas en la Figura 3.2, presentaron un tamaño de partícula entre $355\ \mu\text{m}$ a $500\ \mu\text{m}$. Este proceso fue realizado con el fin de aumentar la rugosidad del material y mejorar la deposición de las perovskitas. También, como parte del proceso de adaptación del sustrato, se verificó que el grosor final de cada vidrio se encontrara entre $0.96\ \text{mm}$ y $0.98\ \text{mm}$. En la Figura 3.3, se puede observar el cambio en la superficie del sustrato posterior al proceso de lijado.



Figura 3.2. Partículas de carburo de silicio empleado para el aumento de la rugosidad de la superficie del sustrato

Fuente: Elaboración propia, 2022.

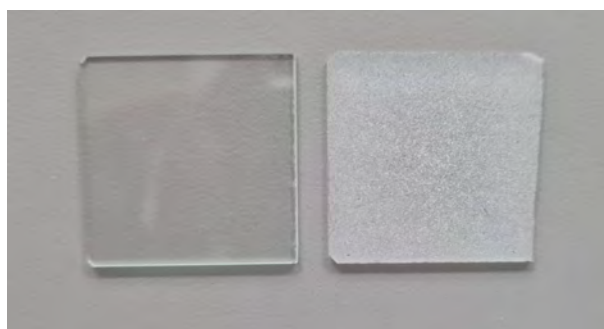


Figura 3.3. Superficie del sustrato de vidrio antes y después de ser lijada con carburo de silicio

Fuente: Elaboración propia, 2022.

Finalmente, el sustrato lijado fue sometido a un proceso de lavado previo a su utilización en el proceso de inmovilización. Para esto, se siguió la metodología presentada por Saliba *et al.* (2018), donde se introdujeron los sustratos en un recipiente con agua

destilada dentro de baño ultrasónico durante 30 min a temperatura ambiente. Este mismo proceso se repitió pero, en lugar de agua destilada, empleando isopropanol y acetona durante 30 min cada uno a temperatura ambiente. En la Figura 3.4, se presenta el sistema empleado para el baño ultrasónico en el equipo Branson 5510. Posterior a cada uno de los tres lavados, los sustratos fueron enjuagados de forma individual con piseta para asegurar la remoción del polvo y cualquier otro contaminante presente. Seguidamente, los sustratos fueron secados utilizando nitrógeno gaseoso industrial y estos se guardaron en vidrios Petri con papel óptico para su posterior utilización en la deposición.



Figura 3.4. Proceso de limpieza de los sustratos de vidrio en el equipo para baño ultrasónico Branson 5510.

Fuente: Elaboración propia, 2022.

3.2.2. Disolución de las perovskitas

Puesto que las perovskitas en polvo deben encontrarse en disolución para llevar a cabo los métodos de deposición planteados, se debió seleccionar el disolvente que permitiera una mayor solubilidad de estas.

Se consideró principalmente la utilización del dimetilsulfóxido (DMSO) puesto que mediante los resultados obtenidos por Santamaría-Cordero (2019) y López-Mena (2020), se determinó que corresponde al disolvente que permite una mayor solubilidad y estabilidad de las tres perovskitas de bismuto. También, se comprobó la solubilidad de las perovskitas en otros disolventes tales como el etanol, dimetilformida (DMF) y una mezcla de estos con distintas cantidades de DMSO. Para las soluciones elaboradas, se emplearon

solventes grado reactivo de la empresa Sigma - Aldrich.

Con el fin de mantener una masa considerable de perovskita en el sustrato y una capa homogénea depositada, se consideraron solamente las soluciones cuyas concentraciones se mantuvieran entre 30 mmol/L y 50 mmol/L.

Cada una de las soluciones se realizó mediante la adición de una cantidad conocida de perovskita en un vial limpio y seco. Seguidamente, mediante el uso de una micropipeta, se agregó la cantidad de disolvente necesaria para una concentración de 50 mmol/L y se agitó la solución. En los casos donde se presentó un sedimento de perovskita, se continuó agregando una cantidad conocida de solvente hasta alcanzar una completa solubilidad de los cristales.

3.2.3. Deposición por drop casting

Para llevar a cabo el método de deposición por drop casting, se siguió el método de Saliba *et al.* (2018) donde inicialmente, se añadieron 250 μL de solución de perovskita al sustrato de vidrio utilizando una micropipeta. Para la evaporación del solvente en el sustrato, se probó la utilización de dos métodos donde el primero consistió en mantener la solución depositada sobre una plantilla de calentamiento a 100 °C cubierta con papel aluminio durante aproximadamente 25 min, hasta que no se observó disolvente en la superficie de la perovskita. Con el fin de acelerar el proceso y garantizar la homogeneidad del calentamiento en el sustrato, la plantilla se precalentó a 150 °C durante 10 min. El segundo método, corresponde a la utilización de un horno de vacío, donde se colocaron los sustratos con la perovskita en una placa de Petri que fue introducida a la cámara previamente calentada a 100 °C, una vez cerrada la cámara, se conectó la bomba de vacío con el fin de llegar a una presión cercana a los -67 kPa. Dicho procedimiento se realizó durante 20 min, hasta que la superficie de la perovskita depositada presentara una apariencia cristalina

En la Figura 3.5 se puede observar la plantilla con los sustratos de vidrio donde se depositó la solución de perovskita y en la Figura 3.6, se observa el horno de vacío de la marca Thermo Fisher Scientific, este permite alcanzar presiones desde -85 kPa y temperaturas superiores a los 300 °C.



Figura 3.5. Sistema empleado con la plantilla de calentamiento para la deposición mediante drop casting.

Fuente: Elaboración propia, 2022.

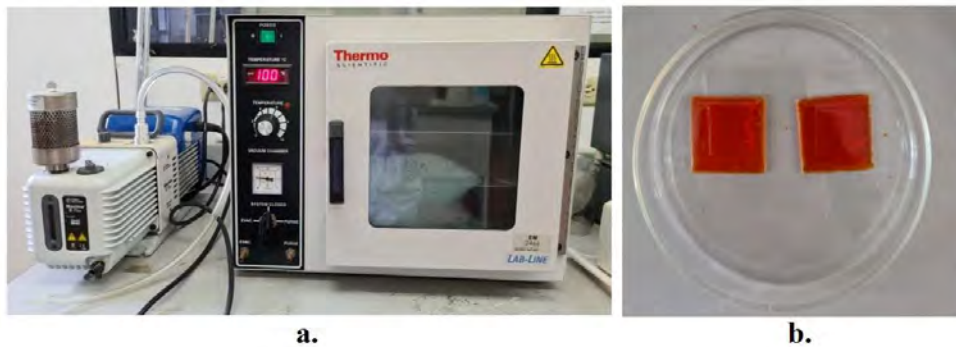


Figura 3.6. Sistema de drop casting mediante la utilización del horno de vacío Thermo Fisher Scientific. a. Horno de vacío empleado, b. Placa de Petri con la solución de perovskita depositada en los sustratos de vidrio.

Fuente: Elaboración propia, 2022.

Para la realización de la segunda deposición mediante drop casting, la adición de la segunda cantidad de perovskita al sustrato se realizó hasta que la primera capa añadida se encontró completamente seca. Seguidamente, se añadió la segunda capa de la solución de perovskita utilizando una micropipeta, al igual que como se realizó para la primera deposición. Finalmente, el sustrato fue sometido nuevamente al proceso de secado empleando el método que se utilizó para la deposición de la primera capa.

3.2.4. Deposición de TiO₂

Como parte de la mejora de la adherencia de la perovskita al sustrato, previo a la deposición de la solución, se colocó sobre el sustrato lavado y seco, una capa de TiO₂, manteniendo una distribución homogénea de esta en la superficie. Para esto, se empleó una pasta de Ti-Nanoxide S/P de la marca Solaronix.

Para el proceso se colocó, mediante la utilización de un palillo de dientes, una gota de la pasta sobre el sustrato. Posteriormente, utilizando un agitador de vidrio, se desplazó la pasta de forma homogénea por toda la superficie, formando una capa.

Para la completa adherencia de la pasta, el sustrato de vidrio con la película de TiO₂ se sometió a un sinterizado a partir de una rampa de temperaturas en el equipo Detlef Gestigkeit Elektrotechnik, mostrado en la Figura 3.7. Mediante el control del equipo, se estableció una rampa donde el sustrato fue llevado de temperatura ambiente a una temperatura de 370 °C durante 36 min, se mantuvo a dicha temperatura durante 5 min para posteriormente, someterse a un calentamiento a 470 °C, donde se mantuvo durante 10 min. Al finalizar el calentamiento, se dejó enfriar el material a temperatura ambiente. Después de que la capa de TiO₂ se encontrara adherida al sustrato, se añadió la solución de perovskita mediante el método de drop casting utilizando la micropipeta.



Figura 3.7. Sistema empleado para la rampa de temperatura conformado por: a) Controlador y plantilla de calentamiento, b. Interior de la plantilla de calentamiento.

Fuente: Elaboración propia, 2022.

3.2.5. Adición de binder

Mediante la metodología planteada por López-Mena (2020), se estableció la utilización de metiltrimetoxisilano como compuesto aglutinante debido a la alta solubilidad en la solución de perovskita, permitiendo un aumento en la adherencia de la perovskita al sustrato de vidrio.

El compuesto aglutinante se añadió mediante la mezcla de este con la solución de perovskita. Para esto, se elaboró una solución donde se mantuvo una proporción volumétrica de perovskita y binder de 24:1. Seguidamente, se utilizó el método drop casting para la deposición de 250 μL de la solución de perovskita en el sustrato de vidrio.

3.3. Montaje experimental

Para la realización de la reacción, se requirió de un sistema de reacción compuesto por un microreactor donde se llevó a cabo la reacción, un sistema de bombeo del flujo volumétrico de alimentación y una fuente de irradiación lumínica.

3.3.1. Microreactor

Para el desarrollo de la reacción, se utilizó el microreactor tipo sándwich elaborado previamente por Santamaría-Cordero (2019). Este cuenta con una tapa superior e inferior que son ensambladas en una prensa comercial Micronit.

Ambas de las tapas del microreactor fueron impresas en 3D utilizando poliestireno de alto impacto (HIPS, por sus siglas en inglés High Impact Polystyrene). En la sección interior de la tapa inferior, se cuenta con un espacio donde se puede colocar el sustrato con el catalizador y este puede ser retirado con facilidad.

La tapa superior del microreactor, cuenta con una ventana de polimetilmetacrilato (PMMA) que permite el paso de la irradiación al sustrato, facilitando que se de la reacción. Esta ventana de PMMA, fue adherida a la superficie mediante la utilización de un pegamento epóxico. Además, en la tapa superior, se presentan dos agujeros que permiten el ingreso de la solución y la salida del producto.

El diseño del microreactor presenta una distribución de árbol y cuenta con bifurcaciones triangulares en forma de Y, permitiendo el flujo de la solución que es bombeada por una de las entradas de alimentación ubicada en la tapa superior. Para el presente experimento, las dos tapas de poliestireno fueron impresas, con la colaboración de Mario Molina Porras, Bach. Esta impresión se realizó en la impresora 3D Formbot T-Rex 2+ ubicada en el CELEQ, que se muestra en la Figura 3.8.

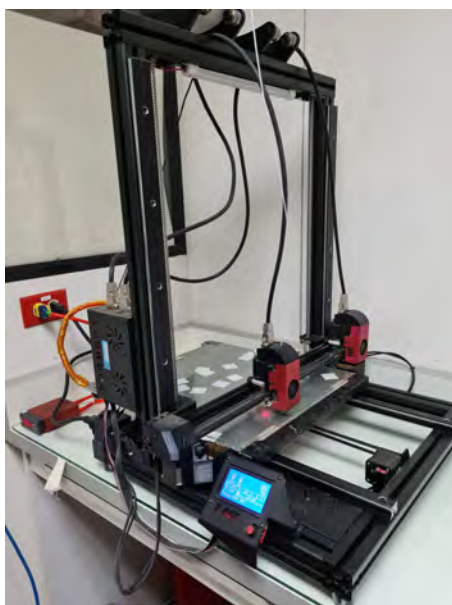


Figura 3.8. Impresora 3D Formbot T-Rex 2+ empleada.
Fuente: Elaboración propia, 2022.

Posteriormente, se lijaron ambas tapas mediante un proceso de lijado realizado en una superficie lisa y recta, utilizando lijas de agua de tamaños 400, 600 y 1000, hasta alcanzar una superficie con poca rugosidad. Estas tapas fueron atornilladas a la prensa Micronit. A la tapa superior, se le pegó la ventana de PMMA. Además, se colocó a presión un empaque nuevo marca Viton en la tapa inferior del microreactor. Las tapas posterior al proceso de impresión y lijado se presentan en la Figura 3.9.



Figura 3.9. Tapas de HIPS impresas y lijadas.
Fuente: Elaboración propia, 2022.

Para la comprobación de un adecuado patrón de flujo, además de que no se presentaran fugas en el microreactor, se realizaron bombeos de agua con colorante. Esto permitió determinar con mayor facilidad los sitios donde se encontraban defectos de impresión o de lijado, puesto que se daba una absorción del colorante, como se muestra en la Figura 3.10. En los casos donde se contó con la presencia de fugas en alguna de las tapas, esta fue descartada y se realizó nuevamente el proceso de impresión, variando condiciones de temperatura y velocidad.

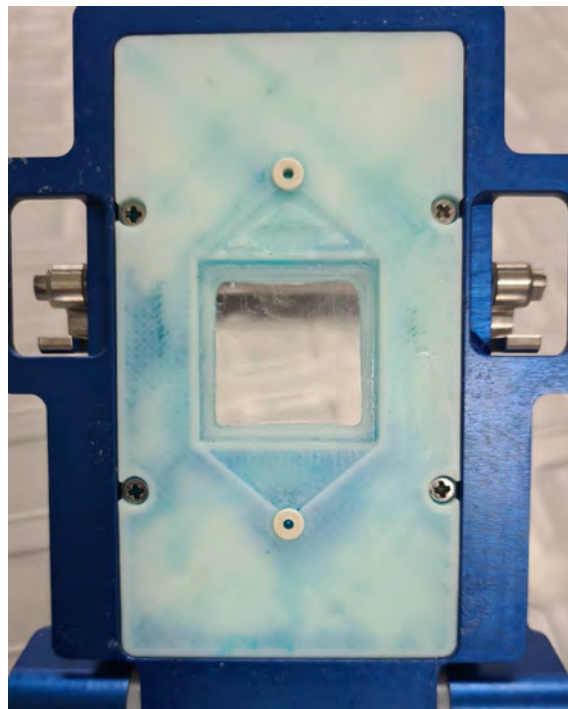


Figura 3.10. Absorción del flujo en la tapa superior del microreactor debido a la presencia de una fuga.

Fuente: Elaboración propia, 2022.

Al no contar con fugas del flujo volumétrico dentro del microreactor, se observó la presencia de una tendencia curva por parte del flujo alimentado, indicador de una tendencia de un régimen de flujo laminar, tal y como lo menciona Santamaría-Cordero (2019), lo cual es deseado para la reacción llevada a cabo. Dicho comportamiento, se puede observar en la Figura 3.11.

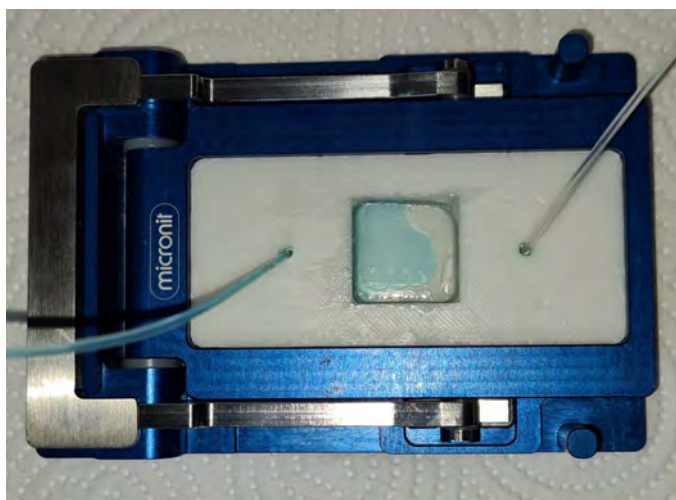


Figura 3.11. Patrón de flujo en el microreactor.
Fuente: Elaboración propia, 2022.

3.3.2. Sistema de bombeo

Con el fin de impulsar el flujo al reactor, se empleó una bomba de jeringa de la marca New Era Just Infusion NE - 300 presente en el CELEQ. Esta presenta un rango de bombeo de $0.73 \mu\text{L/h}$ a 1500 mL/h . Además, permite la utilización de jeringas de distintos volúmenes.

Para el sistema de bombeo del microreactor, se utilizó la salida de la jeringa que cuenta con un diámetro de 15.9 mm , que corresponde al valor del diámetro que permite el acople a las tapas del microreactor. Además de esto, dicho diámetro es acorde con los valores de flujo volumétrico que serán utilizados, lo que permite una reducción en las fugas del sistema asociadas a una saturación del microreactor.

3.3.3. Fuente de irradiación

La fuente de irradiación utilizada corresponde al simulador solar Oriol LSC - 100 disponible en el CELEQ que emplea una lámpara de Xenón de 100 W . Además, este cuenta con un filtro del tipo "Air Mass" AG1.5G, que permite simular condiciones similares a las atmosféricas.

El control de la irradiación de la lámpara, se realizó junto con una celda calibrada conectada a un receptor que permitió visualizar la intensidad lumínica y la temperatura del medio. La lámpara solar y la celda calibrada se muestran en la Figura 3.12

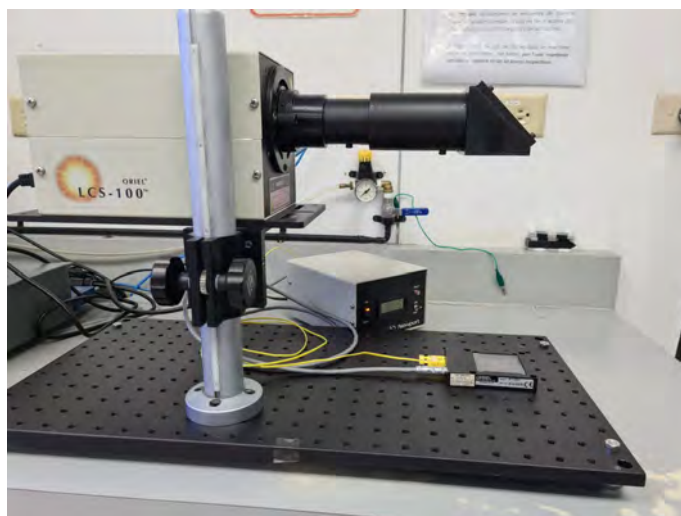


Figura 3.12. Sistema utilizado para la irradiación.
Fuente: Elaboración propia, 2022.

La irradiación lumínica recibida por el microreactor se varió a partir del ajuste de la altura de la cámara de la lámpara, esto mediante el controlador ubicado en la base de la lámpara. Se utilizaron alturas cercanas a los 18.3 cm para una intensidad lumínica de 50 mW/cm^2 y se colocó la celda una altura de 5 cm, con ayuda de un soporte, para una irradiación de 150 mW/cm^2 .

3.4. Reacción de fotorreducción

La reacción de fotorreducción del CO_2 se llevó a cabo siguiendo la metodología experimental planteada por Santamaría-Cordero (2019).

Para el desarrollo de la reacción, se saturó una solución de NaOH con CO_2 . Esto se realizó mediante un burbujeo de CO_2 gaseoso de alta pureza a través de una aguja a un balón con septum donde se encontraba la solución de NaOH. En el proceso, se liberó el exceso de presión dentro balón a partir de la colocación de una segunda aguja que permitió la ventilación.

El sistema utilizado para el burbujeo de CO_2 gaseoso en la solución de NaOH se muestra en la Figura 3.13.



Figura 3.13. Sistema empleado para el burbujeo de CO₂ al NaOH.
Fuente: Elaboración propia, 2022.

El proceso de saturación del CO₂ en la solución de NaOH se llevó a cabo siguiendo los estudios de Tu *et al.* (2014) y Fleischer *et al.* (1996), esto al realizar un burbujeo durante 15 min para asegurar la presencia de CO₂ en la fase líquida y un pH cercano a 7. Con el fin de garantizar que el medio fuera el adecuado, se comprobó, para cada una de las disoluciones de NaOH empleadas, el cambio de la acidez mediante la realización de mediciones del cambio del pH con respecto al tiempo burbujeo. Después del burbujeo en la solución, se retiraron las agujas del septum. Al balón con la solución saturada de CO₂, se le insertó otra aguja que permitió, mediante el uso de una jeringa, la extracción de la cantidad de solución necesaria para el bombeo al microreactor.

La jeringa con la solución de NaOH, se colocó en la bomba de jeringa, donde fue configurado el flujo volumétrico empleado. Posteriormente, se realizó la conexión de la jeringa con la manguera de alimentación, el otro extremo de la manguera fue cuidadosamente insertado en uno de los orificios de la tapa superior del microreactor. Seguidamente, uno de los extremos de la manguera de salida, fue insertado en el orificio de salida de la tapa superior del microreactor.

Posterior al proceso de colocación de las mangueras de alimentación y salida, mediante la utilización de pinzas, se depositó, en la sección correspondiente de la tapa inferior del

microreactor, el sustrato de vidrio con la perovskita inmovilizada. Finalmente, se cerró el microreactor.

La toma de muestras del producto de reacción se realizó mediante la utilización de viales de cromatografía de la marca Agilent. Previo a su uso en la recolección de producto, además de la comprobación de que se encontraran limpios y correctamente cerrados, a estos se les realizó un vacío mediante bomba durante 3 min. Durante el experimento, el vial fue conectado a la manguera de salida mediante una válvula de 3 vías, permitiendo la toma de la muestra.

El montaje para el sistema de reacción empleado, con el microreactor, la bomba de jeringa y lámpara solar, se muestra en la Figura 3.14.

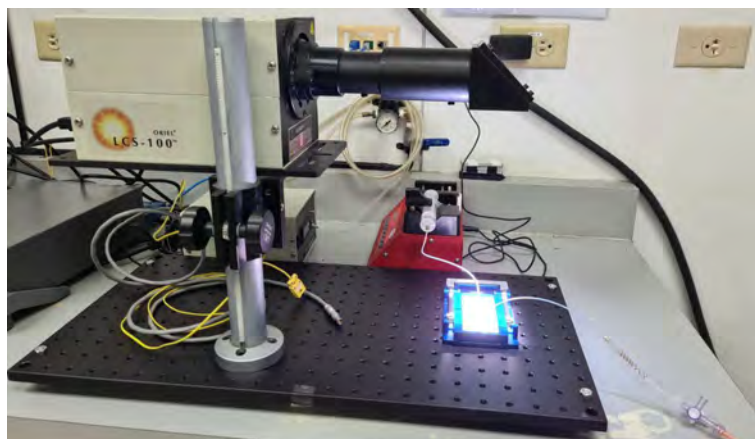


Figura 3.14. Montaje experimental para la reducción fotocatalítica.
Fuente: Elaboración propia, 2022.

Como parte del montaje del sistema de reacción, se realizaron blancos con el fin de descartar resultados provenientes de fuentes externas, por lo que se realizaron corridas experimentales sin catalizador, sin iluminación y sin CO_2 . Para el blanco sin catalizador, se realizó el montaje experimental con la iluminación y bombeo de CO_2 , pero sin la presencia del sustrato con el catalizador en el microreactor. La prueba sin iluminación fue llevada a cabo con el montaje con la perovskita y el bombeo de CO_2 pero sin la iluminación de la lámpara solar. El último blanco se desarrolló mediante el montaje experimental sin el bombeo constante de CO_2 .

Además de los blancos, se realizaron corridas preliminares de las perovskitas bajo distintas condiciones de reacción, esto con el fin de comprobar que se llevara a cabo la

reducción, que no se presentaran fugas y que el comportamiento sea el esperado, además de verificar los tiempos de reacción.

3.5. Desactivación del fotocatalizador

Para la determinación del tiempo de desactivación del catalizador perovskita que presentó la mayor conversión de CO₂ durante la reacción de fotorreducción, se llevó a cabo la reacción hasta contar con una nula obtención del producto de reacción.

El proceso realizado, se desarrolló por ciclos de reacción donde se realizó el montaje del sistema como se mencionó previamente, con las variables de método de deposición, flujo volumétrico e intensidad lumínica determinadas. Se inició la reacción, considerando el tiempo transcurrido. Cuando el flujo volumétrico inyectado inició su evacuación por la manguera de salida del reactor, se colocó el vial de toma de muestra. Dicho vial se mantuvo hasta su llenado, completando un ciclo de reacción.

Una vez tomada la muestra, se secaron las mangueras de alimentación y salida, en conjunto con el interior del reactor, eliminando los restos de CO₂ utilizado durante el ciclo anterior. Posteriormente, se realizó nuevamente el proceso de burbujeo del reactivo y se alimentó la solución nueva al sistema.

3.6. Diseño experimental para la evaluación de las perovskitas como fotocatalizadores

A partir de estudios previos de la reacción fotocatalítica planteada, se determinó que los parámetros más influyentes en la conversión del CO₂ corresponden al tipo de perovskita, método de deposición empleado, la intensidad lumínica empleada, la concentración de NaOH donde se burbujea el CO₂ y el flujo volumétrico de CO₂ burbujeado que es alimentado al reactor.

Con respecto al sistema de bombeo de CO₂ burbujeado en NaOH que es alimentando al microreactor, se estableció que los flujos volumétricos que pueden ser evaluados, se encuentran en un intervalo de a 12.5 $\mu\text{L}/\text{min}$ a 92.5 $\mu\text{L}/\text{min}$. Para la selección de dichos valores, se considera que el flujo volumétrico influye directamente en el tiempo de residencia en el microreactor, lo que favorece el proceso de reacción. A partir de los

resultados de Santamaría-Cordero (2019), se presentó que un flujo volumétrico de 42.5 $\mu\text{L}/\text{min}$ permitió un mayor rendimiento de CO, por lo que se recomienda la utilización de este flujo como valor central para la evaluación.

En el caso de la intensidad luminosa, para la reacción se propone la utilización de los valores de intensidad de 50 mW/cm^2 , 100 mW/cm^2 y 150 mW/cm^2 . Los estudios previos, han demostrado que la principal influencia de la irradiación lumínica corresponde a la aceleración en la interacción en los pares electrón hueco, reduciendo el tiempo de reacción. En los resultados obtenidos por Santamaría-Cordero (2019), se presentó que una intensidad lumínica de 100 mW/cm^2 permitió la obtención de un valor máximo de rendimiento de CO, coincidiendo con lo establecido en estudios como los realizados por Sheng *et al.* (2020), por lo que se establece este como un valor central para las corridas preliminares de la reacción.

Para la concentración de la solución de NaOH, son considerados los valores propuestos de investigaciones previas, donde se ha considerado la solubilidad del CO_2 en distintas concentraciones del compuesto. A partir de los estudios realizados por Chen *et al.* (2017), se determinó que 0.4 M corresponde a una concentración apta para la saturación de CO_2 en la solución, permitiendo la obtención de mayores concentraciones de productos de reacción en el sistema. Mientras que, a partir de los resultados obtenidos por Liu *et al.* (2007), se plantea la utilización de concentraciones de 0.10 M y 0.15 M. Por lo tanto, se consideran estos últimos valores para la realización del experimento.

En el caso del tipo de perovskita, se plantean las tres perovskitas a utilizar, que corresponden a $\text{Cs}_4\text{MnBi}_2\text{Cl}_{12}$, $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ y $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Cl}_9$, puesto que según estudios como los de Sheng *et al.* (2020) y Wei *et al.* (2020), estas perovskitas de bismuto han presentado conversiones similares a las perovskitas de plomo. Además de esto, dichos catalizadores presentan una alta estabilidad y bajos requerimientos energéticos, en comparación con otros compuestos perovskita.

En el análisis de los tipos de deposición, se plantea la utilización de los tres métodos propuestos por López-Mena (2020), que corresponden a drop casting (DC), deposición con una capa de TiO_2 (PT) y adición de binder (AB). Esto debido a que dichos métodos han presentado una alta adherencia al sustrato de vidrio y bajo arrastre por parte del flujo volumétrico, aspectos que son relevantes en un medio acuoso.

Al considerar los factores mencionados, se presenta la posibilidad de emplear métodos de diseño de experimentos tales como el factorial completo, factorial fraccionado y Taguchi, siendo la principal diferencia entre estos la cantidad de corridas requeridas para el análisis de los factores.

En el caso del factorial completo, para un análisis de 5 factores con 3 niveles, se requieren de al menos 243 corridas experimentales, sin realizar una repetición. Por lo tanto, se descarta su utilización y se considera un método fraccionado del tipo 3^{5-2} , donde se requieren de 27 corridas experimentales. Además de un menor número de muestras requeridas para el modelo fraccionado, este también presenta como ventaja la reducción en la pérdida de información asociada a los efectos ignorables (Pulido *et al.*, 2012).

El método de Taguchi, permite distintas configuraciones para el estudio de los factores. Entre estas, un análisis L9 para 3 niveles y un máximo de 4 factores, requiriendo 9 corridas experimentales. También, se presenta el análisis L27, donde se pueden analizar los 5 factores pero se requieren de 27 corridas experimentales (Hamzaçebi, 2020).

Como se mencionó, al realizar un Taguchi L9, se debe descartar uno de los factores propuestos de forma inicial. Puesto que Santamaría-Cordero (2019), estudió el efecto de la intensidad luminosa y flujo volumétrico alimentado al microreactor, estos factores pueden ser descartados como términos variables, dependiendo del comportamiento observado a partir de las corridas preliminares.

Es importante tomar en consideración que además de la diferencia en la cantidad de experimentos que se deben realizar, el análisis Taguchi L9 no toma en cuenta las interacciones entre las variables, caso contrario al método factorial.

En el Cuadro 3.1, se muestran las especificaciones de los factores a estudiar para cada nivel del análisis estadístico a realizar.

Cuadro 3.1. Especificación de los posibles niveles a evaluar para cada variable considerada en la reacción de fotorreducción

Nivel	Intensidad lumínica, $I/(mW/cm^2)$	Perovskita	Concentración de NaOH, $Cn/(mol/L)$	Flujo volumétrico, $v/(\mu L/min)$	Método de deposición
1	50	$Cs_3Bi_2I_9$	0.10	12.5	DC
2	100	$Cs_4MnBi_2Cl_{12}$	0.15	42.5	AB
3	150	$Cs_3Bi_2Cl_9$	0.40	72.5	PT

La selección de las variables a evaluar, de las presentadas en el Cuadro 3.1, y el análisis

estadístico a utilizar, se establece a partir de los resultados de las pruebas preliminares.

3.7. Cromatografía de gases

Para el estudio de los productos de reacción, se utilizó el cromatógrafo de gases presente en CELEQ marca Hewlett Packard, modelo 6890. Además, se utilizó una columna capilar GS - GasPro (30 m, 0.32 mm).

Como gas de arrastre o fase móvil, se planteó la utilización de gases inertes tales como el helio, nitrógeno y argón, debido a su accesibilidad y sus propiedades de la conductividad térmica. Además, estos gases son compatibles con los productos de reacción que se pueden presentar en las muestras, que corresponden a monóxido de carbono, metano, hidrógeno y dióxido de carbono que no reaccionó, al no contar con conductividades similares a las de estos compuestos. Al tomar en consideración la disponibilidad de estos gases inertes el CELEQ y el cromatógrafo utilizado, se empleó el gas argón para los análisis realizados. Las condiciones del análisis cromatográfico se presentan en el Cuadro 3.2

Cuadro 3.2. Condiciones del método cromatográfico

Parámetro	Valor
Temperatura del horno, T_H /($^{\circ}$ C)	25
Temperatura de inyector, T_{iny} /($^{\circ}$ C)	200
Temperatura del detector TCD, T_{TCD} /($^{\circ}$ C)	250
Temperatura del detector FID, T_{FID} /($^{\circ}$ C)	250
Flujo de hidrógeno en el detector FID, v_{H_2} /(mL/min)	40
Flujo de hidrógeno en el detector FID, v_{H_2} /(mL/min)	450
Gas de arrastre	Argón
Flujo de gas de arrastre, v /(mL/min)	1.8

La cuantificación del monóxido de carbono, hidrógeno y dióxido de carbono presentes en la muestra, se realizó mediante el detector de conductividad térmica (TCD, de sus siglas en inglés Thermal Conductivity Detector). Mientras que, para la detección del metano, se empleó el detector de ionización llama (FID, de sus siglas en inglés Flame Ionization Detector), puesto que este presenta una mayor sensibilidad al compuesto, lo que permite confirmar la presencia de este.

Previo al análisis de la muestra de los productos de reacción, se realizó una curva de calibración para la cuantificación de los compuestos presentes en muestras analizadas en

el cromatógrafo. Para la calibración, se utilizó un gas patrón debidamente certificado que correspondió a una mezcla de la empresa Trigas, compuesta por un 20 % hidrógeno, 20 % monóxido de carbono, 20 % dióxido de carbono y 10 % metano. Los picos generados por el gas patrón, se presentan en la Figura 3.15.

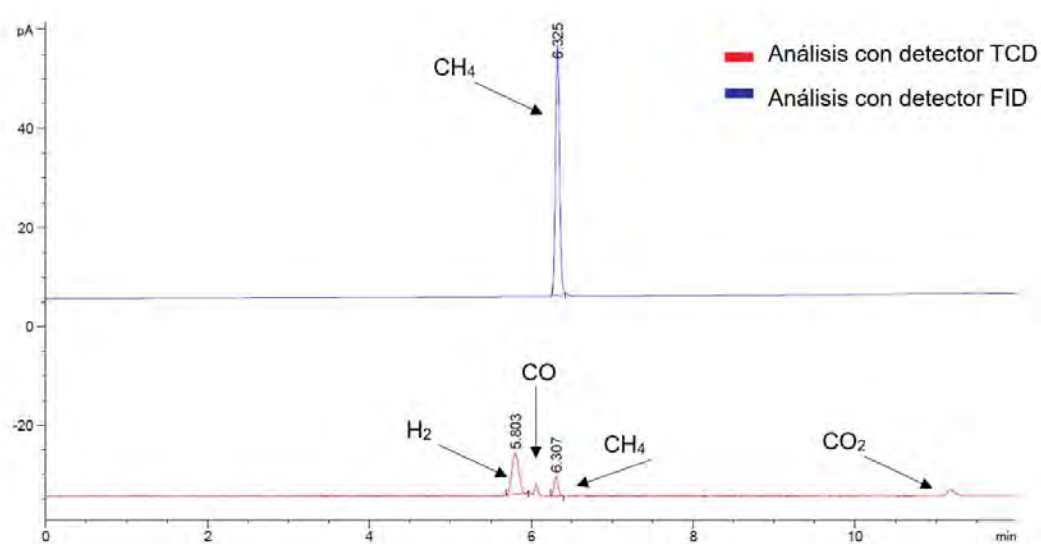


Figura 3.15. Cromatograma de los compuestos presentes en el gas patrón obtenidos para el análisis mediante el método cromatográfico determinado
Fuente: *Elaboración propia, 2022.*

Para la realización, tanto del estudio de las muestras gaseosas como de las curvas de calibración, las alícuotas fueron tomadas utilizando una microjeringa Hamilton 1710 Gastight. Durante la realización de la curva de calibración, se tomaron muestras del gas en volúmenes desde los 20 μL hasta los 500 μL y mediante la graficación de la concentración de los compuestos con respecto al área pico obtenida, se obtuvo una ecuación de recta para cada uno de los compuestos.

Como parte de la cuantificación de los productos gaseosos de la reacción de fotorreducción, se realizó un enriquecimiento de las muestras durante el proceso de inyección con el fin de asegurar que todas las señales obtenidas fueran cuantificables. Para esto, inicialmente se determinó por triplicado, la concentración másica de CO en una inyección de 20 μL de gas patrón marca Matheson Tri-Gas. Para la cuantificación de cada una de las muestras de los productos de reacción, previo a la inyección en el cromatógrafo, se tomó un volumen total de inyección de 50 μL , de los cuales 20 μL correspondieron a

gas patrón de CO. La inyección de cada una de las muestras obtenidas de la reacción se realizó por triplicado.

3.8. Caracterización de las perovskitas

Con el fin de verificar el compuesto sintetizado y estudiar las propiedades físicas de las perovskitas empleadas, se realizaron procesos de caracterización tales como difracción de rayos X (XRD), medición del punto de fusión, microscopía de barrido electrónico, análisis termogravimétrico y calorimetría diferencial de barrido.

3.8.1. Difracción de rayos X (XRD)

El análisis se llevó a cabo a partir del equipo presente en la Escuela de Química de la Universidad de Costa Rica, mediante la colaboración de Leonardo Quesada Román, Lic. Las señales fueron obtenidas mediante el difractograma marca Brüker modelo D8 Eco Advance que se muestra en la Figura 3.16.



Figura 3.16. Equipo Brüker D8 Eco Advance empleado para el análisis XRD de las perovskitas.

Fuente: Elaboración propia, 2022.

Previo al análisis, mediante la utilización de un mortero de ágata, se homogeneizó la muestra de perovskita. Posteriormente, el material pulverizado se colocó en el portamuestras que seguidamente se posicionó dentro de la cámara de análisis del equipo.

En el Cuadro 3.3, se presentan las condiciones empleadas para los análisis XRD de las perovskitas. Para la perovskita $\text{Cs}_4\text{MnBi}_2\text{Cl}_{12}$, el rango de medición fue de 11° a 60° , para la perovskita $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Cl}_9$ de 10° a 65° y para la perovskita $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ de 11° a 56° .

Cuadro 3.3. Condiciones del método de análisis XRD

Parámetro	Valor
Fuente	Cobre (1.54 Å)
Potencia	1000 W (25 mA/40 kV)
Geometría	Bragg-Brentano
Paso	0.010°
Tiempo por paso	2.00 s
Rotación de la muestra	30 RPM
Detector	Lynxeye SSD160-2
Apertura del detector	1.50°

3.8.2. Punto de fusión

Para el estudio inicial de la estabilidad térmica y el punto de fusión de las perovskitas, se empleó el equipo Mel Temp marca Stuart disponible en el CELEQ. El análisis realizado se desarrolló en un rango de temperatura desde 20°C hasta 300°C . En la Figura 3.17, se presenta el equipo utilizado para el análisis.



Figura 3.17. Equipo Melt Temp utilizado para el análisis del punto de fusión de las perovskitas.

Fuente: Elaboración propia, 2022.

De forma inicial, la muestra del polvo fino de perovskita se colocó en un tubo capilar hasta un nivel de llenado de entre 2 mm y 3 mm. Dicho capilar, se colocó en el soporte calefactado del equipo, donde se llevó a cabo la rampa de temperatura.

3.8.3. Análisis termogravimétrico y calorimetría diferencial de barrido

El análisis de la estabilidad térmica de la perovskita se realizó mediante un estudio Termogravimétrico y de calorimetría diferencial de barrido, esto mediante la utilización del analizador térmico simultáneo Discovery SDT 650 presente en el Laboratorio de Instrumentación de la Escuela de Ingeniería Química, este se muestra en la Figura 3.18a.. Los estudios se llevaron a cabo con la colaboración de la profesora María Elena Sibaja, MS.

Se siguió la metodología de Kamalarasan *et al.* (2020) y Waykar *et al.* (2020), empleando un incremento de temperatura de 5 °C/min para el estudio en un rango de temperatura de 25 °C a 900 °C. El análisis se realizó empleando un flujo de 50.0 mL/min de nitrógeno grado UAP.

Para la realización del estudio, se colocó 8.15 mg de la muestra de perovskita en una cápsula de alúmina de 90 μ L en uno de los brazos unidos con la balanza del equipo. También, se colocó una cápsula de alúmina vacía como parte del blanco para la realización del análisis simultáneo de DSC y TGA. Estos se muestran en la Figura 3.18b..



Figura 3.18. Sistema para la realización del análisis TGA y DSC. a. Equipo Discovery SDT 650, b. Portamuestras con la cápsula con perovskita y la cápsula vacía

Fuente: Elaboración propia, 2022.

3.8.4. Espectro Infrarrojo

La obtención del espectro Infrarrojo de la perovskita se realizó mediante el equipo de la marca Discovery modelo Nicolet 6700 ubicado en el CELEQ con la colaboración de la profesora María Elena Sibaja, MS. El equipo empleado se muestra en la Figura 3.19a.

El análisis de la muestra se realizó en mediante una reflectancia total atenuada (ATR) empleando un cristal de diamante. Previo a la medición, se le realizó una purga inicial al equipo con nitrógeno gaseoso grado UAP y se agregó nitrógeno líquido al compartimiento del detector. Posteriormente, se realizó una prueba blanco para considerar las señales propias del sistema que no corresponden a la muestra. Seguidamente, se colocó una punta de espátula de perovskita en el cristal y se ajustó la barra de compresión, como se muestra en la Figura 3.19b.



Figura 3.19. Sistema para la obtención del espectro infrarrojo. a. Equipo Discovery Nicolet 6700, b. Barra de compresión con la muestra de perovskita en el cristal.

Fuente: Elaboración propia, 2022.

3.8.5. Microscopía de barrido electrónico

El estudio se llevó a cabo tanto para la perovskita en polvo como para la perovskita que fue depositada en el sustrato de vidrio. Dicho análisis se realizó mediante la colaboración de Bárbara Miranda Morales, PhD. en el Centro de Investigación en Estructuras Microscópicas (CIEMic). El equipo empleado para el análisis correspondió al Hitachi SB700N, mostrado en la Figura 3.20.

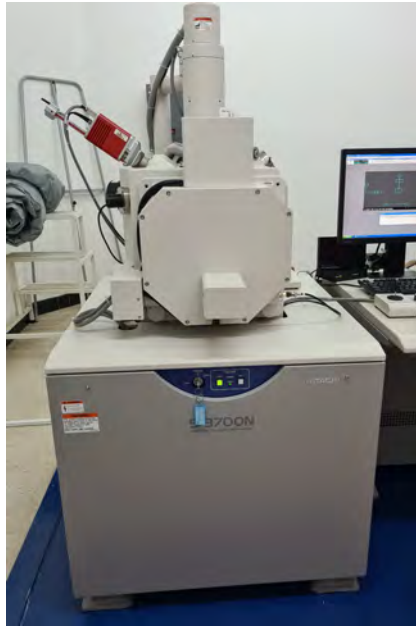


Figura 3.20. Equipo Hitachi SB700N utilizado para el análisis SEM/EDX de la perovskita.
Fuente: Elaboración propia, 2022.

El estudio EDX se realizó a la muestra de perovskita en polvo y depositada en el sustrato de vidrio. Para esto, ambas muestras se colocaron en un portamuestras de 53 mm de diámetro mediante el uso de cinta doble cara. Seguidamente, se realizó el análisis en el equipo Hitachi SB700N, junto con la utilización del software Iridum Ultra para la identificación de los compuestos y su respectivo porcentaje. En la Figura 3.21 se presentan las muestras utilizadas para el estudio y su colocación dentro del equipo.



a.



b.

Figura 3.21. Sistema para la realización del análisis EDX. a. Perovskita depositada y en polvo en el portamuestras, b. Portamuestras dentro de la cámara del equipo.
Fuente: Elaboración propia, 2022.

El análisis SEM se realizó a los cristales perovskita que fueron depositados en el sustrato de vidrio. Para la correcta colocación en el portamuestras del equipo, el sustrato debió ser quebrado previamente mediante la utilización de la cortadora de vidrio con punta de diamante. La muestra de perovskita depositada fue colocada en un portamuestras de 53 mm de diámetro utilizando cinta doble cara de carbón. Posteriormente, para llevar a cabo el análisis, debido a que los cristales de perovskita son semiconductores, se requirió realizar un recubrimiento del catalizador con oro. El recubrimiento se realizó mediante el equipo Quorum EMS150RS, mostrado en la Figura 3.22. El proceso de impregnación se llevó a cabo empleando una corriente y tiempo de pulverizado de 50 mA y 240 s, respectivamente.



Figura 3.22. Equipo Quorum EMS150RS.

Fuente: Elaboración propia, 2022.

En las Figuras 3.23a. y 3.23b., se presentan las muestras de perovskita recubiertas con oro. En conjunto con el estudio de la superficie del sustrato, se realizó un análisis de corte transversal. Para esto, se colocó el sustrato de forma vertical, con la utilización de cinta doble cara, en un portamuestras de 25 mm de diámetro y posteriormente, se recubrió con oro. La muestra obtenida para la realización del análisis de corte transversal, se presenta en la Figura 3.23c.

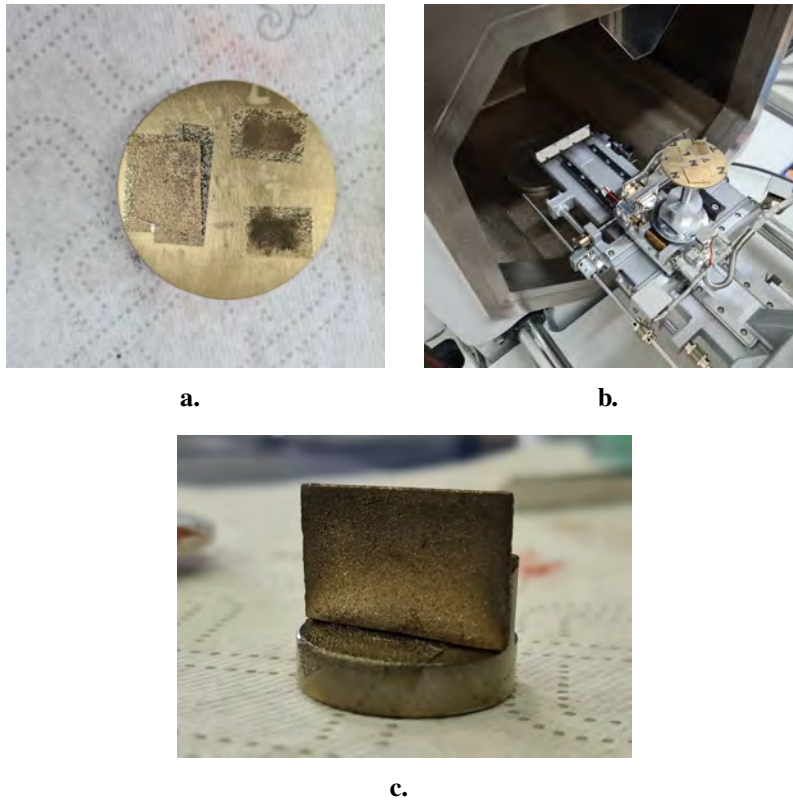


Figura 3.23. Muestras la realización del análisis SEM. a. Portamuestras con la perovskita recubierta, b. Portamuestras dentro de la cámara del equipo. c. Portamuestras con el sustrato empleado para el análisis de corte transversal.

Fuente: Elaboración propia, 2022.

4. ANÁLISIS DE RESULTADOS

Los principales resultados del proceso de síntesis, inmovilización y caracterización de las perovskitas, así como la reacción de fotorreducción y su desactivación, se muestran y analizan a continuación.

4.1. Síntesis de las perovskitas

Mediante la metodología planteada y con la colaboración de los profesores Marisol Ledezma Gairaud, Ph.D y Leslie W. Pineda Cedeño, Ph.D, se lograron sintetizar, las perovskitas de bismuto $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$, $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Cl}_9$ y $\text{Cs}_4\text{MnBi}_2\text{Cl}_{12}$. Las perovskitas en polvo obtenidas, se presentan en la Figura 4.1.

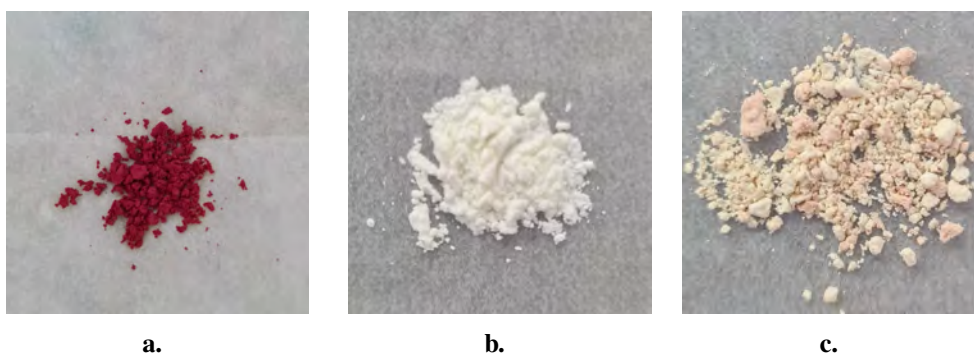


Figura 4.1. Polvo de las perovskitas a. $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$, b. $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Cl}_9$ y c. $\text{Cs}_4\text{MnBi}_2\text{Cl}_{12}$.
Fuente: Elaboración propia, 2022.

Como se puede observar en la Figura 4.1a., el polvo de la perovskita $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$, al igual que en los procesos de síntesis llevados a cabo en distintos estudios como los de Bresolin *et al.* (2020) Santamaría-Cordero (2019) y López-Mena (2020), resultó de un fuerte color rojo debido a la solución de yodo empleada, lo concuerda con el resultado obtenido a partir del proceso de síntesis teórico planteado por McCall *et al.* (2017). Para el caso de la perovskita $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Cl}_9$, el polvo sintetizado presentó un color blanco, al igual que en estudios como el realizado por Sheng *et al.* (2020). Mientras que, el polvo de la perovskita $\text{Cs}_4\text{MnBi}_2\text{Cl}_{12}$, presentó un color amarillo tenue similar a la coloración obtenida en la síntesis realizada por Wei *et al.* (2020).

Mediante un análisis XRD del polvo sintetizado, realizado con colaboración de Leonardo Quesada, Lic., se comprobó la pureza los compuestos perovskita, esto a partir de la

estructura cristalina, los parámetros de celda y la revisión de los números de pico que presentaron una mayor intensidad en el difractograma. Como valores teóricos para la comparación, se emplean índices de identificación de materiales publicados por El Centro Internacional de Datos de Difracción (ICDD) y los picos obtenidos en distintos estudios previos llevados a cabo para dichos compuestos.

Para el caso de la perovskita $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$, el difractograma obtenido se presenta en la Figura 4.2. En dicha Figura, se puede comprobar que los picos obtenidos coinciden con los picos teóricos planteados para el compuesto en estudios como los de Bresolin *et al.* (2020), Tailor y Satapathi (2020) y Ghosh *et al.* (2018). Estos estudios concuerdan en que algunos de los picos más relevantes en el difractograma de la perovskita $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ sintetizada mediante coprecipitación se presentan en los ángulos de 12.5° , 21° , 24.5° , 25.5° , 26° , 27.5° , 29.5° , 32.5° , 42.5° y 46° . Como se puede observar, los picos mencionados se presentan de forma distintiva en el difractograma experimental, permitiendo la comprobación de la pureza del compuesto.

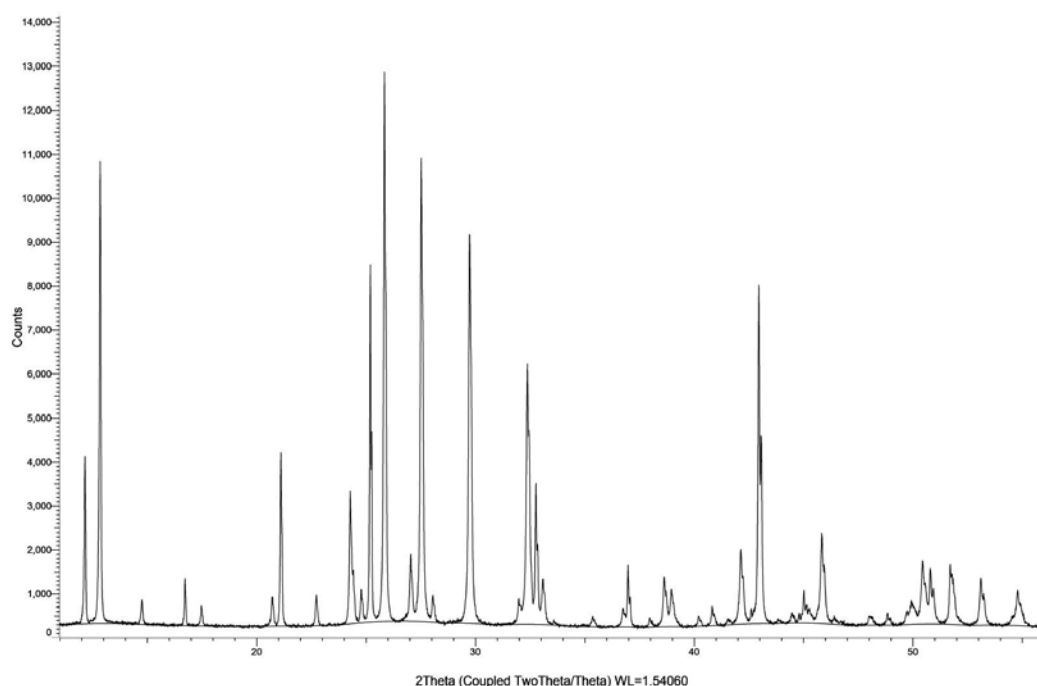


Figura 4.2. Difractograma obtenido para el polvo de la perovskita $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$.

Fuente: Elaboración propia, 2022.

En el estudio de Lindqvist *et al.* (1968) se establece que para este compuesto se presentaron parámetros de celda de 8.404 \AA para a y b , y 21.183 \AA para el parámetro c . Los

ángulos α y β presentan un valor de 90° y γ de 120° . Perteneciendo a una estructura hexagonal del grupo espacial P63/mmc. Dichos valores, coincidieron con lo obtenido para el compuesto sintetizado.

El difractograma obtenido del estudio XRD de la perovskita $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Cl}_9$ se presenta en la Figura 4.3. Los principales picos obtenidos en el difractograma para el compuesto sintetizado mediante coprecipitación, como menciona Sheng *et al.* (2020), corresponden a 23.5° , 30.5° , 33.5° , 41.5° y 48° . A partir del difractograma se puede observar la presencia de las señales mencionadas, lo que indica una alta pureza del compuesto sintetizado.

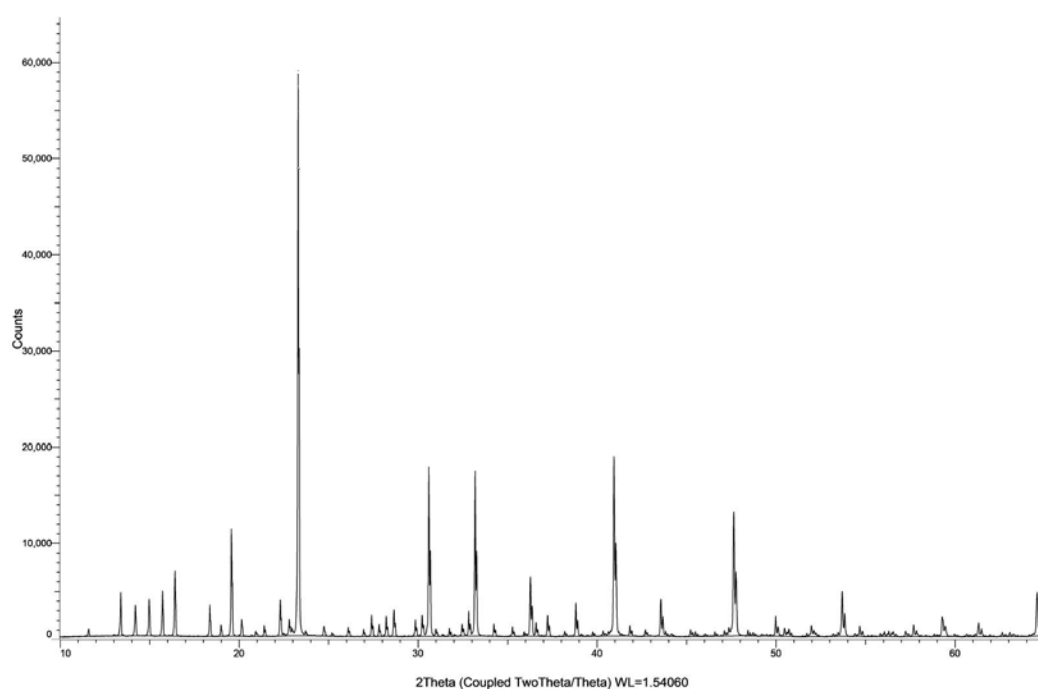


Figura 4.3. Difractograma obtenido para el polvo de la perovskita $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Cl}_9$.
Fuente: Elaboración propia, 2022.

En estudios como el realizado por Lin *et al.* (2021) y Leng *et al.* (2018), se ha determinado que este compuesto presenta una estructura ortorrómbica en conjunto con parámetros de celda de 18.65 \AA , 7.70 \AA y 13.30 \AA para a, b y c, respectivamente. Para los valores de los ángulos, se reportó para α , β y γ un valor de 90° . Siendo el compuesto perteneciente al grupo espacial Pmna 62.

En la Figura 4.4, se muestra el difractograma obtenido para la perovskita $\text{Cs}_4\text{MnBi}_2\text{Cl}_{12}$. En el estudio de Wei *et al.* (2020), se estableció que los picos más relevantes para el compuesto consisten en 14° , 23.5° , 28.5° , 34° , 41° y 48° . Mediante el difractograma obtenido,

se puede observar una alta coincidencia con los picos, siendo estos los más destacados, confirmando la composición del compuesto y una baja presencia de impurezas.

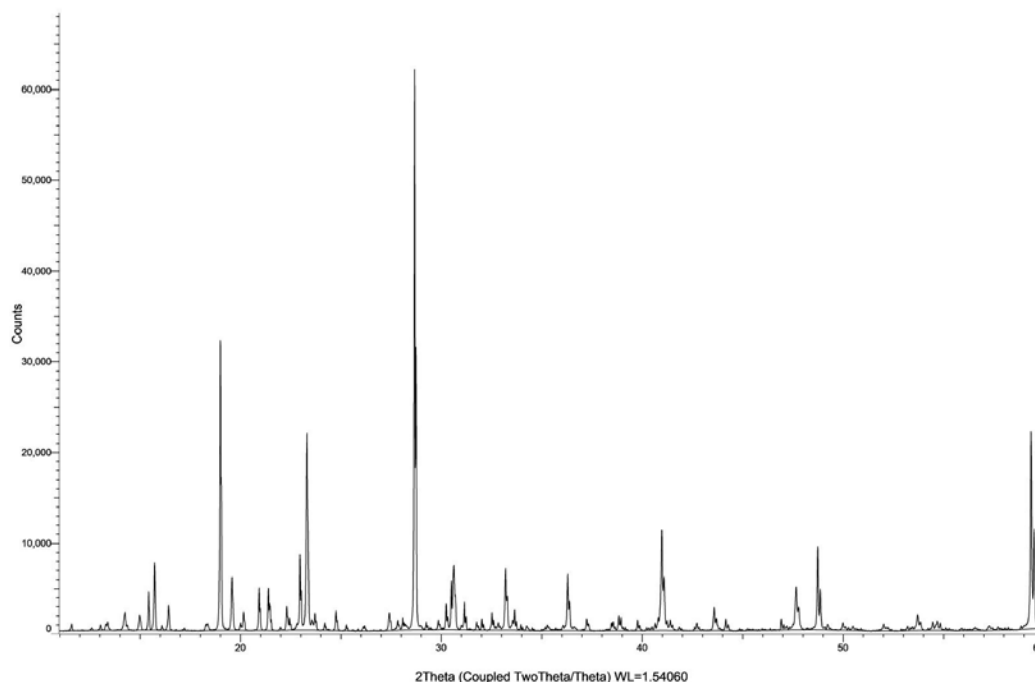


Figura 4.4. Difractograma obtenido para el polvo de la perovskita $\text{Cs}_4\text{MnBi}_2\text{Cl}_{12}$.
Fuente: Elaboración propia, 2022.

En el estudio de Wei *et al.* (2020), se determinaron los parámetros de celda de 7.5426 Å para a y b en conjunto con un valor de 36.9150 Å para c. A partir de las propiedades, la perovskita se reportó dentro del grupo espacial Trigonal R-3m.

Puesto que para los tres compuestos sintetizados, los picos presentados por los difractogramas experimentales coinciden mayoritariamente con los picos reportados teóricamente, se puede decir que se encuentran en fase perovskita y presentan una estructura acorde con la teoría. Además de esto, en los difractogramas obtenidos se puede observar que los picos son pronunciados, al contar con una intensidad alta y poco grosor, lo que indica que los compuestos son muy cristalinos, como era de esperarse para los cristales perovskita analizados.

Como parte del análisis del comportamiento de las perovskitas, se comprobó su solubilidad en distintos solventes. A partir de las realización de las pruebas en etanol, DMSO y DMF, se obtuvo que los cristales solamente se solubilizaron en los disolventes altamente polares, específicamente el DMSO, lo concuerda con lo planteado por Lin *et al.*

(2021). En las Figuras 4.5a. y 4.5b. se presentan las soluciones de la perovskita $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ en DMSO, en estas se puede observar que solamente se presenta una fase en la disolución, indicando una completa solubilidad del compuesto en el solvente.

A pesar de que las perovskitas presentaron una baja solubilidad en etanol, también se evaluó su solubilidad en una mezcla de DMSO y etanol, el resultado se presenta en la Figura 4.5c.. Como se puede observar, en el caso de una mezcla volumétrica de 50:50 de los solventes, persiste una clara separación de las fases de la solución puesto que una parte de la perovskita se encuentra sedimentada en la sección inferior del vial, caso contrario a las soluciones que cuentan solamente con DMSO como solvente. A pesar de que la solución fue sometida a un baño ultrasónico a temperatura ambiente durante 30 min, no se logró incrementar la solubilidad, por lo que se descartó esta mezcla al no ser apta para su utilización en los métodos de deposición.

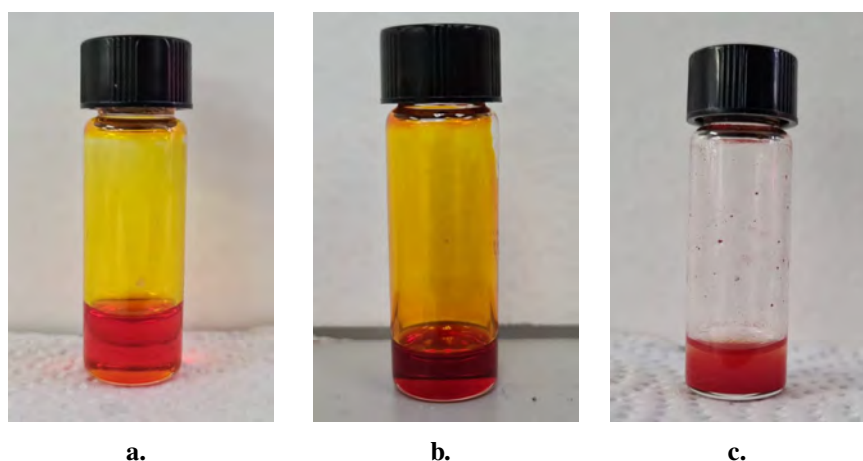


Figura 4.5. Solución de la perovskita $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ en a. DMSO en condiciones atmosféricas, b. DMSO anhidro, c. Mezcla volumétrica 50:50 de etanol y DMSO.

Fuente: Elaboración propia, 2022.

El comportamiento presentado por las perovskitas es acorde con lo mencionado por Lin *et al.* (2021), puesto que la interacción del cristal se lleva a cabo de forma completa solamente en solventes cuyo índice de polaridad es superior a valores de 5.0, como en el caso de los solventes DMSO y DMF. De los solventes comparados, el DMSO en condiciones ambientales y anhidro, cuyo índice de polaridad es de aproximadamente 7.2, fue el único que logró disolver las tres perovskitas en concentraciones superiores a 35 mmol/L, por lo que se seleccionó este como solvente de las soluciones. El DMF, a pesar de contar con un índice de polaridad de 6.4, solamente permitió la elaboración de soluciones con

concentraciones inferiores a 35 mmol/L para las perovskitas $\text{Cs}_4\text{MnBi}_2\text{Cl}_{12}$ y $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Cl}_9$, por lo que fue descartado.

En el Cuadro 4.1, se presentan las concentraciones máximas para las soluciones saturadas de perovskita preparadas tanto en DMSO en condiciones ambientales como DMSO anhidro. Como se puede observar, al igual que en el estudio de López-Mena (2020), la mayor solubilidad en el solvente la presentó la perovskita $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$. Mientras que, para el caso de las perovskitas $\text{Cs}_4\text{MnBi}_2\text{Cl}_{12}$ y $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Cl}_9$, se requirió la adición de un mayor volumen de DMSO en conjunto con la utilización de un baño ultrasónico sin calor para lograr la disolución de la totalidad de la masa en el solvente.

Cuadro 4.1. Concentración máxima de las soluciones para cada una de las perovskitas en DMSO.

Perovskita	Concentración de la solución, C_n /(mmol/L)
$\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$	50
$\text{Cs}_4\text{MnBi}_2\text{Cl}_{12}$	35
$\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Cl}_9$	45

Las soluciones realizadas con DMSO y el polvo de las tres perovskitas evaluadas se presentan en la Figura 4.6.

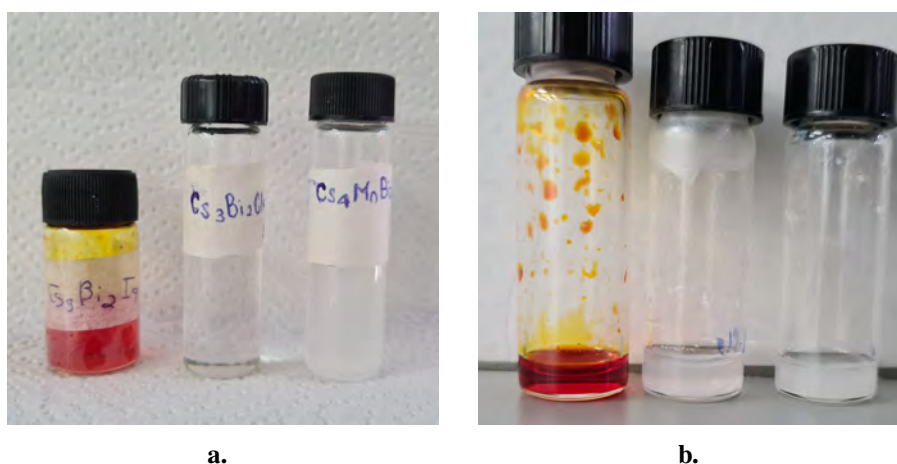


Figura 4.6. Soluciones de las perovskitas $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$, $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Cl}_9$ y $\text{Cs}_4\text{MnBi}_2\text{Cl}_{12}$, respectivamente, en: a. DMSO, b. DMSO anhidro.

Fuente: Elaboración propia, 2022.

En la Figura 4.6, donde se presentan las soluciones de las perovskitas $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ y $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Cl}_9$, puede observarse a simple vista una mayor homogeneidad en la solución de estos compuestos y la no presencia de partículas flotantes. Caso contrario a lo presentado

por la perovskita $\text{Cs}_4\text{MnBi}_2\text{Cl}_{12}$, cuya solución presenta una visible suspensión de sólidos, a pesar de que corresponde a la solubilidad más baja con respecto a lo presentado en el Cuadro 4.1, lo que es un indicativo de la baja solubilidad de la perovskita en el solvente. Dicho comportamiento coincide con los resultados de Wei *et al.* (2020), donde se menciona que esta perovskita a pesar de ser soluble en distintos solventes polares, su solubilidad es baja, produciendo una rápida precipitación del sólido o la presencia de partículas flotantes en la solución.

Al comparar el caso de la utilización del disolvente anhidro y el disolvente expuesto a condiciones atmosféricas, la diferencia más apreciable corresponde a la coloración de la solución de la perovskita $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ que se puede observar en la Figura 4.6b. para el solvente anhidro, donde se presenta una tonalidad más oscura y brillante en la solución, mostrando una mayor similitud al color de los cristales de la Figura 4.1a., lo que indica una baja alteración de las condiciones de los cristales de la perovskita. Lee *et al.* (2020), menciona que los solventes polares y la presencia de humedad puede generar una afectación en la estructura de las perovskitas, causando cambios en las coloraciones y sus propiedades físicas y químicas, que usualmente pueden llevar a un proceso de degradación. Es por esto, que se recomienda la utilización de condiciones anhidras con el fin de evitar una pérdida de las propiedades ópticas del material.

4.2. Sistema de reacción para la fotorreducción del CO_2

Como parte del montaje del sistema de reacción planteado, se realizó la inmovilización de las perovskitas previamente sintetizadas. Para cada una de estas deposiciones, se siguió la metodología planteada por López-Mena (2020). Puesto que tanto la inmovilización mediante la adición del compuesto binder como la adición de una capa de TiO_2 requieren de la adición del catalizador mediante la técnica de drop casting, se evaluó el método de secado empleado con el fin de utilizar el que permitiera una menor diferencia de la masa depositada con respecto a la masa máxima que se puede depositar en el sustrato. En el Cuadro 4.2, se presentan los resultados.

Cuadro 4.2. Diferencia de la masa de perovskita depositada con respecto a la masa máxima que se puede depositar para las variaciones del método de drop casting.

Perovskita	Diferencia promedio con respecto a la masa máxima depositada, $m_d/(g)$	
	Drop casting en plantilla	Drop casting en horno
$Cs_3Bi_2I_9$	0.02371	0.00247
$Cs_4MnBi_2Cl_{12}$	0.00668	0.00245
$Cs_3Bi_2Cl_9$	0.01970	0.00217

Como se puede observar en el Cuadro 4.2, para las perovskitas evaluadas se presenta una menor diferencia con respecto a la masa máxima depositada al utilizar el horno de vacío, lo que indica una mayor presencia de disolvente en la deposición de catalizador al emplear una plantilla de calentamiento. También, se presentó para ambos casos que la deposición de la perovskita $Cs_3Bi_2I_9$, retuvo una mayor cantidad de solvente, lo que se asocia a la alta higroscopicidad del compuesto. Mientras que, la perovskita $Cs_4MnBi_2Cl_{12}$ retuvo la menor cantidad de solvente, concordando con el comportamiento teórico ante los solventes polares, como lo menciona Wei *et al.* (2020).

Las capas de catalizador depositado mediante el método de drop casting en el sustrato de vidrio para la perovskita $Cs_3Bi_2I_9$ se presentan en la Figura 4.7. En esta se muestra que la deposición donde se utilizó el método con plantilla de calentamiento contó con una capa poco rugosa en la superficie. Mientras que en la capa de catalizador cuya deposición se llevó a cabo al vacío, se puede apreciar una superficie más rugosa. Dichas diferencias en la Figura 4.7, se asocian a los valores mostrados en el Cuadro 4.2, puesto que el fenómeno de aglomeramiento de las partículas de catalizador en la superficie que forman la película lisa mostrada en la Figura 4.10a., impide la correcta evaporación del solvente, como lo menciona UVEG *et al.* (2020). Este fenómeno, también produce irregularidades superficiales, que son apreciables en el borde del sustrato de vidrio y estas no son deseables en el sistema puesto que dificultan el paso del flujo del líquido y el contacto del CO_2 con el catalizador en la superficie expuesta a la intensidad lumínica. Es por esto, que se descartó el método de deposición empleando la plantilla de calentamiento y solamente se realizó la eliminación del solvente en el horno de vacío.

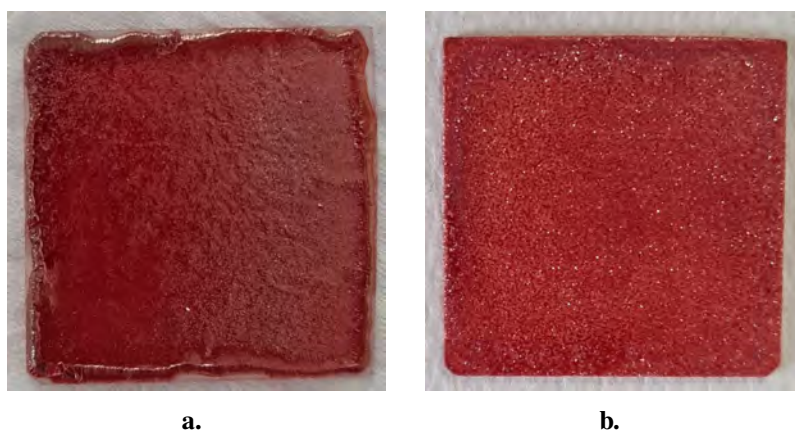


Figura 4.7. Comparación de las deposiciones de la perovskita $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ en el sustrato de vidrio al utilizar a. plantilla de calentamiento, b. horno de vacío.

Fuente: Elaboración propia, 2022.

A pesar de que estudios como el de López-Mena (2020), comparan aspectos como la adherencia de cada uno de los posibles métodos de deposición, se verificó la cantidad de deposiciones que permitió un menor porcentaje de lavado, a partir de la adición de perovskita mediante drop casting utilizando un horno de vacío. En el Cuadro 4.3, se muestran los porcentajes de perovskita que fue lavada del sustrato según la cantidad de deposiciones para cada uno de los métodos de inmovilización planteados.

Cuadro 4.3. Promedio del porcentaje de masa de perovskita lavada del sustrato para cada uno de los métodos de inmovilización a partir de la utilización de una y dos deposiciones empleando un secado en horno de vacío.

Método de deposición	Porcentaje de masa de perovskita lavada del sustrato, $P_{lav}/(\text{adim})$	
	Una deposición	Dos deposiciones
Drop casting	31.44	18.85
Adición de binder	11.37	8.18
Película de TiO_2	27.33	22.19

Como se puede observar en el Cuadro 4.3, para los tres métodos de inmovilización de las perovskitas, la utilización de dos deposiciones permitió un menor porcentaje de masa lavada como resultado del paso del flujo del líquido. Esto indica, que la adición de una capa adicional, permite una mayor impregnación del material catalizador al sustrato de vidrio, además de que se presenta un bajo arrastre asociado a la aglomeración de las partículas del material.

Al comparar los valores obtenidos para cada uno de los métodos de deposición, se puede observar que estos se asemejan a los obtenidos por López-Mena (2020) puesto que la adición del compuesto binder permitió un menor lavado del catalizador del sustrato de vidrio utilizado. Dicho comportamiento se asocia al efecto producto de la presencia del compuesto aglutinante, ya que este mejora la adherencia a la superficie del sustrato de vidrio.

Puesto que para los tres métodos se obtuvo un menor lavado al emplear las dos deposiciones, se seleccionó la adición de ambas capas para llevar a cabo la reacción de fotorreducción.

A partir del sistema de reacción establecido y las perovskitas sintetizadas, se llevó a cabo el proceso de fotorreducción del CO_2 en medio acuoso. Como parte del análisis, se estudiaron los resultados obtenidos mediante las pruebas blanco con el fin de descartar la presencia de otros compuestos provenientes de medios externos.

Las pruebas blanco consistieron en pruebas sin la presencia de perovskita, sin la presencia de irradiación lumínica y sin la presencia de CO_2 , por lo que para las primeras dos de las tres pruebas blanco realizadas, solamente se obtuvieron dos picos correspondientes a la señal asociada al aire y la señal del CO_2 presente. En la prueba donde solo se utilizó la perovskita y la irradiación lumínica, únicamente se presentó la señal correspondiente al aire, debido a que en este caso no se suministró CO_2 al sistema.

En la Figura 4.8, se presentan los resultados obtenidos para la muestra sin el uso de CO_2 y el blanco sin la irradiación lumínica, por lo que también se presenta la ausencia del pico correspondiente a la señal del CO_2 , esto se puede confirmar al comparar con los picos del gas patrón presentados en la Figura 3.15.

Mediante los resultados de las pruebas blanco, se logró determinar la ausencia de productos de reacción en el sistema, lo que confirma que no se lleva a cabo la reacción de fotorreducción en condiciones donde no se presenten alguno de estos tres componentes principales. De la misma manera, al indicar solo la presencia de aire y de CO_2 en la muestra del producto, permiten establecer que no se da una aparición de productos de reacción u otros compuestos asociados a factores externos al sistema de reacción.

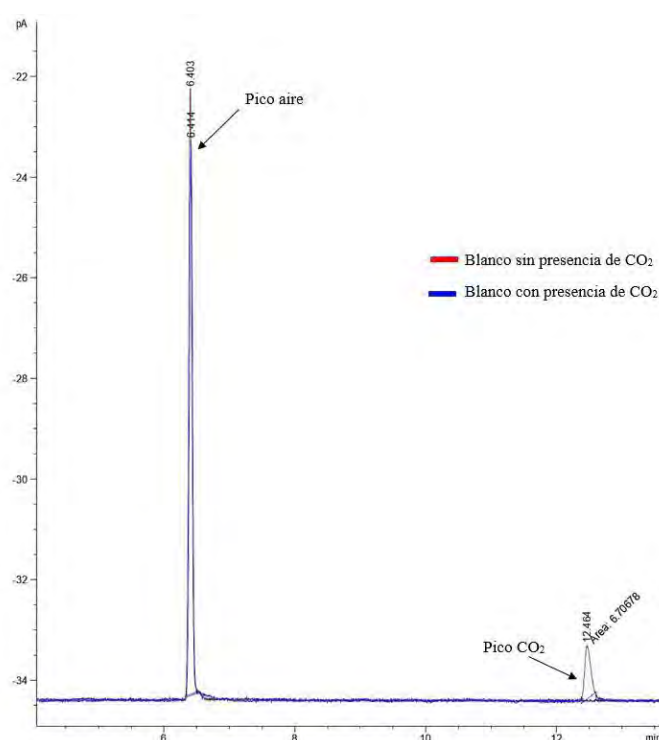


Figura 4.8. Comparación de las señales obtenidas en el cromatograma para el blanco con la presencia de CO₂ y sin la presencia de CO₂.

Fuente: Elaboración propia, 2022.

Como parte de la evaluación del comportamiento de las perovskitas en la fotorreducción, se realizaron corridas preliminares para cada una de estas con el fin de comprobar la presencia de actividad fotocatalítica en el medio con intensidad lumínica y flujo volumétrico de CO₂ burbujado.

Al someter las distintas deposiciones de la perovskita Cs₃Bi₂Cl₉ a condiciones de irradiación lumínica de 50 mW/cm², 100 mW/cm², 150 mW/cm² y 200 mW/cm², en conjunto con flujos volumétricos de 12.5 μL/min, 42.5 μL/min y 72.5 μL/min, no se logró la generación de productos incluso después de 7 h de reacción, determinándose que dicha perovskita no reaccionó bajo estas condiciones. Teóricamente, como lo reportó Leng *et al.* (2018), esta perovskita presenta valores de banda prohibida cercanos a 3.00 eV, por lo que su mayor absorción se encuentra en los valores inferiores de longitud de onda del espectro visible. Estudios como el de Sheng *et al.* (2020), mencionan que debido a las propiedades de dicho compuesto, es de esperarse que se requiera una absorción de energía considerable por parte de los cristales para contar con la energía suficiente para llevar a

cabo la reacción fotocatalítica. Es por esto, que cuenta con un requerimiento elevado de tiempo de reacción e intensidad lumínica para la obtención de productos de reacción.

De la misma manera, no se logró detectar la presencia de productos de reacción en el análisis cromatográfico para la muestra del sistema donde se utilizó la perovskita $\text{Cs}_4\text{MnBi}_2\text{Cl}_{12}$, después de verse expuesta durante 7 h a irradiación lumínica de intensidades desde los 50 mW/cm^2 hasta los 200 mW/cm^2 y un bombeo de CO_2 burbujeado en NaOH. Al emplear las distintas intensidades lumínicas y concentraciones de NaOH, el cromatograma resultante solamente presentó las señales asociadas al CO_2 y al aire del sistema. Por lo que se estableció, de la misma manera, que esta perovskita no presentó actividad fotocatalítica detectable en las condiciones de reacción propuestas.

Al igual que para la perovskita $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Cl}_9$, la perovskita $\text{Cs}_4\text{MnBi}_2\text{Cl}_{12}$ presenta valores de banda prohibida altos, en este caso superiores a los 3.00 eV como lo indica Wei *et al.* (2020). Por lo que, a pesar de que sí presenta absorción en el espectro visible, esta también requiere absorber una alta cantidad de energía lumínica, especialmente en las longitudes de onda inferiores del espectro, para contar con la energía mínima de activación para la reacción.

A diferencia de las perovskitas anteriores, al evaluar las deposiciones de la perovskita $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ a intensidades lumínicas desde 50 mW/cm^2 hasta 200 mW/cm^2 , en conjunto con flujos volumétricos desde los $12.5 \mu\text{L/min}$ hasta los $72.5 \mu\text{L/min}$, esta sí presentó una actividad fotocatalítica detectable en dichas condiciones. En la Figura 4.9, se presenta uno de los resultados obtenidos en las condiciones de $12.5 \mu\text{L/min}$ con 50 mW/cm^2 . Como se puede observar en el cromatograma, se mantiene la presencia del CO_2 en la muestra a pesar de que se presenta el producto de reacción, que corresponde al CO, esto debido a que el reactivo no se consume en su totalidad. Al tenerse solamente el pico asociado a la señal del gas CO, se puede determinar que los demás productos, que corresponden al CH_4 y el H_2 , no se producen en cantidades detectables por el método. La presencia de CH_4 también puede ser descartada en la fase gaseosa de la muestra debido a que la señal emitida por el FID no presentó ningún tipo de perturbación y puesto que dicho detector es más sensible a la presencia del CH_4 , en comparación con el TCD, permite la determinación del compuesto aún en cantidades bajas. Por lo tanto, se puede establecer que en la fase gaseosa de la muestra, el producto mayoritario corresponde al CO.

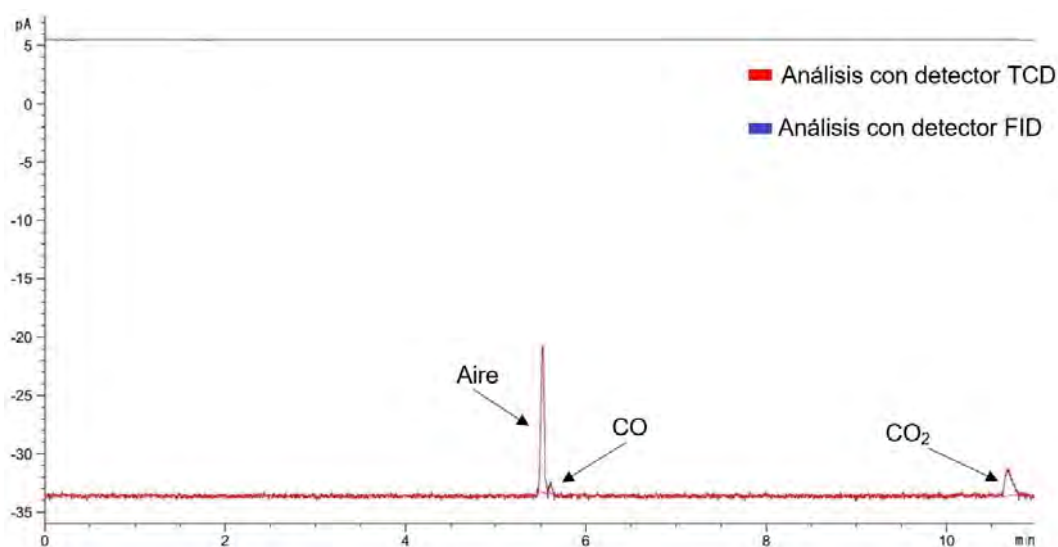


Figura 4.9. Señales obtenidas en el análisis cromatográfico para las pruebas preliminares de la perovskita $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$.

Fuente: Elaboración propia, 2022.

Para la perovskita $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$, se presentaron productos de reacción después de 30 min de iniciada la reacción, lo cual es acorde con su banda prohibida que teóricamente, como lo determinó Leng *et al.* (2018), presenta un valor promedio de 2.28 eV, con una máxima absorción entre los 500 nm y 700 nm. Sheng *et al.* (2020) menciona que dicha perovskita no requiere de una alta absorción de irradiación lumínica para lograr un alcance la energía mínima de activación de la reacción en el espectro lumínico empleado, en comparación con las perovskitas $\text{Cs}_4\text{MnBi}_2\text{Cl}_{12}$ y $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Cl}_9$, por lo que presenta menores tiempos de reacción.

En conjunto con la nula actividad fotocatalítica por parte de las perovskitas $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Cl}_9$ y $\text{Cs}_4\text{MnBi}_2\text{Cl}_{12}$, posterior a 30 min de iniciado el tiempo de reacción, se presentó una marcada coloración gris en los cristales depositados en el sustrato. Dicho cambio de coloración puede ser generado por un lavado excesivo, causado por el flujo de NaOH que dejó en exposición rastros de perovskita que fue calcinada durante la deposición o ser un indicativo de un posible cambio de fase o degradación por fotocorrosión. Es por esto, que se realizó la comprobación de los cambios en una placa de Petri donde fueron colocados los sustratos y expuestos a condiciones de un medio sin CO_2 y sin irradiación lumínica. En la Figura 4.10, se muestran los cambios presentados por los fotocatalizadores en los distintos medios estudiados.

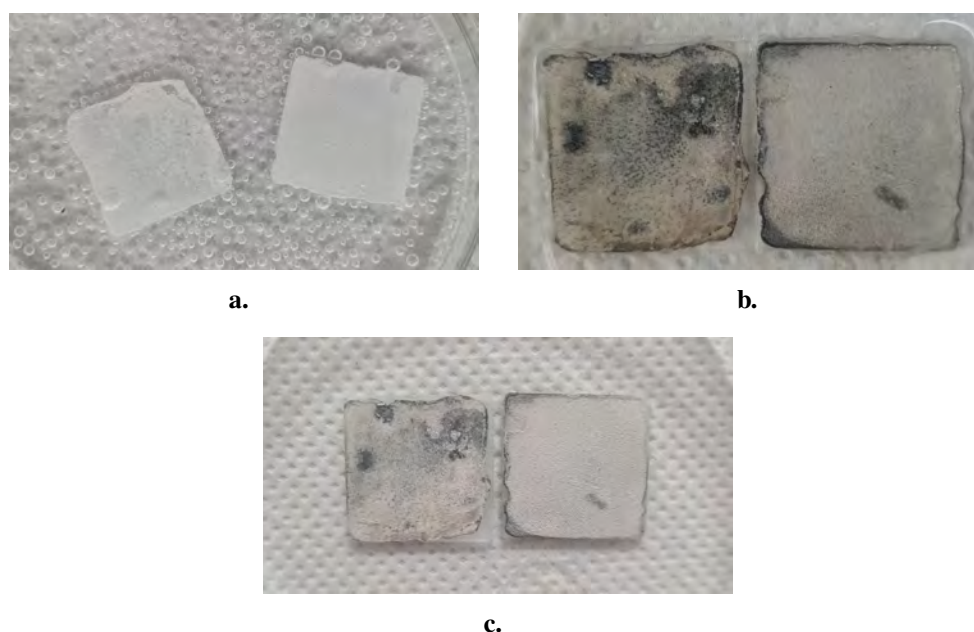


Figura 4.10. Perovskitas $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Cl}_9$ y $\text{Cs}_4\text{MnBi}_2\text{Cl}_{12}$, respectivamente, después de a. encontrarse en un medio de NaOH con CO_2 burbujeado sin presencia de irradiación lumínica. b. NaOH con CO_2 burbujeado e irradiación lumínica de 100 mW/cm^2 durante 30 min. c. mantenerse en un medio seco y sin presencia de irradiación lumínica durante 7 días.

Fuente: Elaboración propia, 2022.

Como se puede observar, al introducir las perovskitas en una placa de Petri con NaOH y CO_2 burbujeado, sin la presencia de irradiación lumínica, no se da un cambio de color apreciable en la superficie de las perovskitas depositadas incluso después de más de 5 h de encontrarse en el medio. Mientras que, al someter dichas perovskitas a una irradiación lumínica de 100 mW/cm^2 , se da un cambio de coloración al transcurrir un tiempo de 30 min. Esto indica que, a pesar de que a simple vista sí hay un efecto de lavado de la perovskita del sustrato, el cambio de coloración no es un efecto solamente asociado a un lavado excesivo puesto que la presencia del medio acuoso sin intensidad lumínica, como se muestra en la Figura 4.10a., sería suficiente como para lavar el catalizador del sustrato de vidrio.

En la Figura 4.10c., se puede observar que después de 7 días, la coloración oscura de los cristales de perovskita depositados empezó a desaparecer, volviendo la tonalidad original. Dicho retorno a la condición inicial, corresponde a un indicativo de un cambio de fase y no una calcinación. El efecto observado coincide con lo mencionado por Tailor y Satapathi (2020), puesto que el estudio muestra que la perovskita $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Cl}_9$, en un

medio de reacción gaseoso, presenta una fotodegradación reversible después de 15 min de exposición lumínica, pero al verse en un medio oscuro y seco, puede volver a su condición inicial después de 3 h. En el caso de la Figura 4.10c., se puede determinar que la perovskita no volvió del todo a la condición inicial, lo cual puede ser causado debido a que se expuso durante un tiempo mayor a la irradiación lumínica y también a la presencia de un medio acuoso, que puede incrementar la inestabilidad de la estructura y acelerar los procesos de fotocorrosión del material.

Al comparar los cambios de las perovskitas $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Cl}_9$ y $\text{Cs}_4\text{MnBi}_2\text{Cl}_{12}$ que se muestran en las Figuras 4.10b. y 4.10c., se puede observar que la perovskita $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Cl}_9$ presenta una tonalidad más oscura en sus cristales depositados. Esto puede asociarse a una menor resistencia a la degradación propiciada por el medio acuoso al requerir de un menor tiempo para presentar cambios físicos, además de una mayor afectación, coincidiendo con los estudios de Sheng *et al.* (2020) y Wei *et al.* (2020).

Otro factor a considerar, corresponde al aumento de la inestabilidad de las perovskitas en presencia de solventes muy polares como el DMSO, como se mostró en el estudio de Wei *et al.* (2020) específicamente para el caso de la perovskita $\text{Cs}_4\text{MnBi}_2\text{Cl}_{12}$. A pesar de que este disolvente es recomendado y ampliamente utilizado debido a la alta solubilidad de las perovskitas de bismuto, se han presentado afectaciones de las propiedades químicas cuando estas se encuentran en solución durante tiempos superiores a 1 h. Por lo que la utilización del DMSO también puede asociarse a la baja actividad fotocatalítica presentada por las perovskitas en el medio en conjunto con la inestabilidad mostrada en el medio de reacción.

Con el fin de estudiar el cambio estructural presentado por las perovskitas al verse sometidas a las condiciones de reacción propuestas, se realizó un estudio XRD a los cristales después de ser irradiados durante 1 h. Los difractogramas resultantes del análisis estructural de los fotocatalizadores, se presentan en las Figuras 4.11 y 4.12 para las perovskitas $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Cl}_9$ y $\text{Cs}_4\text{MnBi}_2\text{Cl}_{12}$ respectivamente.

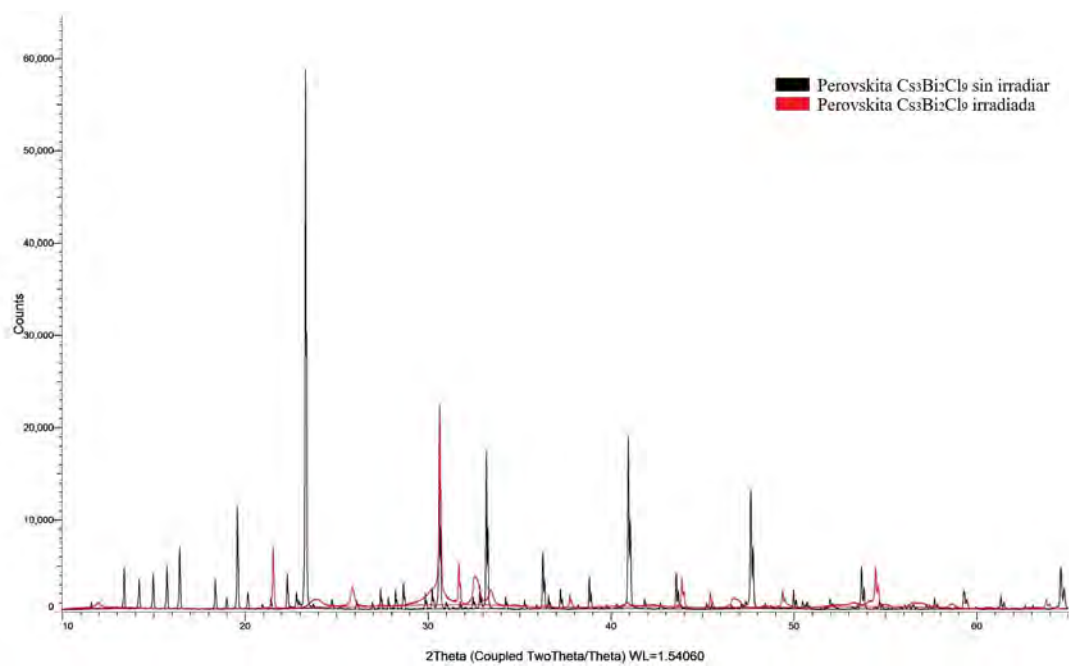


Figura 4.11. Difractograma obtenido para el polvo de la perovskita $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Cl}_9$ irradiada durante 1 h.

Fuente: Elaboración propia, 2022.

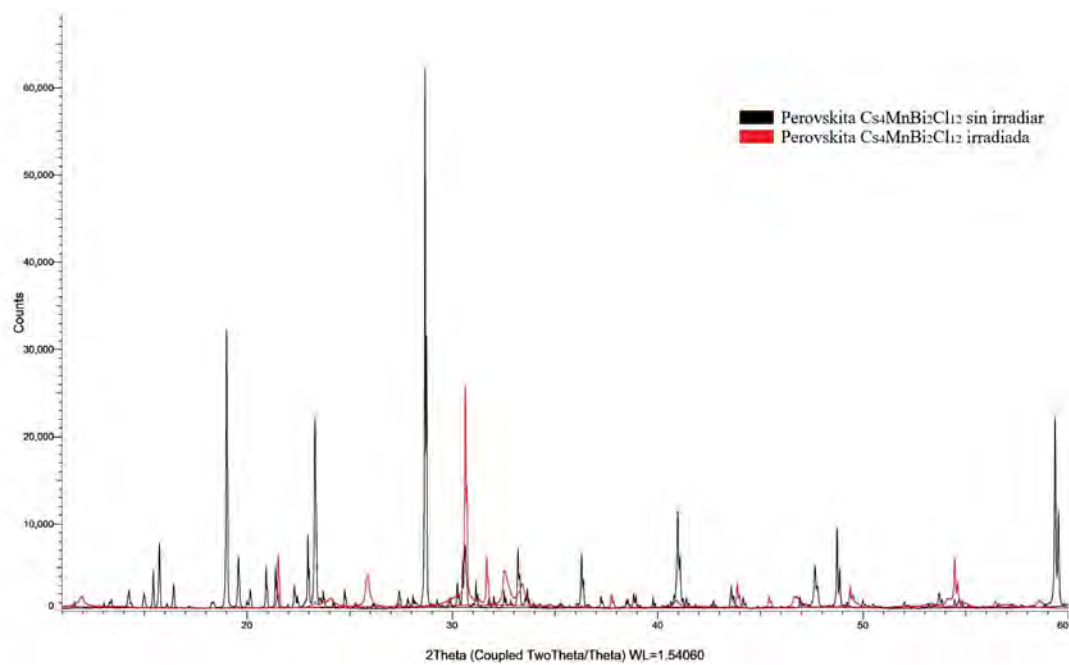


Figura 4.12. Difractograma obtenido para el polvo de la perovskita $\text{Cs}_4\text{MnBi}_2\text{Cl}_{12}$ irradiada durante 1 h.

Fuente: Elaboración propia, 2022.

Al comparar los picos obtenidos en los difractogramas para el compuesto sin irradiar con los obtenidos para el compuesto irradiado en ambas perovskitas, se puede observar que se presentan cambios considerables tanto en el ángulo de aparición como en la intensidad. Esto corresponde a un indicativo de que las condiciones utilizadas conllevan a un cambio en la estructura de la perovskita junto con sus propiedades cristalinas y de grupo espacial. Lo que permite determinar que se da una afectación en los compuestos y por ende, sus propiedades.

Saparov y Mitzi (2016) mencionan que, a pesar de que los compuestos perovskita cuentan con una gran estabilidad bajo distintas condiciones, se puede dar un efecto de distorsión de su estructura cristalina al verse esta sometida a distintos factores externos, tales como temperatura, irradiación lumínica y humedad. Dichas distorsiones, afectan los ángulos de la estructura, causando deformaciones que generan un cambio considerable en el arreglo original del cristal. Además de esto, los efectos de distorsión también son causantes de cambios en los valores de banda prohibida iniciales de los compuestos, variando el intervalo de longitud de onda donde se presenta la mayor absorción lumínica. Esto impide la presencia de actividad fotocatalítica en las longitudes de onda donde el compuesto presenta una absorción máxima de forma teórica.

En conjunto con el cambio presentado por ambas perovskitas, al comparar los difractogramas para de los compuestos irradiados, se puede observar que estos se asemejan entre sí. En la Figura 4.13 se presenta la comparación de ambos difractogramas.

En la Figura 4.13, se muestra que las señales emitidas por ambas perovskitas se traslapan entre sí al presentar poca diferencia en la posición con respecto al ángulo y la intensidad de cada uno de los picos, lo que indica que las perovskitas después de encontrarse en el medio de reacción, presentan un cambio o degradación a un compuesto en común. Al comparar con distintos compuestos se determinó que las señales emitidas coinciden con las registradas para el CsCl, BiOCl y NaCl, compuestos que se asocian a los precursores utilizados durante el proceso de síntesis de las perovskitas. Además de esto, como se puede observar en la Figura 4.13, no se presentan señales asociadas al manganeso, pero sí se presentan señales amorfas sin identificar que pueden corresponder a este compuesto.

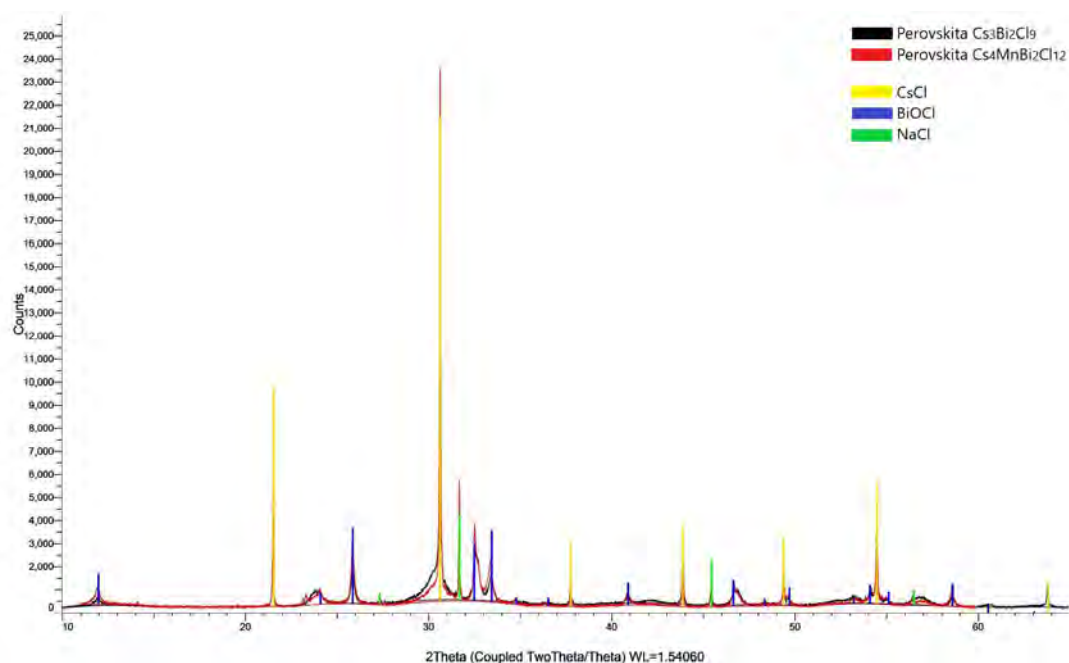


Figura 4.13. Difractograma obtenido para el polvo de las perovskitas $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Cl}_9$ y $\text{Cs}_4\text{MnBi}_2\text{Cl}_{12}$ irradiadas.

Fuente: Elaboración propia, 2022.

A partir de los resultados obtenidos al emplear las tres perovskitas de bismuto en el medio de reacción propuesto, para las perovskitas $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Cl}_9$ y $\text{Cs}_4\text{MnBi}_2\text{Cl}_{12}$ se estableció que estas no son aptas para la reacción de fotorreducción del CO_2 en un medio acuoso, debido a que sus propiedades físicas y químicas no permiten una estabilidad adecuada para contar con una actividad fotocatalítica suficiente en las condiciones de reacción empleadas en el presente estudio.

4.3. Efecto de las condiciones en la reacción de fotorreducción

Con el fin de determinar los efectos en el rendimiento de producción de CO al emplear distintas condiciones de reacción, se tomaron en consideración las variables propuestas en el Cuadro 3.1. Puesto que, como se estableció anteriormente, las perovskitas $\text{Cs}_4\text{MnBi}_2\text{Cl}_{12}$ y $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Cl}_9$ no presentaron una actividad fotocatalítica detectable mediante el método cromatográfico, se descartó su evaluación en el análisis llevado a cabo. Al utilizar solamente la perovskita $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$, se seleccionó como diseño experimental de la fotorreducción del CO_2 el método Taguchi L9, con 4 variables y 3 niveles experimenta-

les para cada una de las variables. En el Cuadro 4.4, se presentan los resultados para cada una de las condiciones del estudio.

Cuadro 4.4. Especificación de los niveles para cada variable considerada en la reacción de fotorreducción y el rendimiento de CO obtenido

Corrida	Intensidad luminosa, $I/$ (mW/cm ²)	Flujo volumétrico, $v/(\mu\text{L}/\text{min})$	Concentración de NaOH, $Cn/(\text{mol}/\text{L})$	Método de deposición	Rendimiento de CO promedio, $R/$ ($\mu\text{mol}/\text{h}\cdot\text{g}_{\text{cat}}$)
1	50	12.5	0.10	DC	328.11
2	50	42.5	0.15	AB	1107.11
3	50	72.5	0.40	PT	1153.67
4	100	12.5	0.15	PT	1186.15
5	100	42.5	0.40	DC	1154.72
6	100	72.5	0.10	AB	1159.82
7	150	12.5	0.40	AB	659.07
8	150	42.5	0.10	PT	1377.76
9	150	72.5	0.15	DC	937.19

A partir del Cuadro 4.4, se puede observar que los valores de rendimiento para las corridas realizadas, no siguen un patrón específico y a simple vista presentan una baja diferencia entre sí. Pero, tanto la variable de intensidad lumínica en el nivel de 50 mW/cm² junto con el método de deposición drop casting, presentaron los valores más bajos de rendimiento del producto. Además de esto, se muestra que el mayor rendimiento de reacción para las condiciones evaluadas, se presentó en la corrida que contó con un flujo de 42.5 $\mu\text{L}/\text{min}$, 150 mW/cm² de irradiación lumínica y una concentración de NaOH de 0.10 M. También, se determinó que el rendimiento más bajo, de las condiciones evaluadas, se presentó al emplear 12.5 $\mu\text{L}/\text{min}$ de flujo volumétrico, 50 mW/cm² de irradiación lumínica y una concentración de NaOH de 0.10 M.

Para los datos obtenidos en el Cuadro 4.4, se realizó el análisis de varianza para el diseño Taguchi L9, con el fin de determinar el aporte a nivel estadístico de cada una de las variables evaluadas y los resultados se presentan en el Cuadro 4.5. Para este diseño, la hipótesis nula plantea que se presenta una igualdad entre la media de los valores asociados a cada uno de los parámetros, mientras que la hipótesis alternativa indica que son

diferentes entre sí. Como se puede observar, el valor p para cada una de las fuentes es inferior a 0.05, lo que indica que se rechaza la hipótesis nula. Por lo tanto, para un 95 % de confianza, hay suficiente evidencia estadística como para decir que las medias de cada una de las fuentes evaluadas, es diferente entre sí, lo que indica que estas tienen un efecto estadísticamente significativo en la variable de respuesta que corresponde al rendimiento de CO producido.

Cuadro 4.5. Análisis de la varianza del diseño estadístico para el estudio del rendimiento del CO obtenido mediante la fotorreducción del CO₂.

Fuente	Grados de libertad	Suma de cuadrados	Valor p	Porcentaje de contribución
Intensidad luminosa, $I/(mW/cm^2)$	2	279356	6.65×10^{-05}	16.40
Flujo volumétrico, $v/(\mu L/min)$	2	769297	9.90×10^{-07}	45.16
Concentración NaOH, $Cn/(mol/L)$	2	47241	2.53×10^{-02}	2.77
Método de deposición	2	570283	3.54×10^{-06}	33.48
Error	9	37359		2.19
Total	17	1703536		100.00

En la suma de cuadrados y el porcentaje de contribución del Cuadro 4.5, se muestra que los valores mayores corresponden a los presentados por el flujo volumétrico y el método de deposición. Esto indica, que dichos factores presentan una mayor influencia en el rendimiento de CO durante la reacción de fotorreducción por lo que se puede decir que la variación de dichos parámetros permite una afectación considerable en los productos de reacción.

La concentración de NaOH, a pesar de que resultó ser significativa estadísticamente, presenta un porcentaje de contribución de 2.77 %. Al ser este inferior al 5 %, se determina que no tiene un efecto considerable en la variable de respuesta, esto en comparación con las demás variables evaluadas, que presentaron porcentajes de contribución superiores al 10 %.

El porcentaje de error, como se presenta en el Cuadro 4.5, solamente influye un 2.19 %, lo que indica en qué porcentaje los valores considerados no se acoplan al modelo. Puesto que el valor es inferior a un 5 %, no se considera que el error tenga una influencia considerable en los resultados estadísticos y se considera que estos pueden modelarse de forma adecuada mediante el método utilizado.

Con el fin de comparar los valores obtenidos para cada una de las variables evaluadas, se realizaron gráficos de los efectos principales para el rendimiento del CO en la reacción de fotorreducción, estos se presentan en la Figura 4.14.

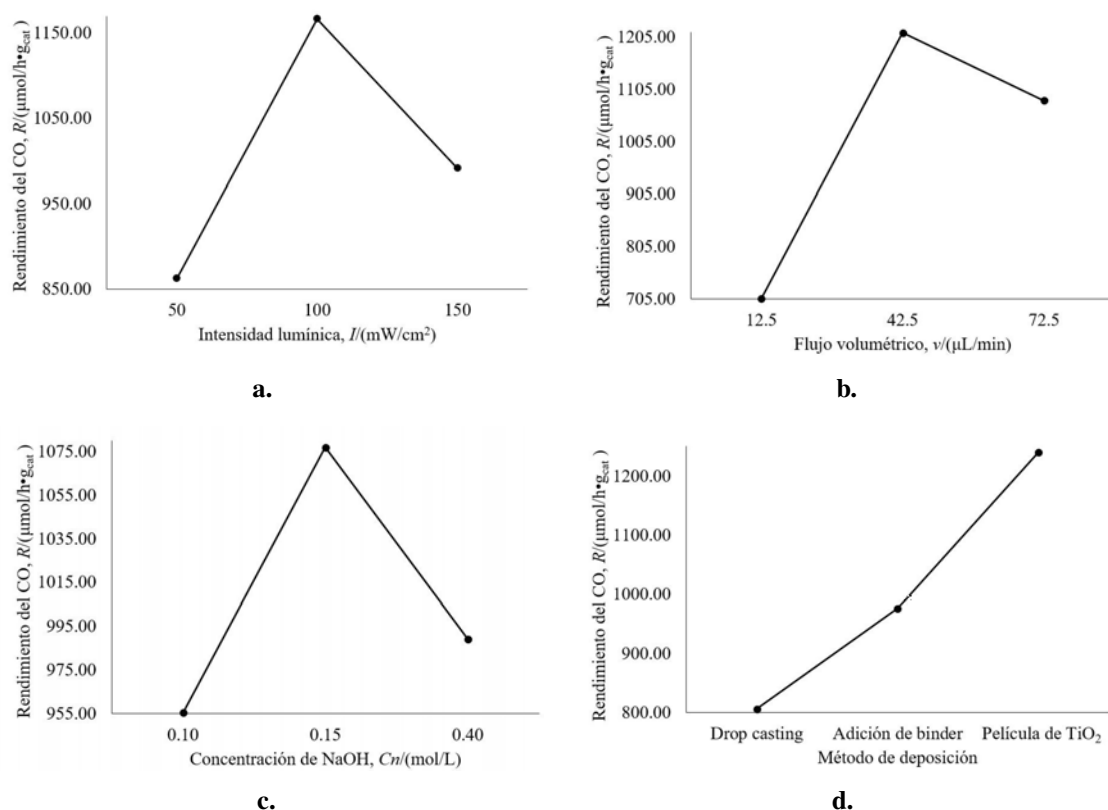


Figura 4.14. Media del rendimiento del CO obtenido durante la fotorreducción con respecto a: a. Intensidad lumínica, b. Flujo volumétrico alimentado, c. Concentración del NaOH, d. Método de deposición del fotocatalizador.

Fuente: Elaboración propia, 2022.

Para la variable de intensidad lumínica, que se presenta en la Figura 4.14a., se da un incremento en la producción en el nivel de valor medio, que corresponde a 100 mW/cm^2 . Como es de esperarse, el menor valor se presenta al emplear la intensidad lumínica más baja, puesto que se da una menor interacción en los electrones que cuando se emplea una intensidad luminosa de mayor valor. Al emplear el valor de 150 mW/cm^2 , se da un decremento en la producción de CO con respecto al valor medio. Dicho comportamiento se asocia a un efecto de saturación por parte de los electrones puesto que al contar con una mayor irradiación, se acelera la interacción de los pares electrón hueco, llevando a una saturación. De la misma manera, el comportamiento observado coincide con lo planteado por Dilla *et al.* (2017), que indica que en intensidades lumínicas mayores, se da un aumen-

to en la presencia de los portadores de carga, lo que puede favorecer una recombinación entre estos.

Al analizar el rendimiento de la producción de CO con respecto al flujo volumétrico, se toma en consideración que el tiempo de residencia del reactivo influye en la reacción puesto que al presentar un sistema en continuo con un menor flujo, el CO₂ permanece en contacto con el catalizador depositado y la luz irradiada durante una mayor cantidad de tiempo, facilitando la interacción de los electrones, lo que incrementa la cantidad de producto generado. Al contar con un mayor flujo volumétrico, se aumenta la movilidad del reactivo dentro del reactor, por lo que se presenta un menor tiempo para la interacción entre los compuestos involucrados, generándose una menor cantidad de CO. En la Figura 4.14b. se tiene un rendimiento mayor para el flujo de 42.5 μL/min y un rendimiento mínimo para el flujo de 12.5 μL/min, coincidiendo con lo presentado por Santamaría-Cordero (2019). Dicho comportamiento ocurre debido a que a pesar de que un mayor tiempo de residencia permite la obtención de una mayor cantidad de masa de producto, no conlleva a un mayor rendimiento puesto que se presenta una menor producción de moles de CO con respecto al tiempo.

En la Figura 4.14c., se muestra que a pesar de que no se presenta, a simple vista, una diferencia considerable entre la producción de CO a partir de la utilización de distintas concentraciones de solución de NaOH, se da un incremento en el rendimiento del compuesto al emplear la solución de 0.15 M. Este comportamiento decreciente para la concentración de 0.4 M coincide con lo presentado por Liu *et al.* (2007), puesto que se da una afectación en el rendimiento conforme aumenta la cantidad de iones OH presentes en la solución debido a un proceso de oxidación en el reactor. De la misma manera, durante la reacción de fotorreducción, una baja concentración de NaOH, como lo es en el caso de la concentración de 0.10 M, permite una menor solubilidad del CO₂ con el paso del tiempo, por lo que se pierde una parte del reactivo durante el proceso de reacción, afectando la generación de productos de reacción al encontrarse una menor cantidad del reactivo principal en contacto con la energía lumínica y el catalizador depositado.

Al comparar el rendimiento CO con respecto a los métodos de deposición, como se muestra en la Figura 4.14d., se puede observar una diferencia considerable al utilizar el método de la película de TiO₂. Esto se asocia a un efecto de sensibilización por parte del TiO₂ depositado en el sustrato de vidrio. Al estar en contacto la perovskita, que presenta una absorción a partir de los 500 nm, y el TiO₂, cuya absorción se encuentra por debajo de los 400 nm, se da una ampliación de la ventana óptica del material, permitiendo un aprovechamiento de las longitudes de onda irradiadas que se encuentran en un rango entre los 400 nm y los 700 nm de forma mayoritaria. Como menciona Bresolin *et al.* (2020), al darse un alineamiento entre las bandas energéticas de los compuestos, se incrementa la eficiencia en la separación de cargas a partir de un paso de electrones de la banda de conducción de la perovskita a los huecos de la banda de valencia del TiO₂.

De la misma manera, en la Figura 4.14d., al comparar la generación de CO mediante el método de drop casting con respecto al método de adición de binder, se puede observar que al utilizar el compuesto binder se tiene una mejora en el rendimiento del CO pero no se presenta una diferencia considerable como al comparar con la película de TiO₂. Dicho comportamiento se asocia a que la adición de binder solamente permite una mejor adherencia al sustrato de vidrio, por lo que se disminuyen los efectos de lavado de la perovskita. Al reducir la interferencia de este fenómeno durante la fotorreducción, se permite un mayor rendimiento del compuesto, puesto que se da una mayor generación de producto. Dicho comportamiento, coincide con lo planteado por López-Mena (2020) al comparar ambos tipos de deposiciones.

Puesto que en el Cuadro 4.5, se mostró que todas las variables estudiadas presentaron un efecto significativo, en conjunto con los gráficos de las medias del rendimiento del CO, se realizó un análisis de Tukey para determinar la presencia de una diferencia estadísticamente significativa entre los pares de los niveles de las variables consideradas. Los gráficos para cada una de las variables evaluadas se presentan en la Figura 4.15. Al analizar los gráficos mostrados en la Figura 4.15, se toma en consideración que solamente los intervalos donde la diferencia entre rendimientos incluya el valor de $0 \mu\text{mol/h}\cdot\text{g}_{cat}$ presentan diferencias no significativas en las medias.

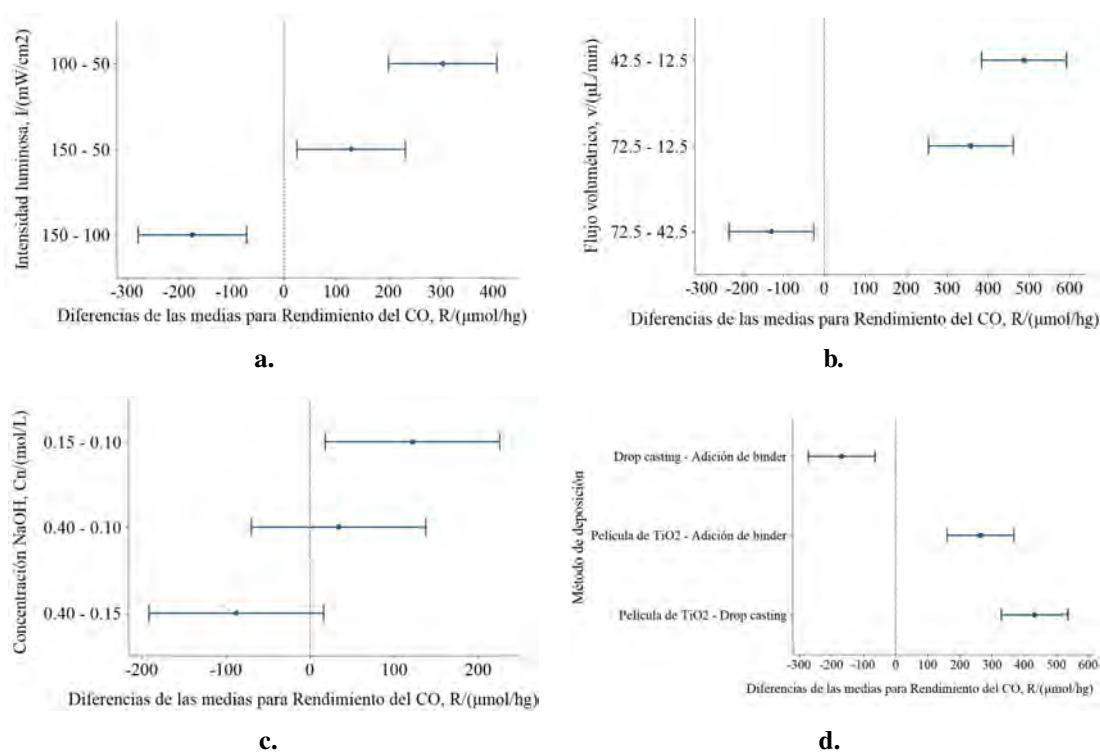


Figura 4.15. Gráficos de intervalos de confianza de 95 % de Tukey con respecto al rendimiento del CO para: a. Intensidad lumínica, b. Flujo volumétrico, c. Concentración de NaOH, d. Método de deposición.

Fuente: Elaboración propia, 2022.

Para el caso de la variable de intensidad lumínica, mostrado en la Figura 4.15a., se muestra que los 3 pares evaluados presentan diferencias estadísticamente significativas entre sí para un 95 % de confianza, pero se presenta un mayor rendimiento al emplear 100 mW/cm^2 . Esto difiere con el estudio realizado por Santamaría-Cordero (2019), puesto que al comparar los niveles de intensidad lumínica, este obtuvo que no se presentó una diferencia estadística entre la intensidad lumínica de 100 mW/cm^2 y 150 mW/cm^2 . Lo que indica que a las condiciones de reacción del presente estudio, la utilización de los distintos niveles de irradiación lumínica sí permiten un efecto considerable en el rendimiento del producto.

En la Figura 4.15b., que muestra la comparación para los niveles de flujo volumétrico, se puede observar que los 3 niveles evaluados presentan una diferencia significativa entre sí. En este caso, se destaca que el valor de flujo de 42.5 $\mu\text{L}/\text{min}$ permite una mayor diferencia, presentando un mayor rendimiento de CO en comparación con los demás niveles.

Al evaluar las diferencias entre los niveles de la concentración de NaOH, en el gráfico 4.15c. se presenta que solamente la diferencia entre la utilización de una concentración de 0.15 M y 0.10 M es significativa en el rendimiento de CO, generándose un incremento al emplear 0.15 M. Esto se relaciona con el efecto asociado a la presencia de iones OH, ya que el exceso o carencia de estos afecta tanto la solubilidad del reactivo alimentado al sistema de reacción como la presencia del producto, influyendo en el rendimiento final de la reacción.

La comparación de los métodos de deposición, que se presenta en la Figura 4.15d., indica que hay una diferencia significativa entre los tres métodos empleados pero, la utilización de una película de TiO₂ permite una mejora en el rendimiento de CO. También, el análisis realizado permite confirmar que la utilización del método de drop casting presenta los menores rendimientos de producto.

Puesto que la deposición con una película de TiO₂ permitió un incremento en la variable de respuesta, se realizó una prueba blanco para el sustrato con la película de TiO₂ sin la presencia de fotocatalizador perovskita en las condiciones donde se presentó un mayor rendimiento. Esto se llevó a cabo con el fin de descartar la generación de CO a partir de una fotorreducción del CO₂ por acción principal del TiO₂.

En la Figura 4.16, se muestra la señal obtenida para el experimento donde se utilizó perovskita y para el experimento blanco sin la presencia de perovskita. Como se puede observar en el experimento blanco, no se presentó una señal asociada a la presencia del compuesto CO, esto coincide con la teoría puesto que, tal y como mencionan Dette *et al.* (2014), debido a la banda de valencia del compuesto, este presenta una absorción máxima de energía lumínica en la sección de luz ultravioleta, por debajo de los 400 nm. Puesto que el simulador solar utilizado como fuente de irradiación lumínica para el sistema de reacción emite irradiación de forma mayoritaria entre los 400 nm y los 700 nm, el TiO₂ depositado en el sustrato de vidrio, no presenta una absorción energética suficiente como para contar con la energía mínima requerida para reducir el CO₂.

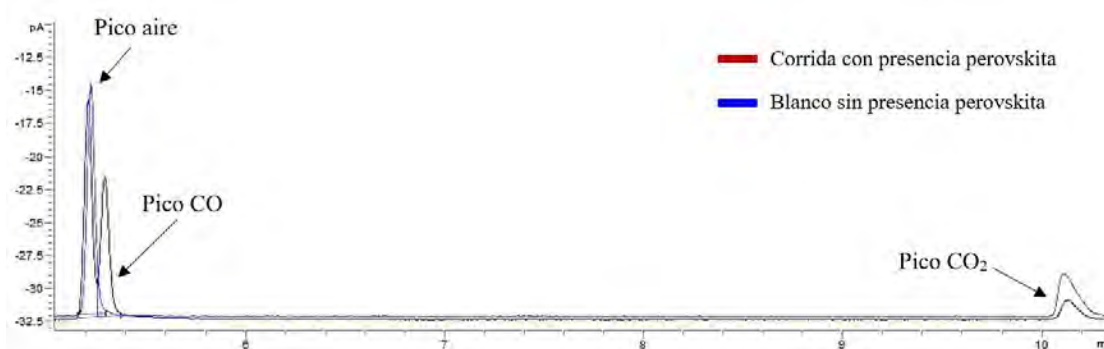


Figura 4.16. Comparación de las señales obtenidas en el cromatograma para el blanco realizado con las señales obtenidas para la corrida que presentó un mayor rendimiento de CO.

Fuente: Elaboración propia, 2022.

A partir de los valores obtenidos tanto en los gráficos de las medias del rendimiento de CO, mostrados en la Figura 4.14, como en los gráficos de Tukey de la Figura 4.15, se determinaron las condiciones donde, a partir de los resultados, se presenta un mayor rendimiento de CO. Puesto que el análisis Taguchi L9 que se llevó a cabo no contó con una corrida donde se emplearan los niveles medios para cada una de las variables evaluadas, considerando el método de deposición donde se empleó la película de TiO_2 se evaluó esta condición. Las condiciones utilizadas y el rendimiento de CO obtenido para esta corrida se presenta en el Cuadro 4.6.

Cuadro 4.6. Especificación de los niveles evaluados para cada variable considerada en la reacción de fotorreducción para la corrida de validación.

Corrida	Intensidad luminosa, I (mW/cm^2)	Flujo volumétrico, v ($\mu\text{L}/\text{min}$)	Concentración de NaOH, Cn (mol/L)	Método de deposición	Rendimiento de CO promedio, R ($\mu\text{mol}/\text{h}\cdot\text{g}_{\text{cat}}$)
Validación	100	42.5	0.15	PT	1454.05

Al comparar el rendimiento de CO mostrado en el Cuadro 4.6 con el máximo rendimiento obtenido en el Cuadro 4.4, que muestra los valores para el análisis Taguchi realizado, se puede observar que el obtenido en los niveles empleados para la corrida de validación, es mayor. Dicho resultado indica una validez del estudio estadístico realizado al concordar con los comportamientos mostrados en las Figuras 4.14 y 4.15. Por lo que se puede decir, que a partir del análisis llevado a cabo, el mayor rendimiento de CO se

presentó al emplear las condiciones mostradas en el Cuadro 4.6.

Como parte del análisis, se comparó el rendimiento de la perovskita evaluada con respecto a los rendimientos presentados para la perovskita en otros estudios. En el Cuadro 4.7 se presentan los resultados obtenidos en distintos estudios del comportamiento de la perovskita $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ con respecto al valor máximo de rendimiento mostrado en el Cuadro 4.6.

Cuadro 4.7. Comparación del rendimiento de producción de CO reportado para la perovskita $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ en otros estudios con respecto al rendimiento obtenido en el presente estudio.

Estudio	Condiciones de reacción	Rendimiento de CO	Porcentaje de diferencia, $P_{dif_{R_{CO}}}/(adim)$
Sheng <i>et al.</i> (2020)	Sistema gas - sólido	5.78 $\mu\text{mol/g}_{cat}$	99.20
Feng <i>et al.</i> (2022)	Sistema gas - sólido	59.8 $\mu\text{mol/g}_{cat}$	91.75
Bhosale <i>et al.</i> (2019)	Sistema gas - sólido	77.60 $\mu\text{mol/g}_{cat}$	89.33
Santamaría-Cordero (2019)	CO ₂ en fase líquida. Deposición mediante método drop casting.	736.56 $\mu\text{mol/h}\cdot\text{g}_{cat}$	49.34
Presente estudio	CO ₂ en fase líquida. Deposición mediante método drop casting con la adición de una película de TiO ₂ .	1454.05 $\mu\text{mol/h}\cdot\text{g}_{cat}$	-

Como se puede observar, los estudios de Sheng *et al.* (2020), Feng *et al.* (2022) y Bhosale *et al.* (2019), que llevaron a cabo la reacción de fotorreducción empleando el CO₂ en fase gaseosa, presentan un mayor porcentaje de diferencia en el rendimiento con respecto al valor obtenido en el presente estudio. Dicho porcentaje, puede asociarse principalmente a las diferencias en las metodologías llevadas a cabo. A pesar de que se emplea la misma perovskita y mismo tipo de irradiación lumínica, los sistemas mencionados utilizan una reacción por lotes en reactores fotocatalíticos con cámaras de cuarzo, que permiten una mayor área de irradiación, aumentando la interacción entre la irradiación lumínica con la perovskita y el reactivo CO₂, lo que puede acelerar la saturación de los sitios activos del catalizador, disminuyendo la producción de CO. Además de esto, es importante considerar que los sistemas de reacción de los estudios mencionados presentan un sistema de

recolección de muestra directamente conectado al cromatógrafo de gases, lo que permite una menor pérdida de producto y una mayor certeza en su detección.

Como parte de las diferencias en el montaje experimental, en el Cuadro 4.7 se observa que los estudios consistieron en un sistema gas sólido donde el CO₂ humedecido fue alimentado de forma gaseosa. A pesar de que este es inyectado al sistema con una humedad determinada que puede afectar las condiciones de reacción, se encuentra en una mayor cantidad que cuando es inyectado solubilizado. Por lo que se cuenta con una mayor interacción del reactivo alimentado con el catalizador, que aunque beneficia la reacción, puede acelerar el proceso de la desactivación del catalizador.

A pesar de que el sistema utilizado en el presente estudio mantuvo una mayor similitud al empleado para el estudio de Santamaría-Cordero (2019), la diferencia entre los mayores rendimientos de reacción obtenidos es cercana al 50 %, por lo que se puede decir que es considerable. Entre las principales causantes de la diferencia entre los rendimientos, se consideran las demás variables involucradas, como el método de deposición y la concentración de NaOH donde fue solubilizado el CO₂, puesto que estas no fueron evaluadas en el estudio previo.

Como se mencionó, la utilización de la capa de TiO₂ permitió un efecto de sensibilización, lo que influyó en la mejora del rendimiento de CO a partir de la ampliación de la banda óptica. De la misma manera, aunque estadísticamente la concentración de NaOH presentó un menor porcentaje de contribución, en el presente estudio se utilizó un valor de 0.15 M, mientras que en el estudio de Santamaría-Cordero (2019), se utilizó una concentración de 0.40 M, diferencia que pudo causar una afectación asociada al exceso de iones OH presentes.

Además de la comparación mostrada en el Cuadro 4.7, para los máximos rendimientos obtenidos en los estudios, con el fin de determinar si se presentó una mejora en el rendimiento de CO a partir de las demás variables estudiadas, se comparó el rendimiento obtenido al emplear el método de drop casting con el rendimiento obtenido en el estudio de Santamaría-Cordero (2019), tal y como se muestra en la Figura 4.17.

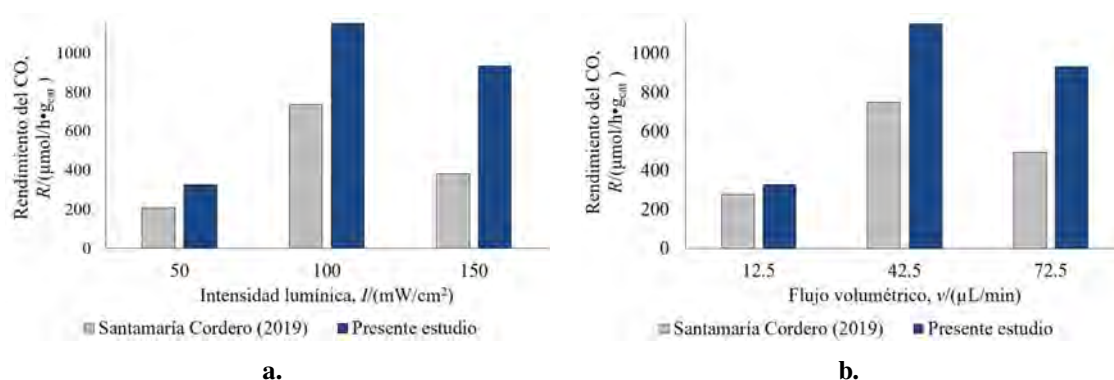


Figura 4.17. Comparación del rendimiento de producción de CO reportado para la perovskita $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ con respecto a los valores obtenidos en el estudio de Santamaría-Cordero (2019) para: a. Intensidad lumínica, b. Flujo volumétrico.

Fuente: Elaboración propia, 2022.

Como se puede observar en la Figura 4.17, en ambos estudios se mantiene un mismo comportamiento con respecto a los niveles para las variables de flujo volumétrico e intensidad lumínica, pero se presenta un mayor rendimiento para el presente estudio. Tanto en la Figura 4.17a. como en la Figura 4.17b., se muestra que para el nivel más bajo, la diferencia entre los rendimientos es menor que conforme incrementa el nivel.

Al comparar el rendimiento al emplear intensidad lumínica de $150 \text{ mW}/\text{cm}^2$, mostrado en la Figura 4.17a., se destaca una diferencia considerable, esta puede encontrarse asociada a una mejor cobertura del catalizador en el sustrato de vidrio, lo que permitió el alcance de un mayor rendimiento previo al alcanzar la saturación del sistema. De la misma manera, se presenta un incremento en el valor obtenido en el presente estudio al observar el rendimiento en el flujo de $72.5 \mu\text{L}/\text{min}$, lo que también se puede asociar a que se presentó una mejora en el método de deposición, permitiendo un menor lavado del sustrato y una mayor interacción del reactivo, aumentando el rendimiento del CO.

Finalmente, la validez de cualquier resultado obtenido mediante un análisis estadístico depende de la verificación de los supuestos del modelo que corresponden a los de normalidad, varianza constante e independencia de los residuos, estos se aprecian en la Figura 4.18. Es importante destacar, que para el presente estudio se presentan menos de 30 datos, que corresponde al valor adecuado para el estudio de la validez a partir de la comprobación de los supuestos como lo indica Pulido *et al.* (2012), por lo que se debe tomar en consideración la posibilidad de un error asociado.

Mediante las Figuras 4.18a. y 4.18b., se verifica el supuesto de normalidad. Los residuos siguen el comportamiento de la campana de Gauss, con una distribución normal, como se puede observar en el histograma de la Figura 4.18b.. Además de esto, en la Figura 4.18a., se presenta que los valores se ajustan a una línea recta y el valor de p es superior a 0.05, por lo que para un 95 % de confianza, no hay suficiente evidencia estadística como para decir que los residuos del modelo no siguen un comportamiento normal. Es por esto, que se puede decir que se comprueba el supuesto de normalidad.

En la Figura 4.18c., no se observa un patrón del todo definido en el comportamiento de los residuos, manteniendo un comportamiento aleatorio a ambos lados del 0, por lo que se puede decir que se cumple el supuesto de varianza constante. Finalmente, en la Figura 4.18d., se presenta el gráfico de independencia de los residuos, como se puede observar, estos no presentan un patrón u orden entre sí por lo que se puede comprobar que los residuos no están correlacionados entre sí.

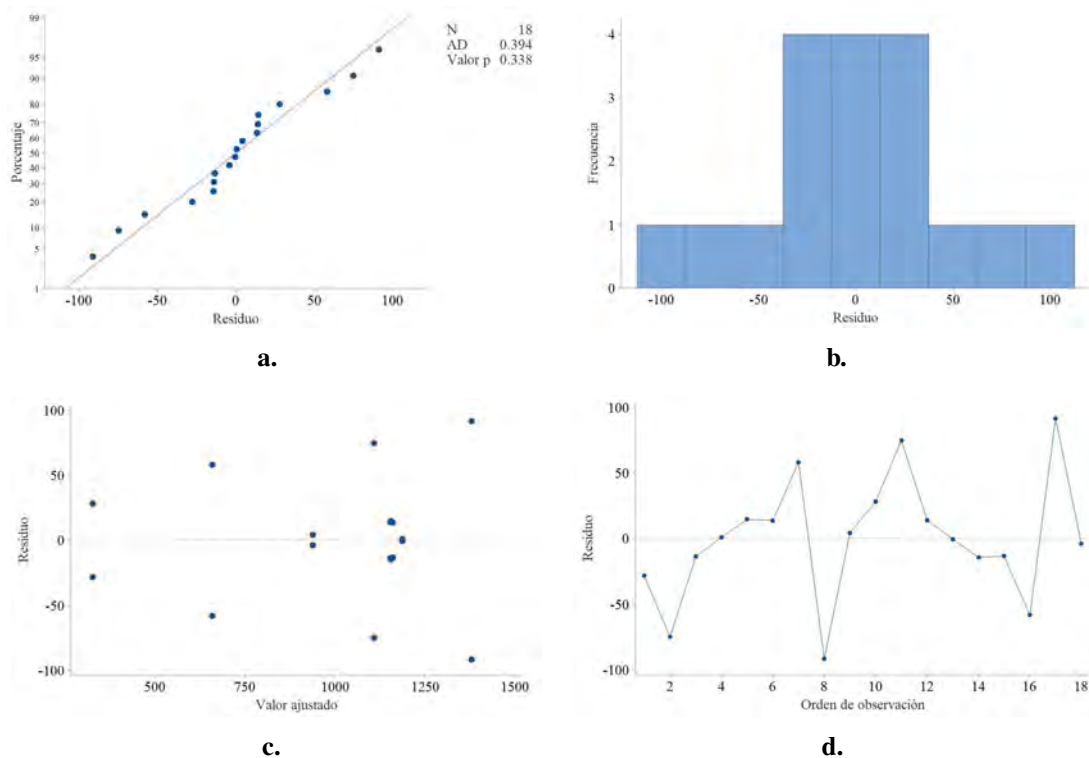


Figura 4.18. Gráficas de los residuos del análisis para: a. Probabilidad normal, b. Histograma de residuos, c. Residuos vs. ajustes, d. Residuos vs. orden.

Fuente: Elaboración propia, 2022.

4.4. Caracterización de la perovskita $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$

Como parte del análisis de la estructura de la perovskita que permitió una mayor conversión del CO_2 durante la reacción, se realizaron análisis de caracterización para la determinación de las principales características del catalizador.

Al realizar el análisis del punto de fusión para la perovskita $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ en un intervalo de $20\text{ }^\circ\text{C}$ a $300\text{ }^\circ\text{C}$, se obtuvo un cambio en el color de los cristales a $160\text{ }^\circ\text{C}$, pero no se observó un cambio en la estructura, sino que solamente se dio un oscurecimiento en el color rojo de los cristales. De la misma manera, a los $270\text{ }^\circ\text{C}$ aumentó la tonalidad oscura pero no se presentó un cambio asociado a un punto de fusión. Dicho comportamiento, coincide con lo obtenido por López-Mena (2020). El cambio de coloración mencionado se muestra en la Figura 4.19.

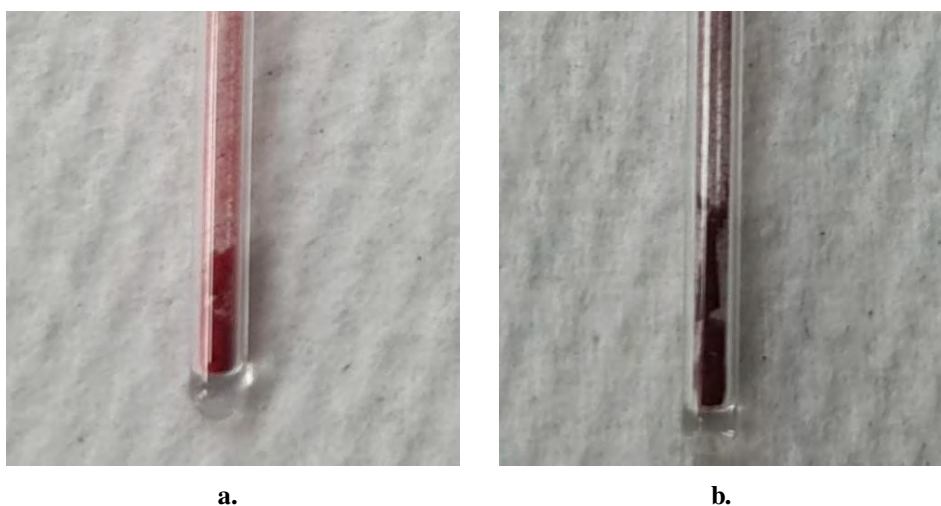


Figura 4.19. Coloración presentada por la perovskita $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ durante el análisis del punto de fusión a: a. Temperatura ambiente, b. $160\text{ }^\circ\text{C}$.

Fuente: Elaboración propia, 2022.

El cambio mostrado en la Figura 4.19 solamente ha sido reportado en estudios como el de López-Mena (2020). En otros estudios donde se evalúa la estabilidad térmica de la perovskita, no se menciona algún posible causante. Esto también se puede relacionar a que el cambio observado es reversible, puesto que al retirar la muestra de la superficie caliente, esta vuelve a su coloración previa en un tiempo inferior a 1 min, lo que indica que no se presenta una afectación significativa al cristal.

Puesto que por debajo de los 300 °C no se observó ningún cambio físico en la cristalinidad del compuesto, además del cambio de coloración, se continuó el estudio de la estabilidad térmica de la perovskita mediante un análisis termogravimétrico y de calorimetría diferencial de barrido, los resultados se presentan en las Figuras 4.20 y 4.21.

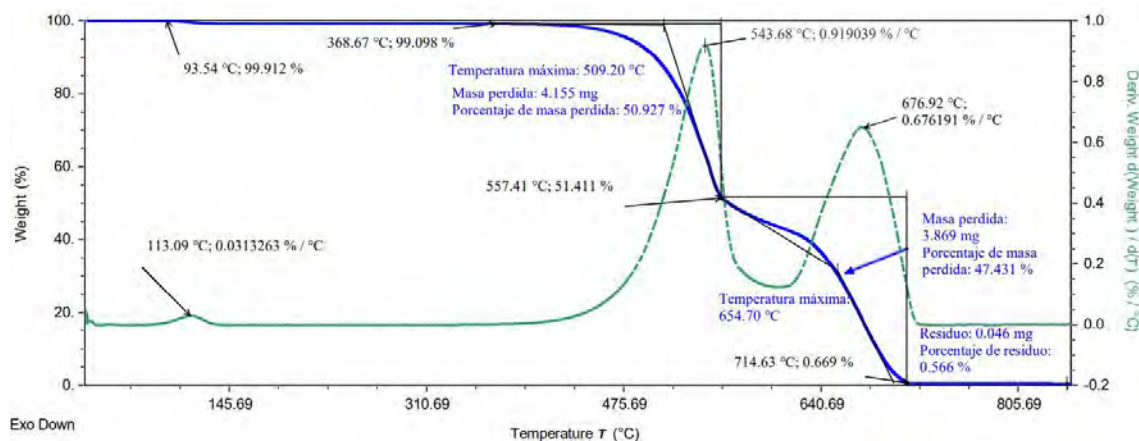


Figura 4.20. Termograma TGA para la perovskita $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$

Fuente: *Elaboración propia, 2022.*

En la Figura 4.20, se muestra que el compuesto tiene una alta estabilidad térmica previo a la temperatura de 368 °C, coincidiendo con los termogramas reportados en estudios como el de Sarkar *et al.* (2018), Waykar *et al.* (2020) y López-Mena (2020). En el termograma, se presenta una primera pérdida que se considera poco significativa al consistir en menos del 1 % de la masa a 93 °C, esta se asocia a la eliminación de humedad en la muestra y otros compuestos volátiles remanentes del proceso de síntesis. Posterior a esto, no se muestran cambios másicos significativos antes de los 368 °C.

La primera pérdida de masa significativa del compuesto inicia a 368.6 °C y la pérdida presenta una temperatura máxima de 509.20 °C. Este proceso presenta la mayor pérdida de masa al generar un porcentaje de pérdida de 50.93 %. Al observar la primera derivada del porcentaje másico con respecto a la temperatura, se puede confirmar que dicho cambio corresponde a un proceso de descomposición. Como menciona Sarkar *et al.* (2018), dicho proceso contempla tanto la degradación de la perovskita en BiI_3 y CsI como la evaporación del compuesto BiI_3 , que teóricamente presenta una temperatura de ebullición de 542 °C, por lo que usualmente este paso representa el mayor porcentaje de pérdida de masa.

Para el segundo proceso de pérdida, mostrado en la Figura 4.20, se cuenta con una temperatura inicial de 557.41 °C y una temperatura máxima de 654.70 °C. De la misma manera, mediante la curva mostrada por la primera derivada, se puede confirmar que solamente se presenta un proceso de pérdida. Además, durante este se tiene una pérdida del 47% de la masa de la perovskita, coincidiendo con lo reportado por Sarkar *et al.* (2018). Tomando en consideración las temperaturas presentadas, el proceso se asocia a la fusión del CsI, que teóricamente se da a una temperatura de 632 °C.

En la Figura 4.21 se muestra que se presentan cambios endotérmicos a las temperaturas pico de 536 °C y 630 °C, coincidiendo con las degradaciones asociadas a la ebullición del BiI₃ y CsI mostradas en la Figura 4.20. Para estos cambios, se presentó una entalpía de 15.024 J/g y 9.3053 J/g, respectivamente.

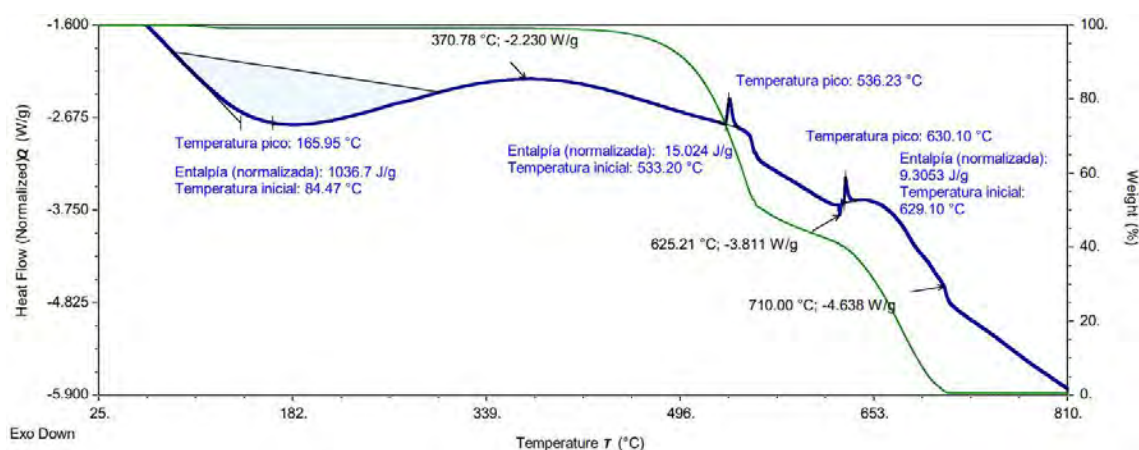


Figura 4.21. Termograma DSC para la perovskita Cs₃Bi₂I₉
Fuente: Elaboración propia, 2022.

Al igual que en el estudio realizado por López-Mena (2020), se presentó un pico exotérmico cuya temperatura fue de 165.95 °C. A este no se le asocia un cambio en el termograma TGA de la Figura 4.20, lo que podría indicar que se encuentra relacionado con el cambio en la coloración de los cristales de la perovskita mostrado en la Figura 4.19.

Además del estudio de la estabilidad térmica, se realizó un estudio de espectroscopía infrarroja del material con el fin de determinar las vibraciones asociadas a los enlaces de los compuestos presentes. En la Figura 4.22 se muestra el espectro IR obtenido para la perovskita Cs₃Bi₂I₉ junto con el espectro para el compuesto precursor Bi₂O₃.

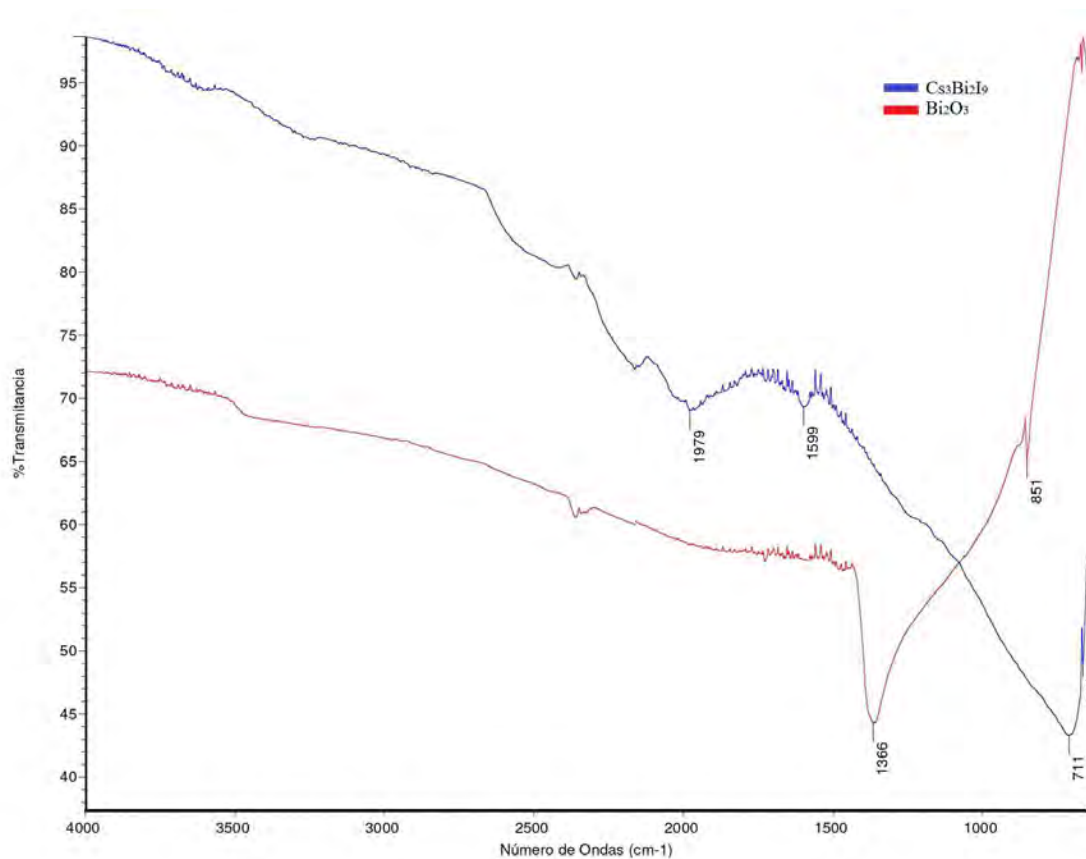


Figura 4.22. Espectro IR para la perovskita Cs₃Bi₂I₉

Fuente: Elaboración propia, 2022.

En ambos espectros mostrados en la Figura 4.22, se observa una señal débil en el número de onda de 3500 cm⁻¹, lo que indica una casi nula presencia de grupos OH en ambos compuestos, indicando una baja humedad en general de los materiales analizados.

Para el compuesto Bi₂O₃, se presentan señales en 2400 cm⁻¹ y 1366 cm⁻¹. Como menciona, Labib (2017) la banda mostrada en 2400 cm⁻¹ coincide con las señales asimétricas generadas por la presencia de moléculas de CO₂ que son adsorbidas en la superficie del compuesto. La señal en 1400 cm⁻¹, como lo indican Chang *et al.* (2013) y Trivedi *et al.* (2015), puede asociarse a una vibración causada por la presencia del OH de una molécula de agua. Además de esto, el pico presente por debajo de 1000 cm⁻¹ en 851 cm⁻¹, es indicativo de la señal de la vibración asimétrica del enlace Bi-O. Otras de las señales más relevantes para el compuesto corresponden a las vibraciones simétricas del enlace Bi-O, pero estas se encuentran en longitudes de onda entre los 800 cm⁻¹ y los 500 cm⁻¹, por lo que no son visibles en el presente estudio.

En el espectro de la perovskita, también se puede observar una banda entre los 2500 cm^{-1} y 2000 cm^{-1} específicamente en 1979 cm^{-1} , que al igual que para el compuesto precursor, indica la presencia de moléculas de CO_2 presentes en la superficie. En comparación con el compuesto precursor, no se presenta una señal asociada a la vibración causada por moléculas de agua presentes, por lo que se puede decir que la perovskita presentó una menor humedad. En conjunto con esto, tampoco se presentaron las señales asociadas a la vibración asimétrica del enlace Bi-O. De la misma manera para la perovskita, algunas de las bandas que también tienen una relevancia en el estudio corresponden a las señales emitidas por las vibraciones asociadas al enlace Bi-O y Bi-I, pero estas, como lo indica Nakamoto (2009), solamente se observan por debajo de los 700 cm^{-1} , por lo que no son apreciables en el espectro obtenido.

Como parte de la comprobación de los compuestos presentes en el catalizador, se realizó un análisis EDX del polvo de perovskita que permitió la determinación del porcentaje másico de los compuestos en el material. Los resultados se muestran en la Figura 4.23.

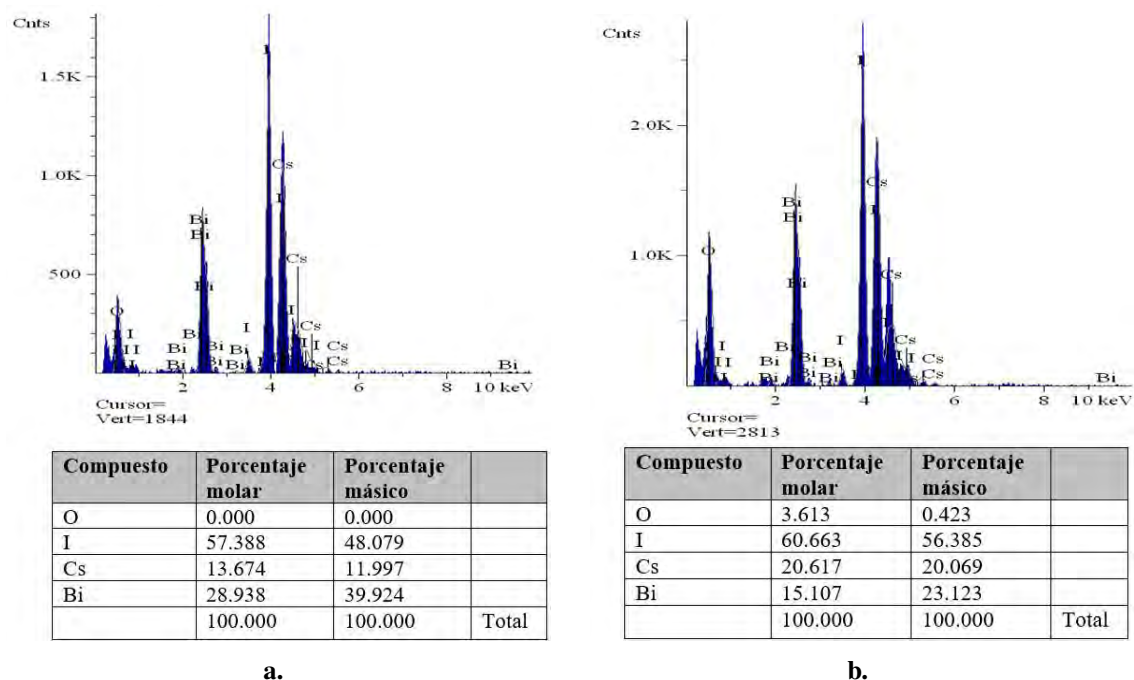


Figura 4.23. Resultados del análisis EDX para la perovskita $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$: a. en polvo, b. depositada.
Fuente: Elaboración propia, 2022.

En la Figura 4.23, se puede observar que las señales más significativas se encuentran

asociadas al yodo, siendo este el elemento presente de forma mayoritaria en el compuesto al contar con un porcentaje másico de 48.079 % para la perovskita en polvo y de 56.39 % para la perovskita depositada. Dichos resultados, son acordes a los reportados para esta perovskita, tal y como se menciona en estudios como el de Bresolin *et al.* (2020), Santamaría-Cordero (2019).

Además de los compuestos principales de la perovskita, que corresponden al I, Cs y Bi, también se presentó una señal asociada al oxígeno, pero en ambos casos esta contó con un porcentaje másico inferior al 1 %, por lo que se puede asumir que corresponde a un remanente del proceso de síntesis. Pero, en el caso del catalizador depositado, como se presenta en la Figura 4.23b., el porcentaje másico del oxígeno es mayor, lo que se puede asociar a remanente del solvente DMSO empleado durante la inmovilización. Puesto que, a pesar de que se logra remover casi la totalidad del solvente, un porcentaje de este permanece ocluido en el catalizador depositado.

En conjunto con lo anterior, al comparar los porcentajes másicos presentados por los compuestos en las Figuras 4.23a. y 4.23b., se puede observar que ocurre un cambio cercano a un porcentaje másico del 10 %, esto al darse un aumento en la cantidad de I y Cs, junto con una disminución del Bi, lo que se asocia a la interacción del Bi con el solvente DMSO, afectando su presencia en la superficie. A pesar de esto, se puede decir que al realizar el proceso de deposición, la composición de la perovskita no sufrió una afectación considerable asociada a la presencia de otro compuesto.

El análisis estructural llevado a cabo mediante un estudio XRD, mostrado en la Figura 4.2, permitió la comprobación de que el compuesto sintetizado cuenta con una baja concentración de contaminantes o compuestos remanentes del proceso de síntesis, esto debido a que se presentó una alta coincidencia con los difractogramas reportados para el compuesto. Junto con esto, a partir de los parámetros de celda obtenidos se determinó que el compuesto se encuentra en fase perovskita.

En conjunto con el estudio estructural del análisis XRD del material, se realizó un análisis SEM que permitió observar la morfología y la estructura de la perovskita. Este se presenta en la Figura 4.24.

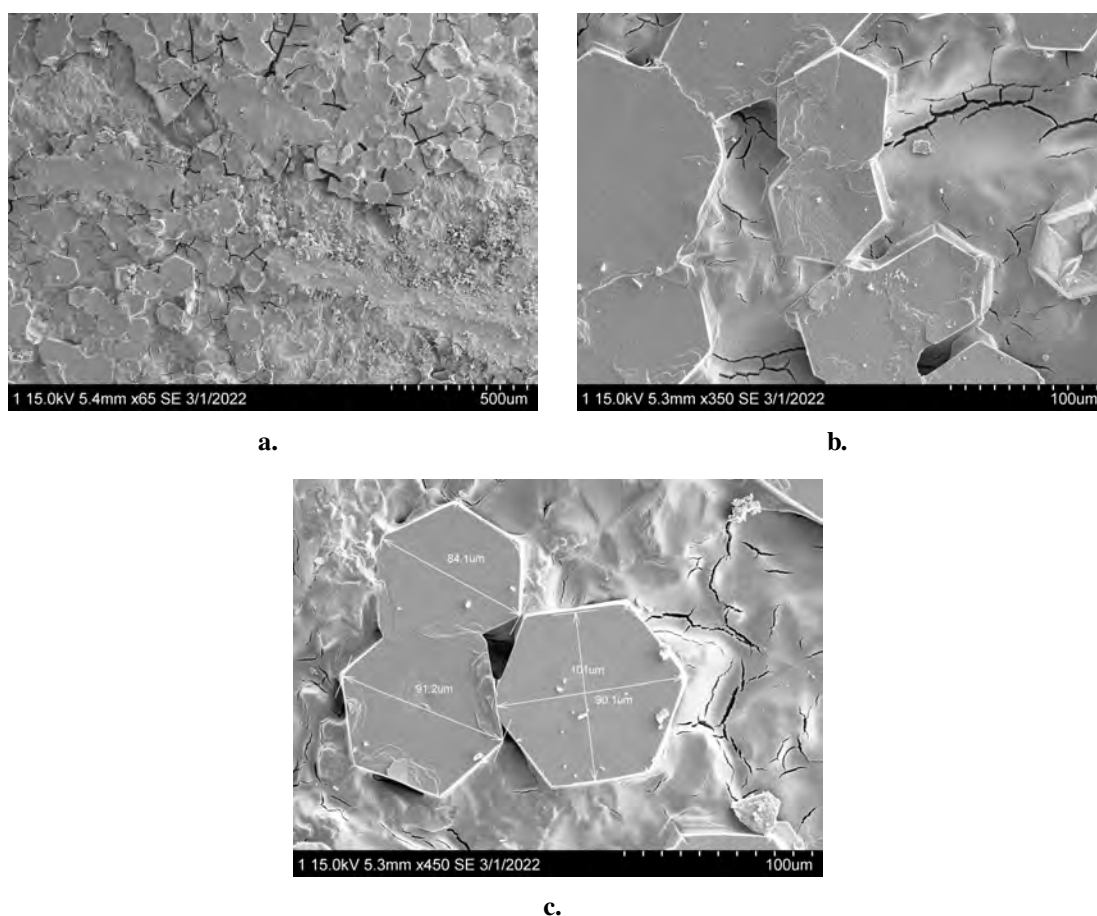


Figura 4.24. Imagen SEM de la estructura de la perovskita $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ a: a. 65 mil aumentos, b. 350 mil aumentos, c. 450 mil aumentos.

Fuente: Elaboración propia, 2022.

En la distribución general superficial, presentada en la Figura 4.24a., se observa que la mayor parte de los cristales del compuesto muestran un arreglo conformado tanto por estructuras hexagonales como por estructuras amorfas. Al incrementar la magnificación, como en el caso de la Figura 4.24b., se observan los hexágonos del compuesto alineados de forma horizontal a lo largo de la superficie. Lo que concuerda con el grupo espacial de la perovskita y con estudios realizados para esta, como lo es en el caso de Waykar *et al.* (2020) y Santamaría-Cordero (2019).

Al observar las dimensiones de los hexágonos de la perovskita, presentes en la Figura 4.24c., se destaca que estos coinciden con los tamaños promedio reportados para el método de síntesis utilizado, puesto que se obtuvo un tamaño superior a los $50 \mu\text{m}$, concordando con estudios como los de Tailor y Satapathi (2020) y Qi *et al.* (2019).

Además del análisis SEM del polvo de perovskita, puesto que la deposición utilizando

una capa de TiO_2 permitió un mayor rendimiento en la producción de CO, se realizó un estudio estructural de las capas depositadas mediante una imagen SEM de corte transversal, esta se puede observar en la Figura 4.25.

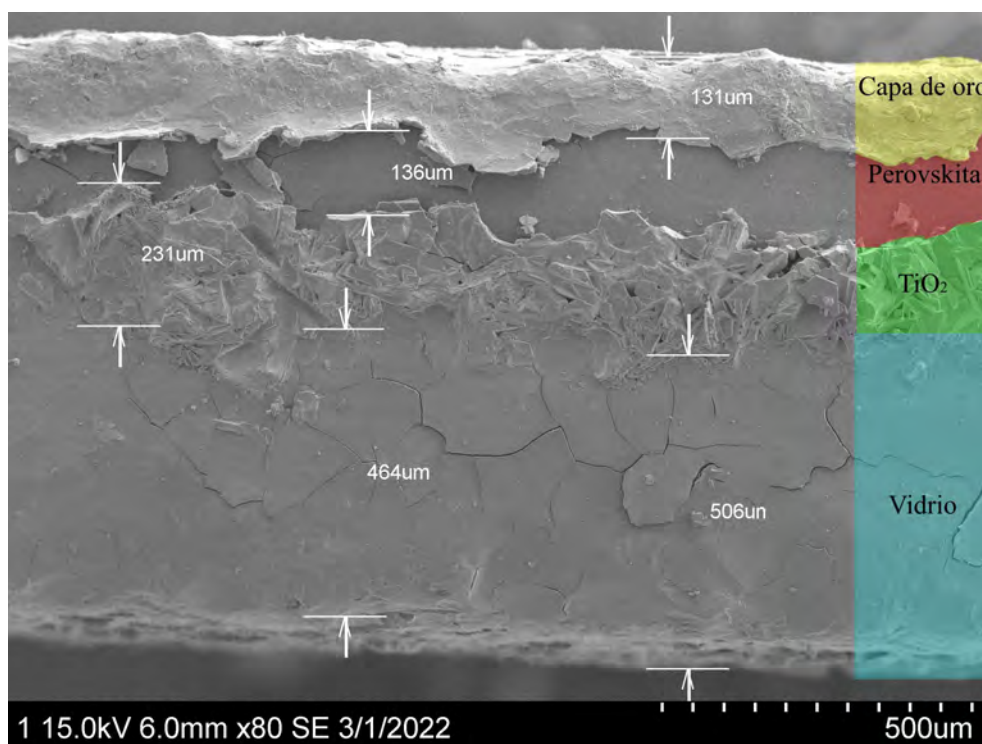


Figura 4.25. Imagen SEM de corte transversal para la perovskita $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ depositada sobre una película de TiO_2 .

Fuente: Elaboración propia, 2022.

En la Figura 4.25, se muestra que se mantiene una capa uniforme tanto del TiO_2 como de la perovskita depositada en el sustrato de vidrio, además de una cobertura completa de la superficie por parte de cada una de las capas. En conjunto con esto, se puede observar que se presenta un entrelazamiento entre el TiO_2 y el sustrato de vidrio, este se encuentra favorecido por la rugosidad del vidrio producto del proceso de lijado y la rampa de temperaturas a la que fue sometida la película de TiO_2 durante el proceso de deposición, lo que permitió una mejor adherencia del material al sustrato. De la misma manera, las capas obtenidas concuerdan con la distribución presentada en los estudios de Zhao *et al.* (2018) y Saliba *et al.* (2016) para el método de inmovilización llevado a cabo.

4.5. Desactivación de la perovskita $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$

Como parte del estudio tanto de las condiciones de fotorreducción como del comportamiento de la perovskita $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ durante la reacción, se determinó el tiempo de desactivación de la perovskita empleando el sistema de reacción previo. Para esto, se utilizó el fotocatalizador de perovskita y las condiciones de flujo volumétrico, concentración de NaOH e intensidad lumínica que, de las condiciones evaluadas, permitió un mayor rendimiento de CO, que correspondieron a un flujo volumétrico de $42.5 \mu\text{L}/\text{min}$, $100 \text{ mW}/\text{cm}^2$ de irradiación lumínica y una concentración de NaOH de 0.15 M . Los resultados del proceso de desactivación se presentan en la Figura 4.26.

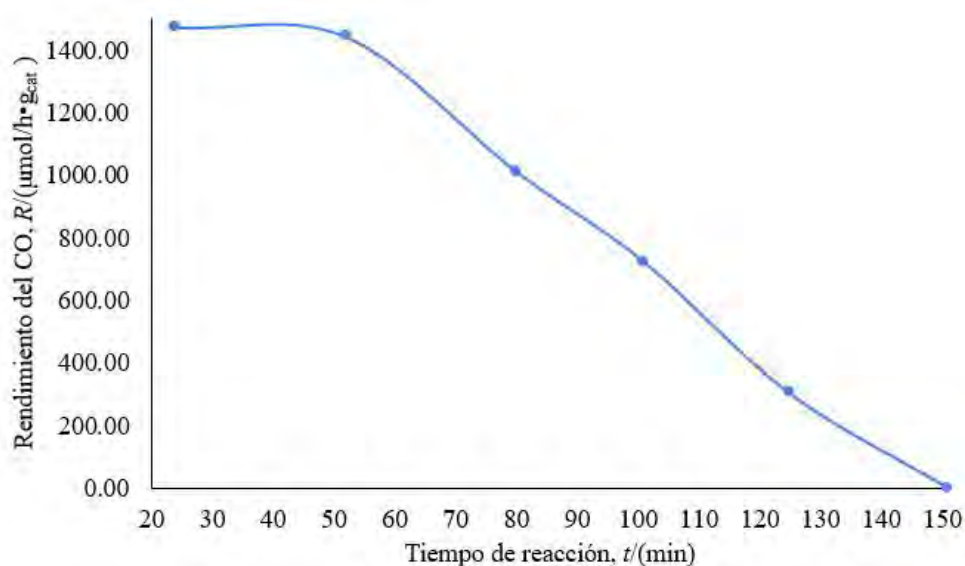


Figura 4.26. Gráfica con respecto al tiempo de reacción para el rendimiento de CO
Fuente: Elaboración propia, 2022.

En el gráfico de la Figura 4.26, se puede observar que se presenta un rendimiento de CO decreciente con respecto al tiempo de transcurso de la reacción. Para los primeros 50 min de reacción, se puede decir que se tiene un rendimiento casi estable, esto se asocia a un porcentaje de pérdida del rendimiento inferior al 10%. Posterior a este tiempo, se da un incremento de forma lineal en la disminución del rendimiento de la reacción. Lo que indica que a partir de este tiempo, la actividad fotocatalítica de la perovskita se ve afectada de forma significativa debido a un proceso de desactivación.

En la Figura 4.27, se muestra el cambio sufrido por la perovskita utilizada durante el proceso de reacción llevado a cabo.

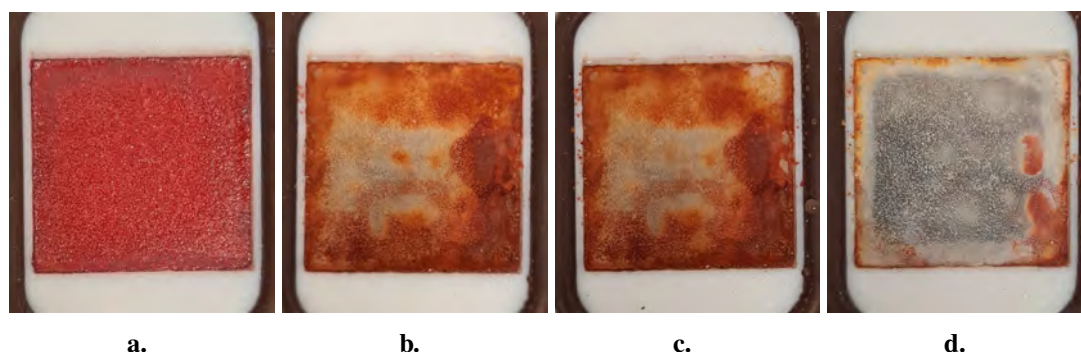


Figura 4.27. Cambio en la capa de la perovskita $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ depositada sobre una capa de TiO_2 durante la fotorreducción después de: a. 0 min de reacción, b. 50 min de reacción, c. 100 min de reacción, d. 150 min de reacción.

Fuente: Elaboración propia, 2022.

Al comparar la Figura 4.27a. y la Figura 4.27b., se puede observar un notable cambio en la coloración de los cristales depositados. Dicho cambio, se asocia a un efecto de fotocorrosión propiciado por el medio acuoso y la irradiación lumínica a la que se ve expuesto el material, generando una degradación superficial e impidiendo la interacción de los pares electrón hueco que permiten una obtención de la energía mínima de reacción para la fotorreducción, como lo menciona Samu y Janáky (2020). La presencia de la fotocorrosión posterior a un tiempo de reacción de 50 min coincide con lo obtenido por Sheng *et al.* (2020), quien menciona que esta perovskita sufre de un efecto fotocorrosivo considerable cerca de 1 h iniciada la reacción.

Además del efecto de fotocorrosión, las Figuras 4.27b., 4.27c. y 4.27d., presentan un notable efecto de lavado de la perovskita del sustrato de vidrio, lo que también afecta de forma considerable el rendimiento de producto ya que se pierde tanto masa como área efectiva del catalizador. A pesar de esto, la diferencia entre las Figuras 4.27b. y 4.27c. no es tan considerable como la presentada al comparar con la Figura 4.27d.. Por lo que, al considerar la pérdida del rendimiento de CO en la Figura 4.26, que muestra cerca de un 50% de pérdida en el rendimiento para los 100 min de iniciada la reacción, se puede establecer que el lavado no es la razón principal de la reducción mostrada en la Figura 4.26.

Con el fin de verificar si se presentó un cambio en la estructura de la perovskita, esta fue estudiada mediante un análisis XRD después de verse sometida a las condiciones de reacción. El difractograma resultante se presenta en la Figura 4.28.

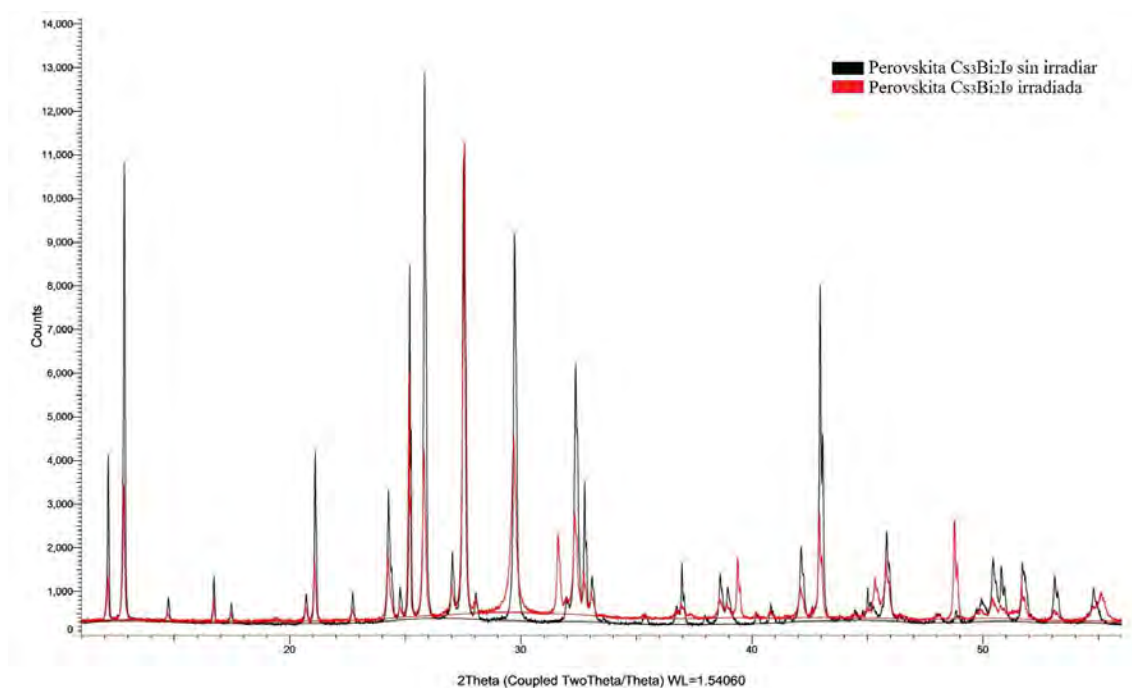


Figura 4.28. Difractograma obtenido para el polvo de la perovskita $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ sometida a las condiciones de reacción.

Fuente: Elaboración propia, 2022.

En la Figura 4.28, se muestran las diferencias en los picos obtenidos en el difractograma tanto para la perovskita irradiada como sin irradiar y en este se observa que los cambios más significativos se presentan en las intensidades de los picos. Se puede observar que algunos de los picos más característicos del compuesto, que se presentaron en los ángulos de 21.5° , 32.5° , 45° y 50° disminuyeron su intensidad a menos de la mitad del valor original. Esto coincide con lo mencionado por Sheng *et al.* (2020), que indica que la disminución considerable en la intensidad de estos picos, se encuentra asociada a una afectación por fenómeno de fotocorrosión producto de la reacción fotocatalítica. A pesar de que en el caso estudiado no se dio una completa desaparición de las señales, como en otros casos donde se da un cambio en el difractograma, la disminución de la intensidad es suficiente como para indicar la presencia de la fotocorrosión. Esto debido a que en otros estudios de sistemas fotocatalíticos, como los realizados por Bhosale *et al.* (2019), después de un ciclo de reacción se mantienen tanto los ángulos donde se ubican las señales como las intensidades de estas, lo que para dichos casos se permite determinar que no se dio una desactivación.

5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

5.1. Conclusiones

- Mediante los difractogramas obtenidos a partir del análisis XRD se corroboró que se sintetizaron las perovskitas de bismuto $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$, $\text{Cs}_4\text{MnBi}_2\text{Cl}_{12}$ y $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Cl}_9$ empleando el método de coprecipitación, esto a partir de la coincidencia de las señales obtenidas con las señales teóricas reportadas para los compuestos.
- El DMSO anhidro correspondió al solvente que permitió solubilizar las perovskitas $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$, $\text{Cs}_4\text{MnBi}_2\text{Cl}_{12}$ y $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Cl}_9$ en concentraciones mayores a 35 mmol/L, esto al tener un índice de polaridad mayor a 5.
- Se comprobó, a partir de las corridas blanco, que se requiere de irradiación lumínica, flujo de CO_2 y el catalizador perovskita para que se presenten productos de reacción en el sistema, confirmando que no se generan productos de medios externos.
- Se concluye que las perovskitas $\text{Cs}_4\text{MnBi}_2\text{Cl}_{12}$ y $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Cl}_9$, no presentaron actividad fotocatalítica en las condiciones propuestas puesto que se da un cambio significativo en su estructura al someter estos catalizadores en las condiciones de reacción, como se pudo comprobar mediante el análisis XRD.
- Mediante una prueba blanco, se comprobó que la película de TiO_2 por sí sola, no presenta una actividad fotocatalítica suficiente como para reunir la energía mínima de activación para que se lleve a cabo la fotorreducción del CO_2 en las condiciones propuestas.
- A partir del diseño Taguchi L9 se concluyó que al emplear condiciones de 100 mW/cm^2 , 42.5 $\mu\text{L/min}$ y 0.15 M, se obtuvo un mayor rendimiento de CO al resultar un promedio de 1454.05 $\mu\text{mol/h}\cdot\text{g}_{cat}$, permitiendo la validación de los resultados del análisis estadístico.
- Mediante los resultados obtenidos en el análisis DSC/TGA se determinó que la perovskita $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ sintetizada presenta una gran estabilidad térmica y no presenta

pérdidas de masa significativas antes de los 368 °C, al igual que en distintos estudios realizados para este compuesto.

- Mediante el estudio EDX de la perovskita $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ en polvo, se obtuvo que los porcentajes máxicos de esta corresponden a 48.079% I, 11.997% Cs y 39.924% Bi. Dichos porcentajes no variaron de forma significativa durante el proceso de inmovilización.
- A partir de la microscopía de barrido electrónico para la perovskita $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$, se determinó que el compuesto se encuentra conformado de forma principal por una estructura hexagonal.
- Al obtener una imagen SEM de corte transversal para la perovskita $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ depositada sobre una película de TiO_2 , se determinó que las capas depositadas sobre el sustrato de vidrio mantienen una cobertura uniforme a lo largo del sustrato.
- Al analizar el rendimiento de CO con respecto al tiempo de reacción, se obtuvo que no se presenta producto de reacción posterior a los 150 min de iniciado el tiempo de reacción, presentándose un decrecimiento significativo en el producto de reacción obtenido a partir de los 50 min.
- Puesto que la perovskita $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ depositada junto con una película de TiO_2 en un sistema de microreactor, permitió el mayor rendimiento de CO junto con una producción de CO constante los primeros 50 min, se puede considerar como una buena alternativa para la reacción de fotorreducción del CO_2 en fase líquida.

5.2. Recomendaciones

- Realizar pruebas de adherencia y lavado del catalizador depositado en el sustrato para los métodos de deposición de drop casting utilizando una combinación de secado con plantilla de calentamiento y horno de vacío.
- Llevar a cabo un estudio de perfilometría para la caracterización del catalizador depositado empleando los métodos de drop casting al utilizar secado con plantilla de calentamiento y horno de vacío, con el fin de estudiar la distribución de la capa.

- Como parte del análisis de la adherencia e interacción del catalizador con el sustrato de vidrio, realizar una imagen SEM de corte transversal para cada uno de los métodos de deposición.
- Llevar a cabo la reacción de fotocatalisis empleando irradiación lumínica empleando intervalos del espectro UV e infrarrojo, en conjunto con tiempos de reacción superiores para las perovskitas $\text{Cs}_4\text{MnBi}_2\text{Cl}_{12}$ y $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Cl}_9$ con el fin de encontrar las condiciones bajo las cuales se logre detectar actividad fotocatalítica por parte de estas en un sistema con medio acuoso.
- Realizar la reacción de fotorreducción comparando las mismas condiciones de flujo volumétrico, intensidad lumínica y métodos de deposición para un sistema con una alimentación gaseosa de CO_2 humedecido al microreactor.
- Posterior a la irradiación de las perovskitas $\text{Cs}_4\text{MnBi}_2\text{Cl}_{12}$ y $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Cl}_9$, en las condiciones de reacción del presente estudio, realizar un estudio de espectroscopía UV-Vis con esfera integradora con el fin de verificar si se presenta un cambio en el band gap asociado a la afectación estructural observada en el XRD.
- Realizar un análisis mediante cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) de los compuestos presentes en la fase acuosa del producto para determinar si se presentan otros compuestos disueltos que no fueron detectados en el análisis mediante cromatografía de gases.
- Con el fin de verificar la presencia de las vibraciones asociadas al enlace Bi-I, se recomienda la realización de una espectroscopía Raman de la perovskita $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$.

NOMENCLATURA

<i>Cn</i>	Concentración	mol/L
<i>I</i>	Intensidad lumínica	mW/cm ²
<i>PM</i>	Peso molecular	g/mol
<i>R</i>	Constante de los gases	J/(mol · K)
<i>T</i>	Temperatura	°C
<i>V</i>	Volumen	L
<i>m</i>	Masa	kg
<i>v</i>	Flujo volumétrico	L/min

Griegas

ρ	Densidad	kg/m ³
--------	----------	-------------------

Subíndices

CO	Monóxido de carbono
d	Depositada
enr	Enriquecido
f	Final
i	Entrada
imp	Impregnada
iny	Inyectado
lav	Lavada
NaOH	Hidróxido de Sodio
p	Perovskita

s Salida

sust Sustrato

T Sustrato con perovskita

w Agua

Acrónimos

AB Adición de binder

DC Drop casting

PT Película de TiO_2

BIBLIOGRAFÍA

- Al-Asbahi, B. A., Qaid, S. M., Hezam, M., Bedja, I., Ghaithan, H. M., y Aldwayyan, A. S. (2020). Effect of deposition method on the structural and optical properties of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskite thin films. *Optical Materials*, 103:109836.
- Attfield, J. P., Lightfoot, P., y Morris, R. E. (2015). Perovskites. *Dalton Transactions*, 44(23):10541–10542.
- Bartholomew, C. y Farrauto, R. (2005). Catalyst deactivation: Causes, mechanisms, and treatment. *Fundamentals of Industrial Catalytic Processes*, pp. 260–336.
- Bhosale, S. S., Kharade, A. K., Jokar, E., Fathi, A., Chang, S.-m., y Diau, E. W.-G. (2019). Mechanism of photocatalytic CO_2 reduction by bismuth-based perovskite nanocrystals at the gas-solid interface. *Journal of the American Chemical Society*, 141(51):20434–20442.
- Bresolin, B.-M., Balayeva, N. O., Granone, L. I., Dillert, R., Bahnemann, D. W., y Sillanpää, M. (2020). Anchoring lead-free halide $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ perovskite on uv100-tio_2 for enhanced photocatalytic performance. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 204:110214.
- Byrn, S., Zografi, G., y Chen, X. (2017). Differential scanning calorimetry and thermogravimetric analysis. *Solid State Properties of Pharmaceutical Materials; Hoboken, New Jersey: Wiley*, pp. 124–142.
- Carrier, X., Royer, S., y Marceau, E. (2018). Synthesis of metal oxide catalysts. *Metal Oxides in Heterogeneous Catalysis*, p. 43–103.
- Chang, C., Zhu, L., Fu, Y., y Chu, X. (2013). Highly active Bi/BiOI composite synthesized by one-step reaction and its capacity to degrade bisphenol A under simulated solar light irradiation. *Chemical engineering journal*, 233:305–314.
- Chen, P.-C., Wang, Y.-N., y Wu, M.-H. (2015). Development of bifurcation microchannel to uniformly distribute a liquid plug. *Chemical Engineering Research and Design*, 102:253–260.

- Chen, R., Cheng, X., Zhu, X., Liao, Q., An, L., Ye, D., He, X., y Wang, Z. (2017). High-performance optofluidic membrane microreactor with a mesoporous CdS/TiO₂/SBA-15 carbon paper composite membrane for the CO₂ photoreduction. *Chemical Engineering Journal*, 316:911–918.
- Cheng, X., Chen, R., Zhu, X., Liao, Q., An, L., Ye, D., He, X., Li, S., y Li, L. (2017). An optofluidic planar microreactor for photocatalytic reduction of CO₂ in alkaline environment. *Energy*, 120:276–282.
- Cunha, D. L., Kuznetsov, A., Achete, C. A., Machado, A. E. D. H., y Marques, M. (2018). Immobilized TiO₂ on glass spheres applied to heterogeneous photocatalysis: photoactivity, leaching and regeneration process. *PeerJ*, 6.
- Dette, C., Pérez-Osorio, M. A., Kley, C. S., Punke, P., Patrick, C. E., Jacobson, P., Giustino, F., Jung, S. J., y Kern, K. (2014). TiO₂ anatase with a bandgap in the visible region. *Nano letters*, 14(11):6533–6538.
- Dilla, M., Mateblowski, A., Ristig, S., y Strunk, J. (2017). Photocatalytic CO₂ Reduction under Continuous Flow High-Purity Conditions: Influence of Light Intensity and H₂O Concentration. *ChemCatChem*, 9(23):4345–4352.
- Dong, G., Chen, B., Liu, B., Hounjet, L. J., Cao, Y., Stoyanov, S. R., Yang, M., y Zhang, B. (2022). Advanced oxidation processes in microreactors for water and wastewater treatment: Development, challenges, and opportunities. *Water Research*, p. 118047.
- Ebnesajjad, S. (2011). Surface and material characterization techniques. En *Handbook of Adhesives and Surface Preparation*, pp. 31–48. Elsevier.
- Epp, J. (2016). X-ray diffraction (xrd) techniques for materials characterization. En *Materials characterization using nondestructive evaluation (NDE) methods*, pp. 81–124. Elsevier.
- Eslamian, M. y Zabihi, F. (2015). Ultrasonic Substrate Vibration-Assisted Drop Casting (SVADC) for the Fabrication of Photovoltaic Solar Cell Arrays and Thin-Film Devices. *Nanoscale Research Letters*, 10(1).

- Feng, Y.-X., Dong, G.-X., Su, K., Liu, Z.-L., Zhang, W., Zhang, M., y Lu, T.-B. (2022). Self-template-oriented synthesis of lead-free perovskite $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ nanosheets for boosting photocatalysis of CO_2 reduction over Z-scheme heterojunction $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9/\text{CeO}_2$. *Journal of Energy Chemistry*.
- Fleischer, C., Becker, S., y Eigenberger, G. (1996). Detailed modeling of the chemisorption of CO_2 into naoh in a bubble column. *Chemical engineering science*, 51(10):1715–1724.
- Fogler, H. (2001). *ELEMENTOS DE INGENIERIA DE LAS REACCIONES QUIMICAS*. Pearson Educación.
- Fresno, F., Galdón, S., Barawi, M., Alfonso-González, E., Escudero, C., Pérez-Dieste, V., Huck-Iriart, C., y O'Shea, V. A. D. L. P. (2020). Selectivity in uv photocatalytic CO_2 conversion over bare and silver-decorated niobium-tantalum perovskites. *Catalysis Today*.
- Fresno, F., Villar-García, I. J., Collado, L., Alfonso-González, E., Reñones, P., Barawi, M., y de la Pena O'Shea, V. A. (2018). Mechanistic view of the main current issues in photocatalytic CO_2 reduction. *The journal of physical chemistry letters*, 9(24):7192–7204.
- Gatzen, H. H., Saile, V., y Leuthold, J. (2016). *MICRO AND NANO FABRICATION*. Springer.
- Ghosh, B., Wu, B., Mulmudi, H. K., Guet, C., Weber, K., Sum, T. C., Mhaisalkar, S., y Mathews, N. (2018). Limitations of $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ as lead-free photovoltaic absorber materials. *ACS applied materials & interfaces*, 10(41):35000–35007.
- Gorges, R., Meyer, S., y Kreisel, G. (2004). Photocatalysis in microreactors. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 167(2-3):95–99.
- Guo, S.-H., Zhou, J., Zhao, X., Sun, C.-Y., You, S.-Q., Wang, X.-L., y Su, Z.-M. (2019). Enhanced CO_2 photoreduction via tuning halides in perovskites. *Journal of Catalysis*, 369:201–208.

- Habisreutinger, S. N., Schmidt-Mende, L., y Stolarczyk, J. K. (2013). Photocatalytic reduction of CO₂ on TiO₂ and other semiconductors. *Angewandte Chemie International Edition*, 52(29):7372–7408.
- Hamzaçebi, C. (2020). Taguchi Method as a Robust Design Tool. En *Quality Control- Intelligent Manufacturing, Robust Design and Charts*. IntechOpen.
- Howard, I. A., Abzieher, T., Hossain, I. M., Eggers, H., Schackmar, F., Ternes, S., Richards, B. S., Lemmer, U., y Paetzold, U. W. (2019). Coated and printed perovskites for photovoltaic applications. *Advanced Materials*, 31(26):1806702.
- Huang, C., Li, Z., y Zou, Z. (2016). A perspective on perovskite oxide semiconductor catalysts for gas phase photoreduction of carbon dioxide. *MRS Communications*, 6(3):216–225.
- Kalamaras, E., Maroto-Valer, M., Xuan, J., y Wang, H. (2017). A Microfluidic Reactor for Solar Fuel Production from Photocatalytic CO₂ Reduction. *Energy Procedia*, 142:501–506.
- Kalantar-zadeh, K. y Fry, B. (2007). *Nanotechnology-Enabled Sensors*. Springer ebook collection / Chemistry and Materials Science 2005-2008. Springer US.
- Kamalarasan, V., Kumar, B. S., Mukilraj, T., y Venkateswaran, C. (2020). Optical property and thermal stability studies on Cs₃Bi₂I₉ perovskite quantum dots for photovoltaic application. En *AIP Conference Proceedings*, volumen 2265, p. 030168. AIP Publishing LLC.
- Kanjilal, B., Nabavinia, M., Masoumi, A., Savelski, M., y Noshadi, I. (2020). Challenges on CO₂ capture, utilization, and conversion. *Advances in Carbon Capture*, p. 29–48.
- Kartikay, P., Yella, A., y Mallick, S. (2020). Binder-solvent effects on low temperature-processed carbon-based, hole-transport layer free perovskite solar cells. *Materials Chemistry and Physics*, 256:123594.
- Khan, A. A. y Tahir, M. (2019). Recent advancements in engineering approach towards design of photo-reactors for selective photocatalytic CO₂ reduction to renewable fuels. *Journal of CO₂ Utilization*, 29:205–239.

- Labib, S. (2017). Preparation, characterization and photocatalytic properties of doped and undoped Bi_2O_3 . *Journal of Saudi Chemical Society*, 21(6):664–672.
- Lee, C. W., Hong, J. S., Yang, K. D., Jin, K., Lee, J. H., Ahn, H.-Y., Seo, H., Sung, N.-E., y Nam, K. T. (2018). Selective electrochemical production of formate from carbon dioxide with bismuth-based catalysts in an aqueous electrolyte. *ACS Catalysis*, 8(2):931–937.
- Lee, D. E., Kim, S. Y., y Jang, H. W. (2020). Lead-free all-inorganic halide perovskite quantum dots: Review and outlook. *Journal of the Korean Ceramic Society*, 57(5):455–479.
- Leng, Meiyong and Yang, Ying and Zeng, Kai and Chen, Zhengwu and Tan, Zhifang and Li, Shunran and Li, Jinghui and Xu, Bing and Li, Dengbing and Hautzinger, Matthew P and others (2018). All-inorganic bismuth-based perovskite quantum dots with bright blue photoluminescence and excellent stability. *Advanced Functional Materials*, 28(1):1704446.
- Li, K., An, X., Park, K. H., Khraisheh, M., y Tang, J. (2014). A critical review of CO_2 photoconversion: Catalysts and reactors. *Catalysis Today*, 224:3–12.
- Lin, W., Hu, X., Mo, L., Jiang, X., Xing, X., Shui, L., Priya, S., Wang, K., y Zhou, G. (2021). Progresses on Novel B-Site Perovskite Nanocrystals. *Advanced Optical Materials*, p. 2100261.
- Lindqvist, O., Johansson, G., Sandberg, F., y Norin, T. (1968). Crystal structure of caesium bismuth iodide, $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$. *Acta Chem. Scand*, 22:2943–2952.
- Liu, S., Zhao, Z., y Wang, Z. (2007). Photocatalytic reduction of carbon dioxide using sol–gel derived titania-supported CoPc catalysts. *Photochemical & Photobiological Sciences*, 6(6):695–700.
- Liu, Y., Yang, Z., y Liu, S. (2018). Recent progress in single-crystalline perovskite research including crystal preparation, property evaluation, and applications. *Advanced Science*, 5(1):1700471.

- López-Mena, H. (2020). Desarrollo de tres métodos de inmovilización de perovskitas de bismuto sobre un sustrato de vidrio para su futura evaluación como fotocatalizadores de la reacción de reducción de dióxido de carbono en un microreactor. Tesis de grado, Universidad de Costa Rica.
- McCall, K. M., Stoumpos, C. C., Kostina, S. S., Kanatzidis, M. G., y Wessels, B. W. (2017). Strong Electron–Phonon Coupling and Self-Trapped Excitons in the Defect Halide Perovskites $A_3M_2I_9$ ($A = \text{Cs, Rb}$; $M = \text{Bi, Sb}$). *Chemistry of Materials*, 29(9):4129–4145.
- Nakamoto, K. (2009). *Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds, part B: applications in coordination, organometallic, and bioinorganic chemistry*. John Wiley & Sons.
- Nguyen, V.-H. y Wu, J. (2018). Recent developments in the design of photoreactors for solar energy conversion from water splitting and CO_2 reduction. *Applied Catalysis A: General*, 550:122–141.
- Nord, L. O. y Bolland, O. (2020). *Carbon dioxide emission management in power generation*. Wiley-VCH.
- Ola, O. y Maroto-Valer, M. (2015). Review of material design and reactor engineering on TiO_2 photocatalysis for CO_2 reduction. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 24:16–42.
- Otitoju, T. A., Okoye, P. U., Chen, G., Li, Y., Okoye, M. O., y Li, S. (2020). Advanced ceramic components: Materials, fabrication, and applications. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 85:34–65.
- Pan, B., Qin, J., y Wang, C. (2020). Photoreduction of CO_2 on non- TiO_2 -based metal oxides. En *Current Developments in Photocatalysis and Photocatalytic Materials*, pp. 77–87. Elsevier.
- Penagos, J. I. C. (2013). Caracterización de materiales a través de medidas de microscopía electrónica de barrido (sem). *Elementos*, 3(3):133–146.

- Peter, L., Hakki, A., Mendive, C., Paz, Y., Choi, W., Schneider, J., Ye, J., Puma, G. L., y Dionysiou, D. D. (2016). *Photocatalysis*. Royal Society of Chemistry.
- Pulido, H. G., De la Vara Salazar, R., González, P. G., Martínez, C. T., y Pérez, M. d. C. T. (2012). *Análisis y diseño de experimentos*. McGraw-Hill New York, NY, USA:.
- Qi, Zhaoyang and Fu, Xianwei and Yang, Tiefeng and Li, Dong and Fan, Peng and Li, Honglai and Jiang, Feng and Li, Lihui and Luo, Ziyu and Zhuang, Xiujuan and others (2019). Highly stable lead-free Cs₃Bi₂I₉ perovskite nanoplates for photodetection applications. *Nano Research*, 12(8):1894–1899.
- Retallack, G. J. y Conde, G. D. (2020). Deep time perspective on rising atmospheric CO₂. *Global and Planetary Change*, 189:103177.
- Rodríguez, J., Candal, R. J., Solís, J., Estrada, W., y Blesa, M. (2005). El fotocatalizador: síntesis, propiedades y limitaciones. *Solar Safe Water*, 9:135–152.
- Saliba, M., Correa-Baena, J.-P., Wolff, C. M., Stolterfoht, M., Phung, N., Albrecht, S., Neher, D., y Abate, A. (2018). How to Make over 20% Efficient Perovskite Solar Cells in Regular (n-i-p) and Inverted (p-i-n) Architectures. *Chemistry of Materials*, 30(13):4193–4201.
- Saliba, Michael and Matsui, Taisuke and Seo, Ji-Youn and Domanski, Konrad and Correa-Baena, Juan-Pablo and Nazeeruddin, Mohammad Khaja and Zakeeruddin, Shaik M and Tress, Wolfgang and Abate, Antonio and Hagfeldt, Anders and others (2016). Cesium-containing triple cation perovskite solar cells: improved stability, reproducibility and high efficiency. *Energy & environmental science*, 9(6):1989–1997.
- Samu, G. F. y Janáky, C. (2020). Photocorrosion at Irradiated Perovskite/Electrolyte Interfaces. *Journal of the American Chemical Society*, 142(52):21595–21614.
- Santamaría-Cordero, J. (2019). Caracterización de la reducción fotocatalítica de CO₂ utilizando un catalizador de perovskita doble inmovilizado en un microreactor. Tesis de grado, Universidad de Costa Rica.
- Saparov, B. y Mitzi, D. B. (2016). Organic–inorganic perovskites: structural versatility for functional materials design. *Chemical reviews*, 116(7):4558–4596.

- Saravanan, A and Vo, Dai-Viet N and Jeevanantham, S and Bhuvaneshwari, V and Narayanan, V Anantha and Yaashikaa, PR and Swetha, S and Reshma, B and others (2021). A comprehensive review on different approaches for CO₂ utilization and conversion pathways. *Chemical Engineering Science*, p. 116515.
- Sarkar, A., Acharyya, P., Sasmal, R., Pal, P., Agasti, S. S., y Biswas, K. (2018). Synthesis of ultrathin few-layer 2D nanoplates of halide perovskite Cs₃Bi₂I₉ and single-nanoplate super-resolved fluorescence microscopy. *Inorganic chemistry*, 57(24):15558–15565.
- Schneider, J., Bahnemann, D., Ye, J., Puma, G., y Dionysiou, D. (2016). *Photocatalysis: Fundamentals and Perspectives*. RSC Energy and Environment Series. Royal Society of Chemistry.
- Serpone, N. (2000). Photocatalysis. *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*.
- Sheng, J., He, Y., Li, J., Yuan, C., Huang, H., Wang, S., Sun, Y., Wang, Z., y Dong, F. (2020). Identification of halogen-associated active sites on bismuth-based perovskite quantum dots for efficient and selective CO₂ to CO photoreduction. *ACS nano*, 14(10):13103–13114.
- Si, D., Song, X., Zhang, H., Shi, Y., y Hao, C. (2019). Exploration of the basic reactant in CO₂ photoreduction: New insights from photophysics and photochemistry. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 382:111959.
- Sim, Y., Yoo, J., Ha, J.-M., y Jung, J. C. (2019). Oxidative coupling of methane over LaAlO₃ perovskite catalysts prepared by a co-precipitation method: Effect of co-precipitation pH value. *Journal of Energy Chemistry*, 35:1–8.
- Spadaro, L., Arena, F., Negro, P., y Palella, A. (2018). Sunfuels from CO₂ exhaust emissions: Insights into the role of photoreactor configuration by the study in laboratory and industrial environment. *Journal of CO₂ Utilization*, 26:445–453.
- Stokes, D. (2008). *Principles and practice of variable pressure/environmental scanning electron microscopy (VP-ESEM)*. John Wiley & Sons.
- Stuart, B. H. (2004). *Infrared spectroscopy: fundamentals and applications*. John Wiley & Sons.

- Sum, T. C. y Mathews, N. (2019). *Halide Perovskites: Photovoltaics, light emitting devices and beyond*. Wiley-VCH.
- Taylor, N. K. y Satapathi, S. (2020). The impact of Cs₃Bi₂Cl₉ single crystal growth modality on its symmetry and morphology. *Journal of Materials Research and Technology*, 9(4):7149–7157.
- Taylor, N. K. y Satapathi, S. (2021). Photosensitive dielectric and conductivity relaxation in lead-free cs₃bi₂cl₉ perovskite single crystals. *The Journal of Physical Chemistry C*.
- Takehima, A., Kim, H., Shioyama, H., Lierhammer, L., Scinocca, J. F., Seland, Ø., y Mitchell, D. (2020). Global aridity changes due to differences in surface energy and water balance between 1.5° c and 2° c warming. *Environmental Research Letters*, 15(9):0940a7.
- Tasleem, S. y Tahir, M. (2020). Recent progress in structural development and band engineering of perovskites materials for photocatalytic solar hydrogen production: A review. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(38):19078–19111.
- Téllez-Romero, J., Sarabia-Bañuelos, P., Hernández-González, S., y Nolasco-Arizmendi, V. (2021). Mecanismos de desactivación de catalizadores heterogéneos. *Mundo nano. Revista interdisciplinaria en nanociencias y nanotecnología*, 14(26).
- Tilley, R. J. D. (2016). *Perovskites*. John Wiley Sons Inc.
- Trivedi, M. K., Tallapragada, R. M., Branton, A., Trivedi, D., Nayak, G., Latiyal, O., y Jana, S. (2015). Evaluation of atomic, physical, and thermal properties of bismuth oxide powder: An impact of biofield energy treatment. *American Journal of Nano Research and Applications*, 3(6):94–98.
- Tu, W., Zhou, Y., y Zou, Z. (2014). Photocatalytic conversion of CO₂ into renewable hydrocarbon fuels: State-of-the-art accomplishment, challenges, and prospects. *Advanced Materials*, 26(27):4607–4626.
- UVEG, U., ETHZ, A., y SRI, I. (2020). Homogeneous thin films of B-LFP nanocrystals and properties. *DROP-IT*.

- Vargas, B., Ramos, E., Perez-Gutierrez, E., Alonso, J. C., y Solis-Ibarra, D. (2017). A direct bandgap copper–antimony halide perovskite. *Journal of the American Chemical Society*, 139(27):9116–9119.
- Waykar, Ravindra and Bhorde, Ajinkya and Nair, Shruthi and Pandharkar, Subhash and Gabhale, Bharat and Aher, Rahul and Rondiya, Sachin and Waghmare, Ashish and Doiphode, Vidya and Punde, Ashvini and others (2020). Environmentally stable lead-free cesium bismuth iodide ($\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$) perovskite: Synthesis to solar cell application. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 146:109608.
- Wei, J.-H., Liao, J.-F., Wang, X.-D., Zhou, L., Jiang, Y., y Kuang, D.-B. (2020). All-inorganic lead-free heterometallic $\text{Cs}_4\text{MnBi}_2\text{Cl}_{12}$ perovskite single crystal with highly efficient orange emission. *Matter*, 3(3):892–903.
- Wu, X., Toe, C. Y., Su, C., Ng, Y. H., Amal, R., y Scott, J. (2020). Preparation of Bi-based photocatalysts in the form of powdered particles and thin films: a review. *Journal of Materials Chemistry A*, 8(31):15302–15318.
- Xu, Y.-F., Yang, M.-Z., Chen, B.-X., Wang, X.-D., Chen, H.-Y., Kuang, D.-B., y Su, C.-Y. (2017). A cspbbr3 perovskite quantum dot/graphene oxide composite for photocatalytic CO_2 reduction. *Journal of the American Chemical Society*, 139(16):5660–5663.
- Yang, X. y Wang, D. (2018). Photocatalysis: from fundamental principles to materials and applications. *ACS Applied Energy Materials*, 1(12):6657–6693.
- Yoro, K. O. y Daramola, M. O. (2020). CO_2 emission sources, greenhouse gases, and the global warming effect. En *Advances in Carbon Capture*, pp. 3–28. Elsevier.
- Yoshitomi, F., Sekizawa, K., Maeda, K., e Ishitani, O. (2015). Selective formic acid production via CO_2 reduction with visible light using a hybrid of a perovskite tantalum oxynitride and a binuclear ruthenium (ii) complex. *ACS applied materials & interfaces*, 7(23):13092–13097.
- Zhang, W. (2019). *Metal Halide Perovskite Crystals: Growth Techniques, Properties and Emerging Applications*. Online access: OAPEN DOAB Directory of Open Access Books. MDPI AG.

Zhao, Y., Zhang, H., Ren, X., Zhu, H. L., Huang, Z., Ye, F., Ouyang, D., Cheah, K. W., Jen, A. K.-Y., y Choy, W. C. (2018). Thick TiO₂-based top electron transport layer on perovskite for highly efficient and stable solar cells. *ACS Energy Letters*, 3(12):2891–2898.

Zhou, L., Xu, Y.-F., Chen, B.-X., Kuang, D.-B., y Su, C.-Y. (2018). Synthesis and photocatalytic application of stable lead-free Cs₂AgBiBr₆ perovskite nanocrystals. *Small*, 14:1703762.

APÉNDICES

A. DATOS EXPERIMENTALES

Cuadro A.1. Masas molares de cada una de las perovskitas de bismuto utilizadas.

Perovskita	Masa molar, $PM/(g/mol)$
$Cs_3Bi_2I_9$	1958.817
$Cs_4MnBi_2Cl_{12}$	1429.957
$Cs_3Bi_2Cl_9$	1135.754

Cuadro A.2. Masas agregada de perovskita para la realización de la solución en DMSO.

Perovskita	Masa agregada de perovskita, $m_p/(g)$
$Cs_3Bi_2I_9$	0.4356
$Cs_4MnBi_2Cl_{12}$	0.2562
$Cs_3Bi_2Cl_9$	0.3127

Cuadro A.3. Valores de pH medidos para las soluciones de NaOH empleadas con respecto al tiempo de burbujeo de CO_2 .

Tiempo de burbujeo, $t_{burb}/(min)$	Valor de pH, $pH/(adim)$		
	Solución de 0.1 M	Solución de 0.15 M	Solución de 0.4 M
0	12	12	14
5	7	8	8
10	7	7	8
15	6	7	7
20	6	6	6

Cuadro A.4. Área de pico para el CO y CO_2 obtenidos mediante cromatografía de gases para los blancos experimentales.

Corrida	Área del pico de CO, $A_{PCO}/(\mu V \cdot s)$	Área del pico de CO_2 , $A_{PCO_2}/(\mu V \cdot s)$
NaOH con CO_2	0.00000	13.47557
Sin intensidad lumínica	0.00000	6.70678
Sin CO_2	0.00000	0.00000
Sin perovskita	0.00000	9.63992

Cuadro A.5. Volumen de líquido recolectado en los viales para las corridas blanco.

Corrida	Volumen de líquido, $V_{vial}/(\text{mL})$
NaOH con CO ₂	1.30
Sin intensidad lumínica	0.80
Sin CO ₂	0.54
Sin perovskita	0.50

Cuadro A.6. Área de pico de los compuestos presentes en el gas patrón obtenidos mediante cromatografía de gases durante las corridas de calibración.

Volumen de inyección, $V_{iny}/(\mu\text{L})$	Área pico, $A_p/(\mu\text{V}\cdot\text{s})$			
	Monóxido de carbono	Dióxido de carbono	Hidrógeno	Metano
20	1.9	2.1	13.5	3.4
50	7.1	8.7	48.8	13.9
80	12.8	14.7	97.7	25.4
100	17.5	20.4	129.2	34.6
250	38.7	44.7	316.4	75.6
500	90.0	102.6	763.3	180.0

Cuadro A.7. Masa de perovskita depositada en los sustratos mediante el método de drop casting empleando una y dos deposiciones

Método de deposición	Cantidad de deposiciones	Masa sustrato, $m_{sust}/(\text{g})$	Masa sustrato con catalizador, $m_T/(\text{g})$	Masa final depositada, $m_f/(\text{g})$
Drop casting	1	1.77852	1.80515	1.79702
	1	1.78965	1.81658	1.80787
	2	1.70250	1.77547	1.76221
	2	1.72506	1.79825	1.78396
Adición de binder	1	1.55862	1.58525	1.58211
	1	1.54096	1.56774	1.56481
	2	1.53881	1.61423	1.6097
	2	1.54763	1.61717	1.60997
Película de TiO ₂	1	1.70589	1.73315	1.72489
	1	1.69481	1.72169	1.71514
	2	1.67552	1.75289	1.73693
	2	1.71258	1.78954	1.77126

Cuadro A.8. Resultados obtenidos en el cromatograma para las corridas experimentales del diseño Taguchi L9.

Corrida	Área del pico de CO, $A_{PCO}/(\mu V \cdot s)$			Volumen de líquido, $V_L/(mL)$
	Inyección 1	Inyección 2	Inyección 3	
1	24.66537	24.45368	24.78840	0.49
2	30.91930	30.30000	31.33400	0.72
3	25.15300	25.19495	25.89314	0.68
4	45.96798	42.46143	40.63748	0.52
5	34.85050	33.16916	30.91491	0.73
6	27.79333	26.45074	26.46093	0.74
7	31.55443	32.42240	32.97039	0.41
8	27.91797	27.60297	27.75240	0.51
9	22.65294	22.73778	23.09438	0.65

Cuadro A.9. Resultados obtenidos en el cromatograma para la réplica experimental del diseño Taguchi L9

Corrida	Área del pico de CO, $A_{PCO}/(\mu V \cdot s)$			Volumen de líquido, $V_L/(mL)$
	Inyección 1	Inyección 2	Inyección 3	
1	32.04840	36.38240	31.23850	0.69
2	26.01600	26.44970	27.65510	0.52
3	22.01502	22.09625	22.10820	0.82
4	36.63646	36.02481	34.01026	0.41
5	35.68836	34.41103	30.41813	0.78
6	24.12553	24.99190	26.52017	0.69
7	28.91220	24.93357	24.62931	0.48
8	31.03481	31.60425	31.90487	0.70
9	19.56916	19.97926	18.15887	0.71

Cuadro A.10. Valores área de pico obtenidos para la inyección de 20 μL de CO inyectado para el enriquecimiento de la corrida experimental

Corrida	Área pico, $A_p/(\mu\text{V}\cdot\text{s})$		
	Inyección 1	Inyección 2	Inyección 3
1	16.38700	16.44264	16.32462
2	16.38700	16.44264	16.32462
3	16.80875	16.58932	16.47860
4	7.52000	7.60231	7.58630
5	16.34668	16.46480	16.21752
6	16.34668	16.46480	16.21752
7	16.77890	16.58930	16.90270
8	16.77890	16.58930	16.90270
9	16.09969	16.24164	14.87615

Cuadro A.11. Valores área de pico obtenidos para la inyección de 20 μL de CO inyectado para el enriquecimiento de la réplica

Corrida	Área pico, $A_p/(\mu\text{V}\cdot\text{s})$		
	Inyección 1	Inyección 2	Inyección 3
1	16.09969	16.24164	14.87615
2	16.10050	16.09586	16.12554
3	10.85763	10.16337	10.09702
4	10.85763	10.16337	10.09702
5	16.35810	16.14090	16.07500
6	16.35810	16.14090	16.07500
7	8.97552	8.86065	8.56180
8	12.91069	12.03665	12.01985
9	12.91069	12.03665	12.01985

Cuadro A.12. Resultados obtenidos en el cromatograma para la corrida de desactivación de la perovskita

Corrida	Área del pico de CO, $A_{p_{CO}}/(\mu\text{V}\cdot\text{s})$			Volumen de líquido, $V_L/(\text{mL})$
	Inyección 1	Inyección 2	Inyección 3	
1	39.10000	37.71500	39.74870	0.75
2	31.01906	31.68659	32.00000	0.58
3	27.06790	30.26790	27.45480	0.57
4	22.43100	22.63300	22.62460	0.45
5	9.37930	9.81859	8.92263	0.40
6	0.00000	0.00000	0.00000	0.40

Cuadro A.13. Valores área de pico obtenidos para la inyección de 20 μL de CO inyectado para la corrida de desactivación de la perovskita

Corrida	Área pico, $A_p/(\mu\text{V}\cdot\text{s})$		
	Inyección 1	Inyección 2	Inyección 3
1	17.01527	17.13660	17.00781
2	17.01527	17.13660	17.00781
3	17.40298	17.36980	17.54120
4	17.40298	17.36980	17.54120
5	7.50015	7.51244	7.44816

B. DATOS INTERMEDIOS

Cuadro B.14. Masa máxima de perovskita depositada mediante drop casting

Perovskita	Masa máxima depositada, $m_{max}/(\text{g})$
$\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$	0.02449
$\text{Cs}_4\text{MnBi}_2\text{Cl}_{12}$	0.01251
$\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Cl}_9$	0.01278

Cuadro B.15. Masa de perovskita depositada en los sustratos mediante el método de drop casting empleando una y dos deposiciones

Método de deposición	Cantidad de deposiciones	Masa de catalizador depositada, $m_d/(\text{g})$	Masa lavada, $m_{lav}/(\text{g})$	Masa impregnada, $m_{imp}/(\text{g})$	Porcentaje impregnado, $P_{imp}/(\text{adim})$	Porcentaje lavado, $P_{lav}/(\text{adim})$
Drop casting	1	0.02663	0.00813	0.01850	69.47	30.53
	1	0.02693	0.00871	0.01822	67.66	32.34
	2	0.07297	0.01326	0.05971	81.83	18.17
	2	0.07319	0.01429	0.05890	80.48	19.52
Adición de binder	1	0.02663	0.00314	0.02349	88.21	11.79
	1	0.02678	0.00293	0.02385	89.06	10.94
	2	0.07542	0.00453	0.07089	93.99	6.01
	2	0.06954	0.00720	0.06234	89.65	10.35
Película de TiO_2	1	0.02726	0.00826	0.01900	69.70	30.30
	1	0.02688	0.00655	0.02033	75.63	24.37
	2	0.07737	0.01596	0.06141	79.37	20.63
	2	0.07696	0.01828	0.05868	76.25	23.75

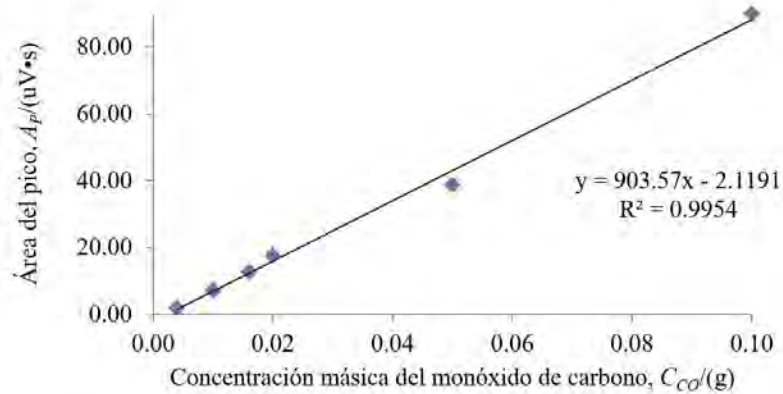


Figura 7.1. Curva de calibración para la concentración de CO con respecto al área de los picos medidos mediante GC-TCD

Fuente: Elaboración propia, 2022.

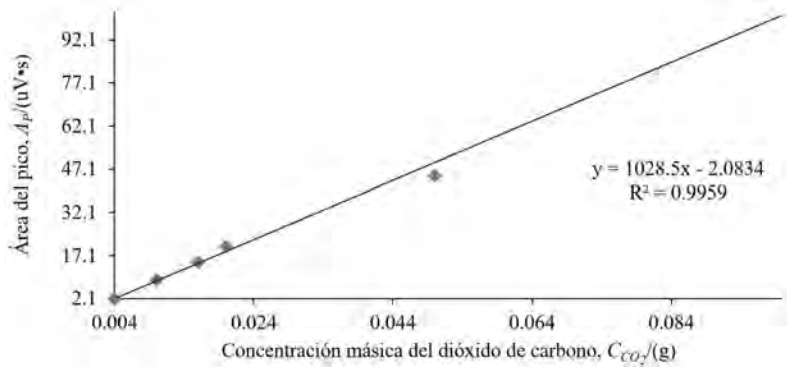


Figura 7.2. Curva de calibración para la concentración de CO_2 con respecto al área de los picos medidos mediante GC-TCD

Fuente: Elaboración propia, 2022.

Cuadro B.16. Resultados obtenidos para la corrida experimental del diseño Taguchi L9

Corrida	Masa de CO enriquecida, $m_{CO_{enr}}$ /(g)	Masa de CO obtenida, m_{CO} /(mg)	Concentración másica, C_n /(mg/L)	Concentración equivalente, $C_{n_{equiv}}$ /(mg/L)	Rendimiento de CO, R ($\mu\text{mol/h}\cdot\text{g}_{cat}$)
1	0.02961	9.12914	182.58279	547.75	299.50
2	0.03656	16.08320	321.66407	553.98	1029.88
3	0.03023	9.52403	190.48065	358.55	1137.09
4	0.04934	38.59704	771.94086	2165.93	1184.29
5	0.03905	18.61779	372.35588	627.39	1166.36
6	0.03163	11.19365	223.87308	369.09	1170.50
7	0.03823	17.31299	346.25984	1309.03	715.75
8	0.03306	12.14460	242.89208	690.58	1283.82
9	0.02751	7.34651	146.93029	296.12	939.10

Cuadro B.17. Resultados obtenidos para la réplica experimental del diseño Taguchi L9

Corrida	Masa de CO enriquecida, $m_{CO_{enr}}/(\text{g})$	Masa de CO obtenida, $m_{CO}/(\text{mg})$	Concentración másica, $C_n/(\text{mg/L})$	Concentración equivalente, $C_{nequiv}/(\text{mg/L})$	Rendimiento de CO, $R/(\mu\text{mol/h}\cdot\text{g}_{cat})$
1	0.03781	17.65077	353.01548	649.75	355.27
2	0.03162	11.45368	229.07356	634.36	1179.31
3	0.02680	13.20637	264.12732	367.20	1164.52
4	0.04221	28.62140	572.42804	2164.06	1183.27
5	0.04043	20.21994	404.39877	611.78	1137.34
6	0.03000	9.79559	195.91177	360.59	1143.56
7	0.02994	17.78824	355.76480	1096.94	599.79
8	0.03732	21.65588	433.11752	788.34	1465.56
9	0.02400	8.33639	166.72776	293.53	930.90

Cuadro B.18. Resultados obtenidos para la desactivación de la perovskita

Corrida	Masa de CO enriquecida, $m_{CO_{enr}}/(\text{g})$	Masa de CO obtenida, $m_{CO}/(\text{mg})$	Concentración másica, $C_n/(\text{mg/L})$	Concentración equivalente, $C_{nequiv}/(\text{mg/L})$	Rendimiento de CO, $R/(\mu\text{mol/h}\cdot\text{g}_{cat})$
1	0.04562	24.44164	488.83274	28.23	1469.78
2	0.03741	16.23706	324.74119	27.65	1439.54
3	0.03273	11.12456	222.49123	19.41	1010.84
4	0.02738	5.77888	115.57754	13.87	722.43
5	0.01273	2.07969	41.59390	5.80	302.15
6	0.00000	0.00000	0.00000	0.00	0.00

Cuadro B.19. Resultados obtenidos de área pico y masa de CO para la corrida experimental y la réplica

Corrida	Área pico promedio, $A_{P_{CO}}/(\mu\text{V}\cdot\text{s})$	Masa de CO, $m_{CO}/(\text{g})$	Réplica	Área pico promedio, $A_{P_{CO}}/(\mu\text{V}\cdot\text{s})$	Masa de CO, $m_{CO}/(\text{g})$
1	16.38700	0.02048	1	16.09969	0.02016
2	16.38700	0.02048	2	16.10050	0.02016
3	16.58932	0.02071	3	10.16337	0.01359
4	7.58630	0.01074	4	10.16337	0.01359
5	16.34668	0.02044	5	16.14090	0.02021
6	16.34668	0.02044	6	16.14090	0.02021
7	16.77890	0.02091	7	8.86065	0.01215
8	16.77890	0.02091	8	12.03665	0.01567
9	16.09969	0.02016	9	12.03665	0.01567

Cuadro B.20. Resultados obtenidos de área pico y masa de CO para la corrida de desactivación de la perovskita

Corrida	Área pico promedio, $A_{P_{CO}}/(\mu V \cdot s)$	Masa de CO, $m_{CO}/(g)$
1	17.01527	0.02118
2	17.01527	0.02118
3	17.40298	0.02161
4	17.40298	0.02161
5	7.50015	0.01065

C. MUESTRA DE CÁLCULO

C.1. Cálculo de la masa de perovskita para cada disolución

Con el fin de determinar la masa de perovskita a agregar para la obtención 4mL de una solución de 50 mmol/L, se empleó la siguiente ecuación:

$$m_p = C \cdot PM \cdot V \quad (C.1)$$

El valor del peso molecular de la perovskita es obtenido del Cuadro A.1, columna 2, fila 1.

$$m_p = 50 \frac{mmol}{L} \cdot \frac{1 mol}{1000 mmol} \cdot 1958.817 \frac{g}{mol} \cdot \frac{1 L}{1000 mL} \cdot 4.45 mL$$

$$m_p = 0.44 g$$

El resultado obtenido se encuentra tabulado en el Cuadro A.2, columna 2, fila 1.

C.2. Cálculo de la masa máxima de perovskita depositada

Para la verificación de que se presenta poca presencia del solvente DMSO en los sustratos de vidrio donde se realiza la deposición de las perovskitas, se determinó la masa máxima depositada mediante drop casting. El cálculo se realizó mediante la siguiente

ecuación.

$$m_{max} = V \cdot Cn \cdot PM \quad (C.2)$$

Al realizar el cálculo para la perovskita Cs₃Bi₂I₉, se emplean los valores del Cuadro 4.1, fila 1 columna 2, en conjunto con los valores del Cuadro A.1, fila 1, columna 2.

$$m_{max} = 250 \times 10^{-6} \text{ L} \cdot 50 \times 10^{-3} \text{ mol/L} \cdot 1958.817 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

$$m_{max} = 0.02449 \text{ g}$$

El resultado obtenido se presenta en el Cuadro B.14, fila 1, columna 2.

C.3. Cálculo de la masa de perovskita depositada en cada sustrato

Con el fin de verificar que se eliminó la mayor parte del solvente de la solución de perovskita, se determinó, mediante diferencia de masas, la cantidad de perovskita que se depositó en el sustrato después del método de drop casting.

$$m_d = m_T - m_{sust} \quad (C.3)$$

Al realizar el cálculo para la perovskita Cs₃Bi₂I₉, se emplean los valores del Cuadro A.7, fila 2, columnas 3 y 4.

$$m_d = 1.80515 \text{ g} - 1.77852 \text{ g}$$

$$m_d = 0.02663 \text{ g}$$

El resultado obtenido se presenta en el Cuadro B.15, fila 2, columna 3.

C.4. Masa de la perovskita lavada del sustrato

La determinación de la masa de perovskita que fue lavada del sustrato se obtuvo a partir de la masa depositada y la masa del sustrato, como se muestra en la siguiente ecuación.

$$m_{lav} = m_T - m_{sust} \quad (C.4)$$

El calculo se realizó mediante la utilización de los datos del Cuadro A.7, fila 2, columnas 4 y 5.

$$m_{lav} = 1.80515 \text{ g} - 1.79702 \text{ g}$$

$$m_{lav} = 0.00813 \text{ g}$$

El resultado se encuentra en el Cuadro B.15, fila 2, columna 4.

C.5. Masa de la perovskita impregnada en el sustrato

La masa de perovskita remanente en el sustrato, se calculó mediante la siguiente ecuación

$$m_{imp} = m_f - m_{sust} \quad (C.5)$$

El calculo se realizó mediante la utilización de los datos del Cuadro A.7, fila 2, columnas 3 y 5.

$$m_{imp} = 1.79702 \text{ g} - 1.77852 \text{ g}$$

$$m_{imp} = 0.01850 \text{ g}$$

El resultado se encuentra tabulado en el Cuadro B.15, fila 2, columna 5.

C.6. Porcentaje de perovskita impregnado en el sustrato

El porcentaje de perovskita que fue impregnado en el sustrato se calculó mediante la siguiente ecuación.

$$P_{imp} = \frac{m_{imp}}{m_d} \cdot 100 \quad (C.6)$$

El calculo se realizó mediante la utilización de los datos del Cuadro B.15, fila 2, columnas 3 y 5.

$$P_{imp} = \frac{0.01850 \text{ g}}{0.02663 \text{ g}} \cdot 100$$

$$P_{imp} = 69.47 \%$$

El resultado se encuentra en el Cuadro B.15, fila 2, columna 6.

C.7. Porcentaje de perovskita lavado del sustrato

Para la obtención del porcentaje de perovskita que fue lavado del sustrato, se utiliza el porcentaje impregnado, como se muestra en la siguiente ecuación

$$P_{lav} = 100 - P_{imp} \quad (C.7)$$

El calculo se realizó mediante la utilización de los datos del Cuadro B.15, fila 2, columna 6.

$$P_{lav} = 100 - 69.47 \%$$

$$P_{lav} = 30.53 \%$$

El resultado se encuentra en el Cuadro B.15, fila 2, columna 7.

C.8. Cálculo de la masa de CO inyectada al cromatógrafo para la realización de la curva de calibración

Para la determinación de la cantidad másica de CO que fue inyectado al cromatógrafo durante la calibración, se empleó la siguiente ecuación.

$$m_{CO} = Cn_{CO_{pat}} \cdot V_{iny} \quad (C.8)$$

Se sustituye a partir de una concentración de CO en el gas patrón de 20%, que corresponde a 0.20 g/mL

$$m_{CO} = 0.20 \frac{g}{mL} \cdot \frac{1 mL}{1000 \mu L} \cdot 20 \mu L$$

$$m_{CO} = 0.0004 g$$

El resultado obtenido se presenta en la curva de calibración de la Figura 7.1.

C.9. Cálculo de la concentración másica enriquecida de CO inyectado al cromatógrafo para las corridas experimentales

El cálculo de la másica concentración del CO inyectado al cromatógrafo se realizó a partir del área de pico obtenida en el cromatograma y la ecuación de recta obtenida a partir de la curva de calibración que corresponde a la siguiente.

$$A_{PCO} = 903.57 \frac{V \cdot s}{g} \cdot x - 2.1191 V \cdot s \quad (C.9)$$

$$m_{CO_{enr}} = \frac{(A_P + 2.1191 V \cdot s)}{903.57 \frac{V \cdot s}{g}} \quad (C.10)$$

Para la obtención de la masa de la corrida 1, se emplearon los datos de área de pico presentes en el Cuadro A.8, columna 3, fila 2.

$$m_{CO_{enr}} = \frac{(24.45368 V \cdot s + 2.1191 V \cdot s)}{903.57 \frac{V \cdot s}{g}}$$

$$m_{CO_{enr}} = 0.02961 g$$

El resultado obtenido se presenta en el Cuadro B.17, columna 2, fila 2.

C.10. Cálculo de la masa obtenida de CO para las corridas experimentales

La obtención de la masa resultante de la corrida experimental se realizó a partir de la consideración de la masa de CO inyectada, como se muestra en la siguiente ecuación.

$$m_{CO} = m_{CO_{enr}} - m_{CO_{iny}} \quad (C.11)$$

Se utilizaron los valores presentes en el Cuadro B.17, columna 2, fila 2 junto con los valores del Cuadro A.11, columna 2, fila 2.

$$m_{CO} = (0.02961 g - 0.02048 g) \cdot 1000$$

$$m_{CO} = 9.12914 mg$$

El resultado de la masa obtenida se presenta en el Cuadro B.17, columna 3, fila 2.

C.11. Cálculo de la concentración másica de CO para las corridas experimentales

La concentración de CO en la muestra inyectada al cromatógrafo se obtuvo mediante la siguiente ecuación.

$$C_n = \frac{m_{CO}}{V_{iny}} \quad (C.12)$$

Para el cálculo, se consideró que la inyección al cromatógrafo fue de $50 \mu L$ y se empleó el valor másico de CO presentado en el Cuadro B.17, columna 3, fila 2.

$$C_n = \frac{9.12914 \text{ mg}}{50 \mu\text{L} \cdot \frac{10^{-6}\text{L}}{1 \mu\text{L}}}$$

$$C_n = 182.58279 \frac{\text{mg}}{\text{L}}$$

El resultado se presenta en el Cuadro B.17, columna 4, fila 2.

C.12. Cálculo de la concentración equivalente de CO obtenido en las corridas experimentales

La concentración equivalente considera tanto la concentración de CO obtenida en la fase gaseosa para el cálculo de la concentración involucrando la fase líquida. Para su cálculo, se utilizó la siguiente ecuación.

$$C_{n_{equiv}} = C_n \cdot \frac{V_{vial} - V_L}{V_L} \quad (\text{C.13})$$

El valor de la concentración se presenta en el Cuadro B.17, columna 4, fila 2. Para el valor del volumen de fase líquida recolectada, se emplea el valor mostrado en el Cuadro A.8, columna 5, fila 2.

$$C_{n_{equiv}} = 182.58279 \frac{\text{mg}}{\text{L}} \cdot \frac{1.96 \text{ mL} - 0.49 \text{ mL}}{0.49 \text{ mL}}$$

$$C_{n_{equiv}} = 547.75 \frac{\text{mg}}{\text{L}}$$

El resultado se presenta en el Cuadro B.17, columna 5, fila 2.

C.13. Cálculo del rendimiento de CO para las corridas experimentales

El rendimiento de CO permite considerar aspectos tales como la cantidad de catalizador perovskita utilizado y el flujo volumétrico alimentado al reactor. El cálculo se realizó

a partir de la siguiente ecuación

$$R = \frac{Cn_{equiv}}{PM} \cdot v \quad (C.14)$$

$$m_{max}$$

El valor de la concentración equivalente empleado se encuentra en el Cuadro B.17, columna 5, fila 2. El flujo volumétrico utilizado se encuentra en el Cuadro 4.4, fila 2, columna 3.

$$R = \frac{547.75 \text{ mg/L} \cdot \frac{1 \mu\text{mol}}{10^{-6}\text{mol}} \cdot 12.5 \frac{\mu\text{L}}{\text{min}} \cdot \frac{60 \text{ min}}{1 \text{ h}} \cdot \frac{1 \text{ m}^3}{1000 \text{ L}}}{0.04897 \text{ g}}$$

$$R = 299.50 \mu\text{mol/h} \cdot g_{cat}$$

El resultado se presenta en el Cuadro B.17, columna 6, fila 2.

C.14. Análisis de Taguchi

Para el análisis del estudio estadístico Taguchi L9, se empleó la herramienta de creación y análisis del diseño Taguchi del software Minitab.

C.15. Análisis ANOVA

El estudio de la significancia de cada una de las variables estudiadas en el rendimiento de CO se evaluó a partir de un ajuste de modelo lineal general en el software Minitab.

C.16. Análisis Tukey

Las comparaciones por pareja de Tukey al 95% de significancia para los niveles de cada una de las variables consideradas en la reacción de fotorreducción se llevaron a cabo a partir de la herramienta de comparaciones de múltiples de medias en el software Minitab.

ANEXOS

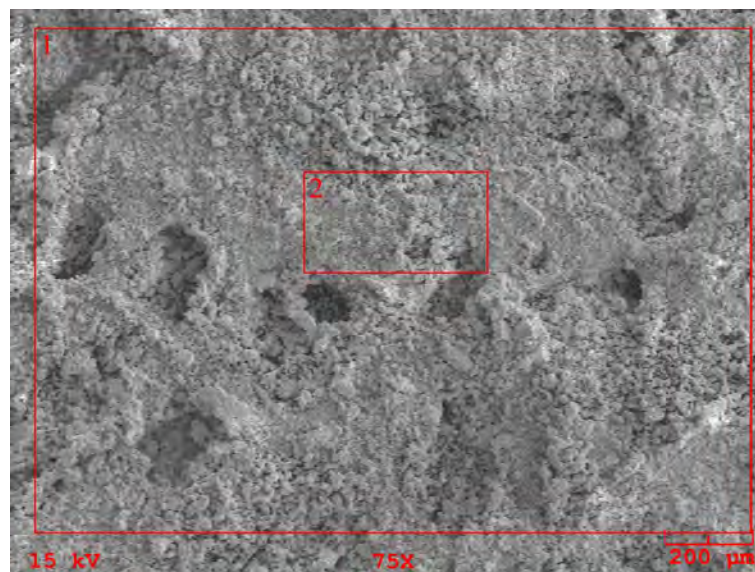


Figura 8.1. Imagen SEM de muestra de la perovskita Cs₃Bi₂I₉ en polvo para el análisis EDX
Fuente: Elaboración propia, 2022.

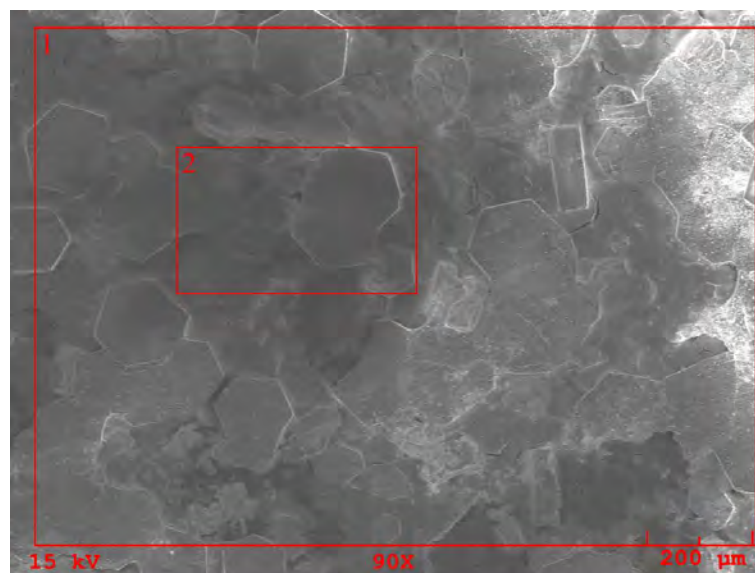


Figura 8.2. Imagen SEM de muestra de la perovskita Cs₃Bi₂I₉ depositada para el análisis EDX
Fuente: Elaboración propia, 2022.