

Transformación fotocatalítica de CO₂ a productos de valor agregado en óxido de grafeno soportado en óxido de titanio

Recova Cruz Mónica Elizabeth¹, Acosta Zepeda Adrian^{1*}, Rojas García Elizabeth^{1,2}, López Medina Ricardo¹, May Lozano Marcos¹, Maubert Franco Ana Marisela¹

¹Universidad Autónoma Metropolitana, Área de Química de Materiales. Av. San Pablo No. 180, Azcapotzalco, Ciudad de México, C. P. 02200. México

²Instituto Politécnico Nacional, Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas ESQIE. Av. Instituto Politécnico Nacional, Lindavista, Nueva Industrial Vallejo, Ciudad de México, C. P. 07738. México

*Autor para correspondencia: adriaan.aaz@gmail.com

Recibido:

18/junio/2017

Aceptado:

2/agosto/2017

Palabras clave

Óxido de grafeno, TiO₂,
fotosíntesis artificial

Keywords

Graphene oxide, TiO₂,
artificial photosynthesis

RESUMEN

El óxido de titanio es un semiconductor tipo n sensible a la luz que absorbe radiación electromagnética en la región del visible y es muy estable químicamente. En este trabajo se utilizó el método sol-gel para sintetizar el dióxido de titanio (TiO₂) y el método de impregnación húmeda para sintetizar los catalizadores de óxido de grafeno en TiO₂ (GO/TiO₂). Los materiales obtenidos fueron caracterizados por diferentes técnicas analíticas: DRX, fisisorción de nitrógeno a 77K, espectroscopia UV-Vis en modo de Reflectancia Difusa y espectroscopia Raman. Los análisis de DRX y espectroscopia Raman en el TiO₂ y materiales soportados mostraron la presencia de la fase anatasa. El material 1%GO/TiO₂-A mostró la mayor actividad siendo selectivo hacia metanol, etanol y ácido fórmico. El óxido de grafeno (GO) permite disminuir la recombinación de los portadores de carga debido a su capacidad de capturar los electrones fotogenerados responsables de llevar a cabo la reducción del CO₂.

ABSTRACT

Titanium oxide is an n-type light-sensitive semiconductor that absorbs electromagnetic radiation in the visible region and chemically stable. In this work, titanium dioxide (TiO₂) was synthesized by the sol-gel method and supported materials were synthesized by wet impregnation method. The obtained materials were characterized by different technical analyses: XRD, nitrogen physisorption at 77K, diffuse reflectance UV-vis spectroscopy and Raman spectroscopy. XRD and Raman spectroscopy analysis of TiO₂ and supported materials showed the presence of anatase phase of TiO₂. 1%GO/TiO₂-A material showed higher activity and selectivity to methanol, ethanol and formic acid. The graphene oxide allows decreasing the recombination of charge carriers capturing to the photogenerated electrons responsible for carrying out CO₂ reduction.

Introducción

Para la mayoría de las economías, los sistemas de energía se mueven por la quema de los combustibles fósiles. Durante la combustión de éstos, el carbono y el hidrógeno de los combustibles fósiles se convierten principalmente en dióxido de carbono (CO₂) y agua, que liberan la energía química del combustible en forma de calor. En general, este calor se utiliza directamente (con cierta pérdida por conversión) para producir energía mecánica, eléctrica o para el transporte. El sector energético suele ser la fuente más importante de emisiones de gases de efecto invernadero (GEI) y, comúnmente, aporta más del 90% de las emisiones de CO₂ y 75% del total de las emisiones de gases de efecto invernadero de los países desarrollados (IPCC 2006).

La concentración de dióxido de carbono (CO₂) en la atmósfera, el principal gas de efecto invernadero (GEI), se considera una de las principales preocupaciones ambientales, ya que en el 2015 alcanzó 400 partes por millón (ppm) por primera vez en la historia de la humanidad. Entre 1990 y 2015, se observó un efecto del calentamiento del clima llamado “calentamiento global”, cuando se experimentó un incremento del 37% de la temperatura a causa de los GEI de larga duración, como el CO₂.

El cambio climático global es la mayor amenaza que enfrenta la vida tal y como hoy la conocemos, ya que eleva la temperatura promedio del planeta. Por pequeña que sea, la variación de temperatura afecta el ciclo del agua, altera la frecuencia de los fenómenos climatológicos normales y hace más catastróficos los desastres naturales; a su vez, esto daña comunidades, cultivos y ecosistemas rompiendo el equilibrio ecológico en el cual se sustenta la vida actual en la Tierra. El Panel Intergubernamental sobre el Cambio Climático (IPCC por sus siglas en inglés), aseguró que la concentración de CO₂ en la atmósfera podrá alcanzar 750 y más de 1300 ppm para el año 2100; así como, un incremento en la temperatura media global de la superficie de 3.7 °C a 4.8 °C (Edenhofer et al., 2014).

En la actualidad la sociedad demanda una gran cantidad de energía para realizar sus actividades día a día, por lo que las emisiones de CO₂ originadas por actividades humanas proceden de diversas fuentes; el transporte, los procesos industriales, y los edificios residenciales y comerciales. El CO₂ también se emite en el curso de ciertos procesos industriales como la fabricación de cemento, la producción de hidrógeno y durante la combustión de biomasa (Metz et al., 2005) entre otros, como se muestra en la Tabla 1.

Tabla 1. Procesos o actividades industriales de las grandes fuentes estacionarias de CO₂ de todo el mundo con emisiones de más de 0.1 Mt de CO₂ al año (Metz et al., 2005).

Proceso	Número de fuentes	Emisiones (Mt CO ₂ /a)
Combustible fósil		
Energía	4 942	10 539
Producción de cemento	1175	932
Refinerías	638	798
Industria siderúrgica	269	646
Industria petroquímica	470	379
Refinamiento de petróleo y gas	No disponible	50
Otras fuentes	90	33
Biomasa		
Bioetanol y bioenergía	303	91
Total	7887	13 468

A escala mundial, las emisiones de CO₂ causadas por la utilización de combustibles fósiles, en el año 2000 ascendieron a un total aproximado de 23.5 gigatoneladas (Gt) de CO₂ (6 Gt de carbono (C)). La mitad aproximadamente de este dióxido de carbono se transfiere al océano, al suelo y a la vegetación donde queda almacenado, pero esta proporción puede ser alterada en ambos sentidos: la estimulación del crecimiento de las plantas y vegetación retiraría más CO₂, pero el aumento de la temperatura podría acelerar la descomposición de los desechos biológicos liberando carbono en suelos secos y metano en arrozales.

Ante la necesidad de preservar el ambiente, el hombre ha buscado métodos para eliminar estos contaminantes generados en diferentes actividades. En 2010, las Partes de la Convención Marco de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático (CMNUCC) reunidas en Cancún, prometieron reducir las emisiones para alcanzar el objetivo a largo plazo de limitar el calentamiento global a 2 °C. Sin embargo, en el Quinto Informe de Evaluación se afirma que las promesas realizadas por los gobiernos en la reunión de Cancún y después de ella son en realidad insuficientes para alcanzar la meta fijada. De acuerdo con el IPCC, las medidas de mitigación y sus costos varían de un país a otro. Para ser rentables a escala mundial, la mayor parte de las medidas de mitigación deberían adoptarse en los países que se prevé tendrán las emisiones más altas en el futuro (países en desarrollo). Sin embargo, es importante reconocer que, aunque la reducción drástica de las emisiones de gases de efecto invernadero es técnicamente posible, ésta supone considerables cambios tecnológicos, económicos, institucionales y conductuales. Actualmente, se proponen tres métodos para reducir la acumulación de CO₂ en la atmósfera: reducir la cantidad de CO₂ producido y emitido, uso del CO₂ y el almacenamiento

de CO_2 . Sin embargo, una de las alternativas tecnológicas más relevantes para la eliminación del contaminante como lo es el CO_2 es la reducción fotocatalítica de CO_2 también llamada “fotosíntesis artificial”. Este proceso de oxidación está definido como la aceleración de una fotorreacción mediante la presencia de un catalizador, el cual, al ser activado por la absorción de la luz, acelera el proceso e interacciona con la sustancia contaminante a través de un estado excitado o bien mediante la aparición de pares electrón-hueco. Los electrones excitados son transferidos hacia la especie reducible (CO_2), a medida que el catalizador acepta electrones de la especie oxidable (H_2O) que ocuparán los huecos (H^+), el flujo neto de los electrones será nulo y el catalizador permanecerá inalterado (Figura 1), generando reacciones de óxido-reducción que provocan la formación de productos como combustibles y productos de valor agregado (Guarin et al., 2011).

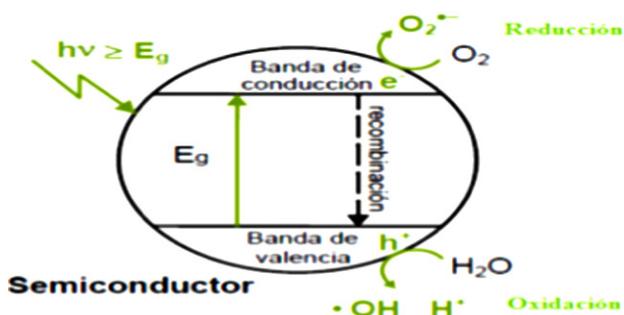


Figura 1. Proceso de fotocatalisis artificial (Sarría et al., 2005).

Esta nueva tecnología, se centra en la investigación de nuevos procesos catalíticos dando importancia a la lucha contra uno de los mayores retos en la sociedad: la contaminación ambiental; así mismo, en la producción de energía limpia.

El desarrollo de fotocatalizadores (semiconductores) más efectivos, surge como uno de los objetivos fundamentales en la ciencia de materiales. Este tipo de investigación se ha llevado a cabo desde los años noventa con el descubrimiento de los nanomateriales de carbono, debido a sus propiedades únicas y al potencial de controlar estas cualidades, a través de modificaciones estructurales y de composición.

En la última década, este campo de investigación se ha centrado en explorar y explotar los nanomateriales de carbono en los procesos de fotosíntesis artificial, demostrando su importancia, ya que ésta incluye desde la disociación del agua para la generación de hidrógeno, la degradación de contaminantes en fase acuosa, el tratamiento de aguas residuales, y la purificación del aire a partir de un catalizador.

Actualmente, la investigación en la fotocatalisis se considera parte de una ciencia, por lo que se ha normalizado una serie de conceptos: La unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC por sus siglas en inglés) define la fotocatalisis como “El cambio en la velocidad de una reacción química o en su inicio bajo la acción de radiación ultravioleta, visible o infrarroja en presencia de una sustancia, llamada fotocatalizador, que absorbe la luz y participa en la transformación química de los participantes de la reacción” (Braslavsky, 2007). Además, un fotocatalizador “se considera como un catalizador capaz de producir, previa absorción de luz, transformaciones químicas en una reacción. El estado excitado del fotocatalizador interactúa repetidamente con los participantes de la reacción formando intermediarios y regenerándose después de cada ciclo de interacciones”. Estos procesos normalmente se llevan a cabo en semiconductores como óxidos metálicos (TiO_2 y ZnO) y calcogenuros (CdS , ZnS , CdSe , ZnSe y CdTe). Algunos criterios dependen del potencial redox, de la banda de conducción, así como de su banda de valencia (Figura 2).

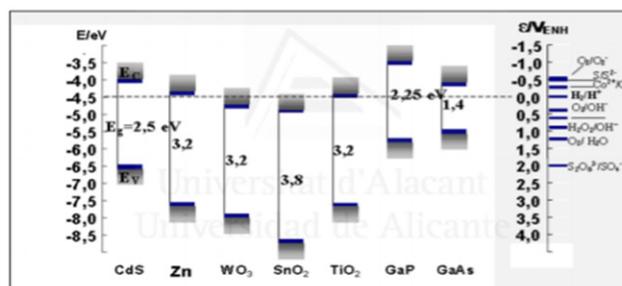


Figura 2. Energía de banda prohibida, posición de bandas de conducción y de valencia de diferentes semiconductores (Ouzzine, 2016).

En el presente trabajo se estudió el uso de óxido de grafeno soportado en TiO_2 con fase anatasa en la reacción fotocatalítica de CO_2 a combustibles (metanol y etanol) y a productos de valor agregado (ácido fórmico).

Metodología

Síntesis de los materiales

El desempeño de un catalizador depende de las propiedades físicas que son determinadas por el método de preparación. Dentro de las principales propiedades físicas de un buen catalizador están el tamaño de poro, área específica y sitios activos. Los catalizadores heterogéneos se sintetizan principalmente por procesos convencionales (mezclado, impregnación o precipitación), los cuales son similares; sin embargo, la mayor diferencia está en la secuencia de los pasos a seguir.

Por otra parte, el método sol-gel ha demostrado ser uno de los mejores métodos en la síntesis de catalizadores. El soporte y los materiales soportados fueron sintetizados como se muestra a continuación.

Síntesis del soporte TiO_2

Todos los reactivos y precursores empleados se obtuvieron de manera comercial de la marca Sigma-Aldrich y fueron utilizados sin tratamiento alguno.

En la síntesis del TiO_2 se utilizó el método sol-gel utilizando isopropóxido de titanio como precursor de titanio. Se empleó alcohol etílico como disolvente que se adicionó al precursor de titanio, teniendo la precaución de que el reactivo no se hidrolizará al estar en contacto con el medio ambiente. La solución se agitó durante 30 minutos y posteriormente se adicionaron 10 mL de agua desionizada gota a gota en agitación constante. Finalmente, el sólido obtenido se secó en una estufa a $80\text{ }^\circ\text{C}$ hasta eliminar completamente el solvente. El precursor de TiO_2 fue calcinado a $450\text{ }^\circ\text{C}$ por 2 horas en flujo de aire.

Síntesis de los materiales de óxido de grafeno (GO) soportados en TiO_2 por impregnación húmeda

La síntesis de los materiales de óxido de grafeno soportado en TiO_2 (fase anatasa) ($x\text{GO}/\text{TiO}_2$) se llevó a cabo mediante el método de impregnación húmeda utilizando diferentes porcentajes en peso ($x = 0.5, 1, 1.5$ y 2%). El óxido de grafeno que se utilizó se obtuvo de Sigma-Aldrich. Primero, se pesó la cantidad exacta de óxido de grafeno correspondiente al porcentaje que se sintetizaría; posteriormente, se adicionaron en 10 mL de agua desionizada. Esta solución se colocó en ultrasonido por 30 minutos con el objetivo de delaminar el óxido de grafeno. Posteriormente, se adicionó 1 g de TiO_2 y se mantuvo en agitación por 2 horas. Finalmente, se secó en una estufa a $80\text{ }^\circ\text{C}$ por 24 horas y calcinó a $450\text{ }^\circ\text{C}$ por 2 horas en flujo de nitrógeno ($20\text{ mL}/\text{min}$). Los materiales se denominaron $x\text{GO}/\text{TiO}_2\text{-A}$, en donde la x es el porcentaje en peso de óxido de grafeno, GO el óxido de grafeno y $\text{TiO}_2\text{-A}$ es dióxido de titanio en fase anatasa.

Caracterización de los materiales

El análisis de difracción de rayos-X de polvos se realizó en un difractómetro Philips X'Pert, usando una radiación $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 1.54\text{ \AA}$), y un barrido en 2θ de $10\text{-}80^\circ$. La respuesta óptica de los materiales se determinó por espectroscopia UV-Vis mediante la técnica de reflectancia difusa en un espectrometro Varian, Cary 100 en un intervalo de longitud de onda de 190 hasta 800 nm. Los análisis

se realizaron en un equipo Raman In via de la marca Renishaw equipado con un láser de 532 nm (verde). Los espectros se obtuvieron en un barrido de 4000 a 100 cm^{-1} para el análisis de bandas presentes en los materiales. Las propiedades texturales de los materiales fueron determinadas en un equipo BELSORP-Max de la marca Bel-Japan. Previo al análisis, las muestras fueron desgasificadas en el sistema de pretratamiento a una temperatura de $150\text{ }^\circ\text{C}$ por 16 horas en flujo de nitrógeno. La adsorción de CO_2 se cuantificó como una referencia de la capacidad de adsorción de los materiales. Las isotermas de adsorción de CO_2 a 298 K se obtuvieron en un equipo BELSORP-Max de la marca Bel-Japan. Previo al análisis, las muestras fueron pretratadas con un flujo de nitrógeno a $150\text{ }^\circ\text{C}$ por 16 horas para limpiar los poros del material.

Evaluación de los materiales

La actividad fotocatalítica de los materiales sintetizados se evaluó en la reacción de fotorreducción de CO_2 con agua, bajo irradiación visible en condiciones normales de temperatura y presión atmosférica. La evaluación catalítica de los materiales sintetizados se realizó de la siguiente manera: se colocaron 40 mL de agua desionizada en un matraz de tres bocas, como se muestra en la Figura 3.



Figura 3. Sistema de evaluación para la fotorreducción de CO_2 .

Se pesaron 25 mg del catalizador a evaluar y se adicionó al matraz con el agua desionizada, colocando en una de las bocas del matraz una línea de CO_2 que burbujeo dentro del agua y se dejó por 30 minutos. Posteriormente, se hizo incidir una lámpara con luz visible. Finalmente, se tomaron alícuotas de la solución en determinados tiempos de reacción (0, 10, 30, 60, 120, 180, 240, 300,

360, 420 y 480 min) y se analizaron en un cromatógrafo de gases (Agilent technologies, HP6890), equipado con una columna DB-Wax de 60 m x 250 μm x 0.25 μm y un detector de ionización de flama (FID por sus siglas en inglés). Previamente, se realizó una curva de calibración en el cromatógrafo de gases, de cada uno de los posibles productos de la reacción, mediante el análisis de disoluciones de diferentes concentraciones.

Resultados y discusión

En los patrones de difracción del TiO_2 y de las muestras soportadas se observaron reflexiones en $2\theta = 25, 38, 48, 54, 56, 63, 69, 71$ y 75° que caracterizan la fase anatasa (tetragonal) del dióxido de titanio; sin embargo, no se observan los picos de difracción característicos del óxido de grafeno, esto debido posiblemente a la pequeña concentración que presentan dado que como sabemos, en la técnica de difracción de rayos-X sólo es posible observar picos cuando las muestras contienen un porcentaje mayor al 5% en peso (Figura 4).

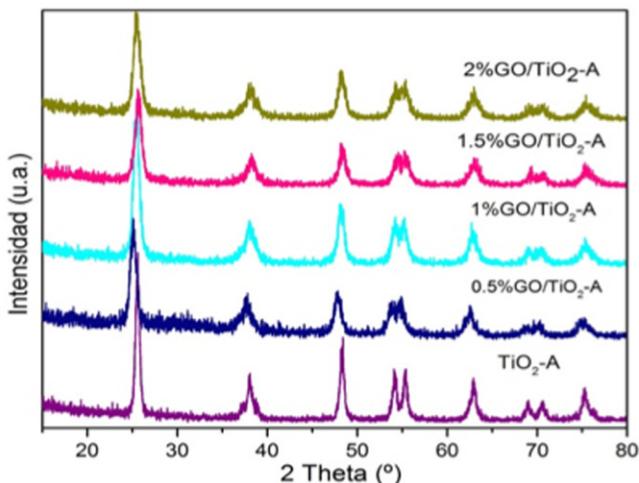


Figura 4. Patrones de difracción de rayos-X de la serie $\text{GO}/\text{TiO}_2\text{-A}$.

Tabla 2. Tamaño de cristal para el $\text{TiO}_2\text{-A}$ y las muestras soportadas mediante la ecuación de Scherrer.

Muestra	Posición del plano (101) ($2\theta = 25.6^\circ$)	Tamaño de cristal (nm)
$\text{TiO}_2\text{-A}$	25.630	17.3
0.5% $\text{GO}/\text{TiO}_2\text{-A}$	25.170	9.4
1% $\text{GO}/\text{TiO}_2\text{-A}$	25.579	12.9
1.5% $\text{GO}/\text{TiO}_2\text{-A}$	25.639	12.9
2% $\text{GO}/\text{TiO}_2\text{-A}$	25.490	10.3

A partir de los patrones de difracción de rayos X se determinó el tamaño de cristal, utilizando el pico de difracción localizando en $2\theta = 25.6^\circ$ utilizando la ecuación

de Sherrer. En la Tabla 2 se puede observar en todos los materiales soportados que los tamaños de cristal son muy similares pero menores al del TiO_2 ; sin embargo, la muestra 0.5% $\text{GO}/\text{TiO}_2\text{-A}$, presenta el menor tamaño de cristal.

El área específica de un adsorbente está formada por el área de las regiones planas que presenta un material catalítico, y por el área de las paredes de los poros. La sustancia que se adsorbe se denomina adsorbato y el material sobre el que lo hace es el adsorbente. En la adsorción física o fisisorción, los enlaces son de tipo Van der Waals (interacciones dipolo-dipolo), y son débiles, pero de largo alcance. La fuerza de interacción depende de la geometría del adsorbato. En el área específica de los poros de un adsorbente se lleva a cabo un alto porcentaje del proceso catalítico. La Tabla 3 presenta las propiedades texturales del $\text{TiO}_2\text{-A}$ y de los materiales soportados sintetizados con el isopropóxido de titanio.

Tabla 3. Área específica BET, diámetro y volumen de poro de los materiales sintetizados con $\text{TiO}_2\text{-A}$.

Catalizador	Área (m^2/g)	Diámetro de poro promedio (nm)	Volumen de poro (cm^3/g)
$\text{TiO}_2\text{-A}$	12	25.0	0.079
0.5% $\text{GO}/\text{TiO}_2\text{-A}$	70	3.28	0.157
1% $\text{GO}/\text{TiO}_2\text{-A}$	54	3.28	0.126
1.5% $\text{GO}/\text{TiO}_2\text{-A}$	64	3.28	0.162
2% $\text{GO}/\text{TiO}_2\text{-A}$	62	3.28	0.017

En general, se puede observar que las áreas específicas BET en los materiales soportados, están comprendidas entre 54 a $70 \text{ m}^2/\text{g}$ mismas que superan el área específica del dióxido de titanio sintetizado con el precursor isopropóxido de titanio ($12.1 \text{ m}^2/\text{g}$). El tamaño del poro en todos los materiales queda definido como mesoporoso.

Las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno a 77K se muestran en la Figura 5. La isoterma del TiO_2 es de tipo III, convexa respecto al eje de la presión relativa en todo el rango de la presión y característica de interacciones débiles entre el adsorbato y el adsorbente. Mientras, las isotermas en los materiales soportados (0.5, 1%, 1.5% y 1.5% $\text{GO}/\text{TiO}_2\text{-A}$) son de tipo IV y cóncavas respecto al eje de la presión relativa, luego aumenta linealmente y finalmente se vuelve convexa, se interpreta como la formación de una capa adsorbida cuyo espesor es incrementado progresivamente a medida que aumenta la presión. Esta isoterma es característica de sólidos mesoporosos de acuerdo a la clasificación de la IUPAC. Todos los materiales muestran una histéresis H_2 , que es común en estos tipos de materiales.

El volumen adsorbido indica la gran área específica que presentan dichos materiales y el incremento de volumen adsorbido a $P/P_0 = 0.28$ a 0.99 es causado por el llenado del nitrógeno en los mesoporos.

El diámetro de poro se obtuvo utilizando el modelo de BJH, observándose la tendencia de éste a disminuir a medida que aumenta el área específica de los óxidos mixtos sintetizados (Figura 5B). La distribución de tamaño de poro se presenta principalmente, como monomodal para un óxido mixto preparado a diferentes porcentajes, esta distribución es típica de los óxidos obtenidos.

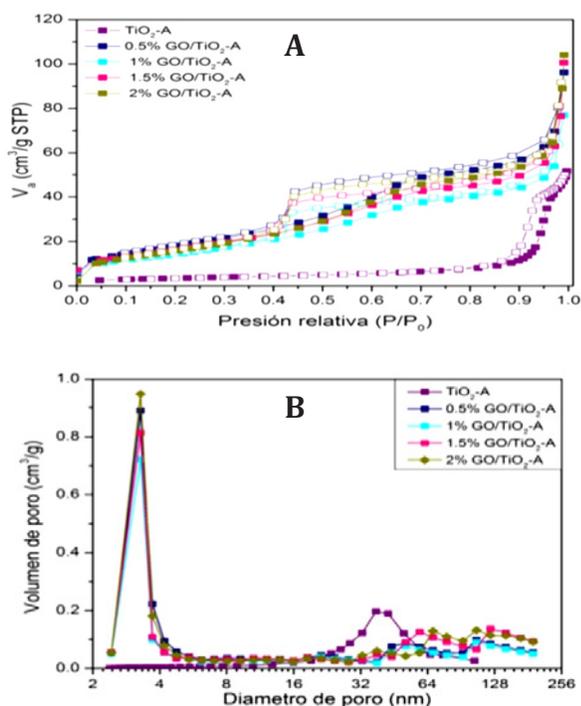


Figura 5. A) Isothermas de adsorción de TiO₂-A y de los materiales soportados, y B) Distribución del tamaño de poro (BJH).

Las isothermas de CO₂ obtenidas a presión baja y 298 K brindan información acerca de la capacidad de adsorción de CO₂ (Figura 6). Se puede observar que el catalizador 2%GO/TiO₂-A, presenta la mayor capacidad de adsorción de CO₂ seguido por 0.5%GO/TiO₂. Quedando con menor capacidad las muestras 1% GO/TiO₂-A y 1.5% GO/TiO₂-A y TiO₂-A, como se muestra en la Figura 6. Para el cálculo de la energía de banda prohibida E_g, de los semiconductores, se realizaron las espectroscopias UV-Vis en modo de reflectancia difusa al TiO₂ y muestras de xGO/TiO₂-A. Cuando en la transición de los electrones del borde superior de la banda de valencia a los estados de vacío del borde inferior de la banda de conducción, el momento del electrón se conserva, la transición es

directa; pero si el momento no se conserva, esta transición es asistida por un fonón y la transición es indirecta. Para calcular la energía prohibida, los datos experimentales fueron convertidos a valores de coeficiente de adsorción F(R) y utilizando la ecuación de Tauc (Tabla 4). Para una transición directa permitida del TiO₂, n es igual a 1/2, y 2 para una transición indirecta, por lo tanto la función de Kubelka-Munk puede ser construida graficando [F(R)]*hvⁿ vs E, para obtener los valores de E_g de los materiales xGO/TiO₂, como se muestra en la Figura 7. En la Tabla 4 se puede observar que los materiales soportados muestran una mayor banda prohibida que la del TiO₂.

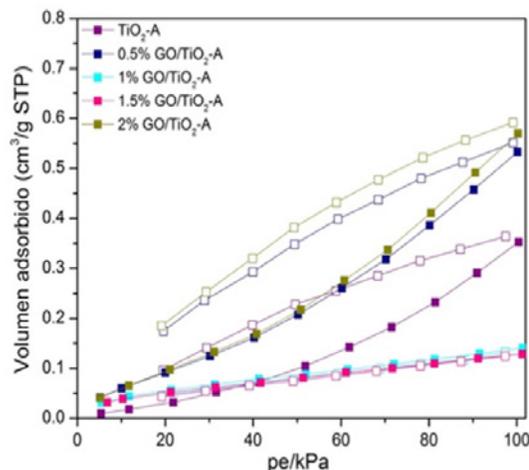


Figura 6. Isothermas de adsorción/desorción de CO₂ a 298 K.

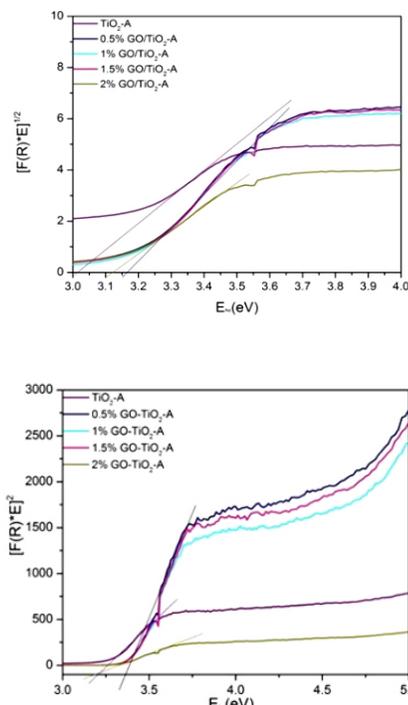
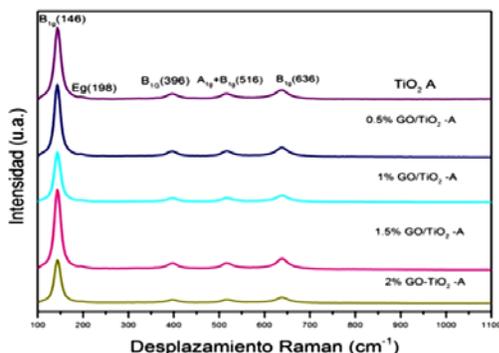


Figura 7. Transiciones directas e indirectas catalizadores.

Los espectros Raman de la TiO_2 y materiales soportados son mostrados en la Figura 8. En el espectro Raman del TiO_2 sin funcionalizar se muestran 5 bandas localizadas en 146 cm^{-1} (B_{1g}), 198 cm^{-1} (E_g), 396 cm^{-1} (B_{1g}), 516 cm^{-1} ($A_{1g} + B_{1g}$) y 636 cm^{-1} (E_g), estos valores corresponden a los modos fotónicos de la fase anatasa TiO_2 . Todos los espectros Raman de los materiales soportados mostraron las bandas correspondientes a la forma anatasa del TiO_2 con estructura tetragonal, en las cuales se muestran los 5 modos activos en Raman. En la Figura 8B se muestran los espectros Raman de la zona entre $2000\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$, de la muestra GO y de las muestras de óxido de grafeno soportado en $TiO_2\text{-A}$. En el espectro Raman del GO se observan sus bandas características llamada banda D en 1347 cm^{-1} asociada al desorden y la banda G a 1585 cm^{-1} asociada al carbono del grafito. En las muestras soportadas (Figura 8B) ambas bandas muestran un desplazamiento, el cual de acuerdo a Beenetti et al., 2016, es debido a la interacción entre el TiO_2 y el óxido de grafeno reducido (Ti-O-C).

A



B

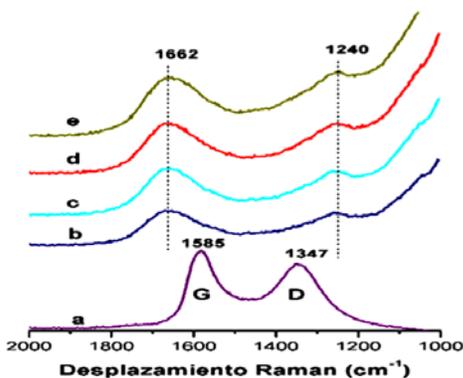


Figura 8. A) Espectro Raman del $TiO_2\text{-A}$ y de las muestras soportadas, B) espectros Raman de la zona donde se ubica el óxido de grafeno en el GO y muestras soportadas, a) GO, 0.5% $GO/TiO_2\text{-A}$, 1% $GO/TiO_2\text{-A}$, 1.5% $GO/TiO_2\text{-A}$ y 2% $GO/TiO_2\text{-A}$.

Tabla 4. Banda prohibida directa e indirecta del TiO_2 y material

Material	DIRECTA(eV)	INDIRECTA (eV)
$TiO_2\text{-A}$	3.01	3.2
0.5% $GO/TiO_2\text{-A}$	3.11	3.2
1% $GO/TiO_2\text{-A}$	3.17	3.35
1.5% $GO/TiO_2\text{-A}$	3.17	3.35
2% $GO/TiO_2\text{-A}$	3.17	3.35

Las muestras tomadas de la fase líquida a diferentes intervalos de tiempo, se analizaron en un cromatógrafo de gases (GC) con detector de ionización de flama. Todos los materiales activos se presentan en la Figura 9.

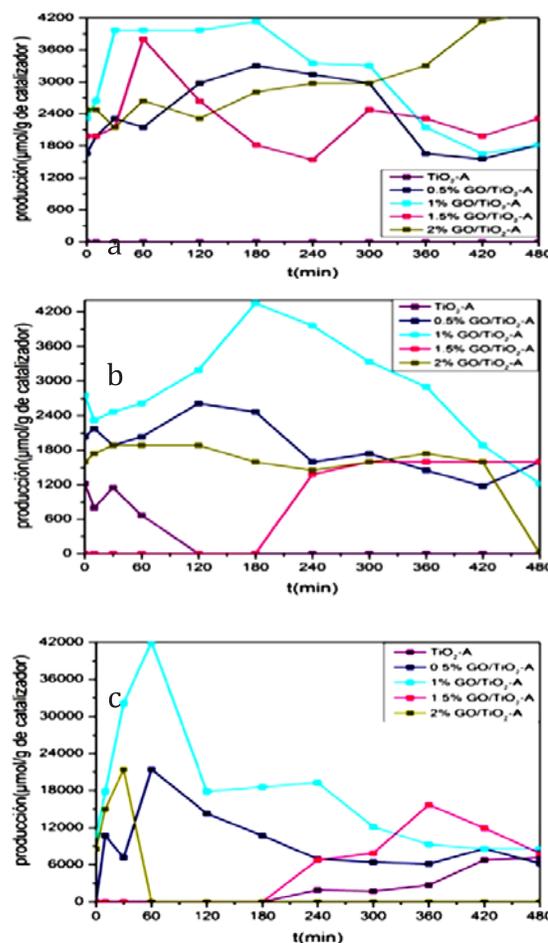


Figura 9. Reacción de fotorreducción de CO_2 utilizando los materiales sintetizados.

Como se puede observar en la Tabla 5, el $TiO_2\text{-A}$ sólo es activo hacia la formación de ácido fórmico (AF), mientras que los catalizadores soportados muestran rendimiento hacia la formación de metanol, etanol y ácido fórmico. Sin embargo, el catalizador de 1% $GO/TiO_2\text{-A}$ presenta el mayor rendimiento hacia ácido fórmico, metanol y etanol, siendo más activo hacia ácido fórmico. Además, la muestra

1.5% GO/TiO₂-A, muestra ser selectiva hacia la formación de EtOH. Esta mayor actividad en los materiales soportados podría estar relacionada con su mayor área específica y la elevada capacidad del GO de capturar electrones. El óxido de grafeno es un material capaz de capturar electrones y dispersar la carga en todo el bulk.

Tabla 5. Productos de reacción obtenidos a los 60 minutos de reacción en los materiales fotoactivos.

Muestra	Producción (μ moles/g)		
	EtOH	MeOH	AF
TiO ₂ A	0	0	668.99
0.5% GO/TiO ₂ -A	2147.5	2030.5	21400.7
1% GO/TiO ₂ -A	3966.8	2609.9	42089.1
1.5% GO/TiO ₂ -A	3801.4	0	0
2% GO/TiO ₂ -A	2643.7	1885.7	0

En la Figura 10 se puede observar que la incorporación del GO permite disminuir la recombinación de los portadores de carga, capturando los electrones generados en la banda de conducción; posteriormente el CO₂ toma estos electrones para llevar a cabo la etapa de reducción, simultáneamente se lleva a cabo la oxidación del agua a O₂ e H⁺, usando estos últimos para reaccionar con el CO₂ reducido para formar los productos de reacción obtenidos en este trabajo (metanol, etanol y ácido fórmico).

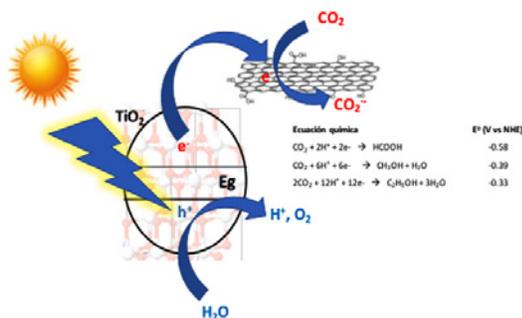


Figura 10. Efecto del GO en el TiO₂ y los productos de la reacción.

Conclusiones

Los materiales mostraron patrones de difracción correspondientes a la fase anatasa. Los espectros Raman mostraron un desplazamiento de las bandas correspondientes al óxido de grafeno (banda D y G) indicativo de la interacción del GO y TiO₂ mediante enlaces Ti-O-C.

Los materiales en la reacción de reducción de CO₂ permiten obtener principalmente ácido fórmico seguido del etanol y metanol, por lo que son muy prometedores para la obtención de combustibles y productos de valor agregado usados como materia prima en las industrias para la obtención de productos a gran escala.

La conversión de un contaminante como el CO₂ a productos de valor agregado mediante la fotosíntesis artificial y los catalizadores estudiados en este proyecto probablemente será en un futuro cercano una tecnología de enorme interés.

Agradecimientos

E. Rojas agradece al CONACYT por la beca posdoctoral. Al CONACYT por los recursos aprobado en el proyecto No. 251646. La Dra. Maubert agradece a la UAM por el proyecto aprobado en la División de Ciencias Básicas e Ingeniería No. CBI-1394.

Referencias

Benetti D., Dembele Therese K., Benavides J., Zhao H., Cloutier S., Concina I., Vomiero A., Rosei F. (2016). Functionalized multi-wall carbon nanotubes/TiO₂ composites as efficient photoanodes for dye sensitized solar cells, *J. Mater. Chem. C.*, 4: 3555-3559.

Directrices del IPCC (2006). Para los inventarios nacionales de gases de efecto invernadero. Volumen 2, Energía. Recuperado el 8 de febrero del 2017. <http://www.ipccnggip.iges.or.jp/public/2006gl/spanish/vol2.html>.

Edenhofer O., Pichs M. R., Sokona Y., Farahani E., Kadner S., Seyboth K., Adler A., Baum I., Brunner S., Eickemeier P., Kriemann B., Savolainen J., Schlömer S., von Stechow C., Zwickel T., Minx J.C. (2014). Working Group III Contribution to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change.

Guarin Llanes C. Y., Mera Benavides A. C. (2011), Fotocatálisis heterogénea con TiO₂ para el tratamiento de desechos líquidos con presencia del indicador verde de bromocresol. *Revista ingenierías Universidad de Medellín*, 10:19-25.

Metz B., Davidson O., Coninck H., Loos M., Meyer L. (2005) La captación y el almacenamiento de dióxido de carbono. Grupo Intergubernamental de Expertos sobre el Cambio Climático.

Uuzzine M. (2014). Materiales basados en nanopartículas de TiO₂ para la oxidación fotocatalítica de propeno en fase gas a baja concentración. Tesis de Doctorado, Universidad de Alicante, Departamento de Química Inorgánica.

Sarria V. M., Parra S., Rincon G. A., Pulgarin C., Torres A. R. (2005). New electrochemical and photochemical systems for water and wastewater treatment. *Rev. Colomb. Quim.* 34: 2-10.