



# UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MÉXICO

---

---

FACULTAD DE QUÍMICA

## ***TRANSFORMACIÓN DE CO<sub>2</sub> A PRODUCTOS QUÍMICOS ORGÁNICOS MEDIANTE REDUCCIÓN FOTOCATALÍTICA***

TESIS

Que para obtener el grado de  
**DOCTORA EN CIENCIAS QUÍMICAS**

PRESENTA

**Rosaura Peña Calixto**

Dirigida por:

**Dra. Reyna Natividad Rangel**

**Dra. Rubi Romero Romero**

**Dra. Lourdes Hurtado Alva**



TOLUCA, MÉXICO AGOSTO 2022

# Contenido

---

<i>Contenido</i> .....	3
<i>Índice de figuras</i> .....	6
<i>Índice de tablas</i> .....	8
<i>Resumen</i> .....	9
<i>Abstract</i> .....	10
<b>INTRODUCCIÓN</b> .....	11
<b>1. ANTECEDENTES</b> .....	14
1.1 Dióxido de carbono (CO <sub>2</sub> ): Perspectiva actual y pertinencia de su reducción.....	14
1.2 Fotocatálisis heterogénea: Generalidades .....	17
1.3 Fotocatalizadores empleados en la reducción de CO <sub>2</sub> .....	19
1.4 Reducción fotocatalítica de CO <sub>2</sub> empleando TiO <sub>2</sub> dopado con cobre .....	22
1.5 Reducción de CO <sub>2</sub> a ácido fórmico .....	29
1.6 Reactores fotocatalíticos empleados para la reducción de CO <sub>2</sub> .....	31
1.7 Mecanismo de reacción para la reducción fotocatalítica de CO <sub>2</sub> .....	37
<b>2. JUSTIFICACIÓN, HIPÓTESIS Y OBJETIVOS</b> .....	46
2.1 Justificación.....	46
2.2 Hipótesis.....	46
2.3 Objetivo general .....	47
2.4 Objetivos específicos.....	47
<b>3. METODOLOGÍA</b> .....	49
3.1 Síntesis y caracterización de los catalizadores TiO <sub>2</sub> y Cu-TiO <sub>2</sub> .....	50
3.1.1 Preparación de TiO <sub>2</sub> y Cu-TiO <sub>2</sub> en polvo.....	50
3.1.2 Preparación de películas de Cu-TiO <sub>2</sub> sobre capilar de cuarzo .....	51
3.1.3 Caracterización de catalizadores TiO <sub>2</sub> y Cu-TiO <sub>2</sub> .....	52
3.1.3.1 Contenido de Cu en los catalizadores .....	53
3.2 Configuración del sistema de absorción y reacción de CO <sub>2</sub> .....	54
3.3 Estudio hidrodinámico .....	55
3.3.1 Efecto de la temperatura en la hidrodinámica del sistema .....	56

3.4	Estudio de absorción de CO <sub>2</sub> .....	56
3.4.1	Determinación del contenido de CO <sub>2</sub> .....	57
3.4.1.1	Determinación del contenido de CO <sub>2</sub> con el analizador de carbono orgánico total (TOC).....	57
3.4.1.2	Determinación del contenido de CO <sub>2</sub> por volumetría.....	58
3.4.1.3	Determinación de la concentración de las especies de CO <sub>2</sub> por medición de pH..	60
3.4.2	Determinación de los coeficientes de transferencia de masa en la absorción física ....	62
3.4.3	Determinación de los coeficientes de transferencia de masa en la absorción química	64
3.5	Reducción fotocatalítica de CO <sub>2</sub> en el reactor capilar.....	67
4.	<i>RESULTADOS</i> .....	69
4.1	Publicaciones.....	69
4.1.1.	Absorption and reaction of CO <sub>2</sub> in capillaries .....	69
4.1.2.	Reduction of CO <sub>2</sub> photocatalyzed by Cu-TiO <sub>2</sub> -based catalysts: a review .....	69
4.2	Caracterización de catalizadores TiO <sub>2</sub> y 4% Cu-TiO <sub>2</sub> .....	109
4.2.1	Contenido de Cu en los catalizadores .....	109
4.2.2	Difracción de Rayos X en los catalizadores en polvo.....	109
4.2.3	Microscopía Electrónica de Transmisión (MET).....	111
4.3	Efecto del catalizador en la absorción de CO <sub>2</sub> en NaOH 0.5M .....	113
4.4	Actividad foto-catalítica en suspensión en el reactor capilar.....	115
4.4.1	Efecto del tipo de catalizador .....	117
4.4.2	Efecto de la concentración de catalizador Cu-TiO <sub>2</sub> .....	117
4.4.3	Efecto de la longitud de onda ( $\lambda$ ) .....	119
4.5	Actividad fotocatalítica en el reactor capilar impregnado con Cu-TiO <sub>2</sub> .....	119
4.6	Mecanismo de reacción.....	120
5.	<i>CONCLUSIONES</i> .....	124
6.	<i>RECOMENDACIONES TRABAJO FUTURO</i> .....	127
	<i>REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS</i> .....	129
	<i>ANEXOS</i> .....	139
A.1	Procedimiento para realizar el estudio hidrodinámico.....	139
A.2	Procedimiento para realizar la reacción de reducción fotocatalítica de CO <sub>2</sub> .....	139
A.3	Condiciones del método HPLC para la determinación de ácido fórmico .....	141

A.4 Curva de calibración de ácido fórmico por HPLC .....	142
A.5 Participación en conferencias y como asesor externo en tesis de licenciatura.....	143

# Índice de figuras

---

Figura 1. Representación esquemática de la recombinación del par hueco-electrón ( $h^+ - e^-$ ) en un proceso de foto-excitación (BC: banda de conducción, BV: banda de valencia) Fuente: “ <i>elaboración propia</i> ” .....	21
Figura 2. Representación esquemática de la desaceleración de la recombinación del par hueco-electrón en $TiO_2$ (esfera azul) por medio de la introducción de especies de cobre (esfera verde) en su estructura, para la generación de CO (BC: banda de conducción, BV: banda de valencia). Fuente: “ <i>elaboración propia</i> ” .....	22
Figura 3. Representación esquemática de a) fotocatalizador en suspensión en un reactor convencional, b) fotocatalizador inmovilizado en un reactor capilar. Fuente: “ <i>elaboración propia</i> ” .....	34
Figura 4. Principales regímenes de flujo en un capilar a) burbuja, b) aireado, c) anular, y d) tipo Taylor [59]. .....	37
Figura 5. Distribución de especies del $CO_2$ en solución, en función del pH. Fuente: “ <i>elaboración propia</i> ” (considerando las constantes de disociación $K_{a1}=4.97 \times 10^{-7}$ y $K_{a2}=6.03 \times 10^{-11}$ ) .....	38
Figura 6. Mecanismo de reacción propuesto para la reducción fotocatalítica de $CO_2$ en medio acuoso por Karamian [39].....	39
Figura 7. Diagrama de metodología.....	49
Figura 8. Proceso de síntesis de los catalizadores $TiO_2$ y $Cu-TiO_2$ en polvo .....	51
Figura 9. Preparación de las películas en el capilar de cuarzo.....	52
Figura 10. Sistema empleado para la absorción y foto-reducción de $CO_2$ .....	55
Figura 11. Reducción fotocatalítica de $CO_2$ en el reactor capilar .....	67
Figura 12. Patrones de difracción de rayos X para las muestras: a) 4% $Cu-TiO_2$ (el gel de esta muestra fue empleado para la impregnación de los capilares), b) 4% $Cu-TiO_2$ y c) $TiO_2$ . .....	110
Figura 13. Micrografía de transmisión de la muestra de $TiO_2$ a) 50 nm con patrón SAED y b) 10 nm. ....	111
Figura 14. Micrografía de transmisión de la muestra 4% $Cu-TiO_2$ a) 50 nm con patrón SAED y b) 10 nm. ....	112

Figura 15. Uso de catalizador TiO <sub>2</sub> para la absorción de CO <sub>2</sub> en NaOH 0.5 M a 25°C.....	113
Figura 16. Uso de catalizador TiO <sub>2</sub> para la absorción de CO <sub>2</sub> en NaOH 0.5 M a 25°C (SCSUV=sin catalizador y sin luz UV) .....	114
Figura 17. Absorción de CO <sub>2</sub> y perfil temporal de pH en NaOH 0.5M a 25°C en presencia de catalizador (Cu-TiO <sub>2</sub> ).....	115
Figura 18. Espectro IR de las muestras obtenidas durante la absorción de CO <sub>2</sub> .....	116
Figura 19. Efecto del tipo de catalizador. ....	117
Figura 20. Efecto de la concentración de catalizador Cu-TiO <sub>2</sub> en suspensión durante la catálisis. .....	118
Figura 21. Efecto de la concentración de catalizador Cu-TiO <sub>2</sub> en suspensión durante la fotocatálisis. ....	118
Figura 22. Efecto de la longitud de onda en el rendimiento catalítico del ácido fórmico .....	119
Figura 23. Actividad fotocatalítica para la generación de ácido fórmico en el reactor capilar impregnado con Cu-TiO <sub>2</sub> .....	120
Figura 24. Proceso de absorción y reacción de CO <sub>2</sub> en la fase líquida para la generación de ácido fórmico empleando el catalizador Cu-TiO <sub>2</sub> .....	122
Figura 25. Cromatograma típico por HPLC de una inyección de ácido fórmico .....	141
Figura 26. Curva de calibración para la cuantificación de ácido fórmico .....	142

# Índice de tablas

---

Tabla 1. Reacciones de foto-reducción de CO <sub>2</sub> .....	23
Tabla 2. Potencial de reducción en las reacciones de foto-reducción de CO <sub>2</sub> .....	24
Tabla 3. Investigaciones recientes acerca de la reducción foto-catalítica de CO <sub>2</sub> empleando catalizadores con Cu y TiO <sub>2</sub> .....	25
Tabla 4. Publicaciones recientes acerca de la reducción de CO <sub>2</sub> hacia HCOOH.....	30
Tabla 5. Reactores empleados para la reducción fotocatalítica de CO <sub>2</sub> .....	33
Tabla 6. Reactivos empleados para la preparación de los catalizadores.....	50
Tabla 7. Relación de volúmenes en la determinación de hidróxidos, carbonatos y bicarbonatos y en sus mezclas.....	60
Tabla 8. Contenido de Cu y Ti en el catalizador en polvo.....	109
Tabla 9. Tamaño de cristal de los catalizadores por difracción de rayos X.....	111
Tabla 10. Tiempo de monitoreo de la reacción para la formación de HCOOH .....	116
Tabla 11. Condiciones cromatográficas para la determinación de ácido fórmico por HPLC ....	141
Tabla 12. Datos para la construcción de la curva de calibración de ácido fórmico, por HPLC .	142

# Resumen

El proceso de reducción de dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) a productos químicos de valor agregado está siendo ampliamente estudiado a nivel mundial, mediante rutas estequiométricas, termoquímicas, electroquímicas, foto-electroquímicas, fotocatalíticas, entre otras. La finalidad principal es el aprovechamiento de las emisiones de  $\text{CO}_2$ , las cuales se han asociado con el calentamiento global, así como la creación de fuentes de energías renovables y sustentables. Sin embargo, aún existen áreas por explorar con los beneficios mencionados. En cuanto a las rutas fotocatalíticas, los esfuerzos de la comunidad científica se han dirigido principalmente al desarrollo de fotocatalizadores que permitan un mayor rendimiento fotónico, y existe poca investigación en cuanto al diseño del reactor para proporcionar mejores condiciones de trabajo para el foto-catalizador y en consecuencia contribuir al incremento del rendimiento fotónico.

En este contexto, el presente proyecto de investigación se orientó a realizar la conversión de  $\text{CO}_2$  en productos químicos orgánicos de valor agregado tal como ácido fórmico empleando un reactor capilar; así como determinar el catalizador más selectivo entre  $\text{TiO}_2$  y  $\text{Cu-TiO}_2$  (4% de Cu). Para lograr este objetivo, se realizó la síntesis de polvos de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{Cu-TiO}_2$  mediante el método sol-gel y la síntesis de películas delgadas de  $\text{Cu-TiO}_2$  sobre la superficie interna de capilares de cuarzo. Se cuantificó el contenido de cobre en los catalizadores mediante absorción atómica. Se diseñó e instaló el reactor capilar foto-químico para realizar el estudio hidrodinámico del reactor, comprender el comportamiento de las especies de  $\text{CO}_2$  en solución durante el proceso de absorción en hidróxido de sodio 0.5M ( $\text{NaOH}$  0.5M) y para llevar a cabo la transformación de  $\text{CO}_2$ , y entonces dilucidar el efecto del tipo de catalizador, la concentración del catalizador, y la longitud de onda en la selectividad de la foto-reducción del  $\text{CO}_2$  hacia ácido fórmico. Se logró obtener cantidades significativas de ácido fórmico ( $\text{HCOOH}$ ) en el reactor capilar en tiempos cortos de reacción, consiguiendo  $5187 \mu\text{mol/g}_{\text{cat}} \text{ h}$  de ácido fórmico al emplear 0.25 g/L del catalizador 4%  $\text{Cu-TiO}_2$ , una solución 0.5 M de  $\text{NaOH}$  y una longitud de onda de 254 nm. Cada una de las variables estudiadas tiene gran influencia en la formación del ácido fórmico.



## Abstract

The process of reducing carbon dioxide ( $\text{CO}_2$ ) to value-added chemicals is being widely studied worldwide, through stoichiometric, thermochemical, electrochemical, photo-electrochemical, and photocatalytic routes, among others. The main purpose is the reduction of  $\text{CO}_2$  emissions, which have been associated with global warming, as well as the creation of renewable and sustainable energy sources. However, there are still areas that remain unexplored with the aforementioned benefits. Regarding the photocatalytic routes, the efforts of the scientific community have been directed mainly to the development of photo-catalysts that allow a higher photonic yield, and there is little research regarding the design of the reactor to provide better working conditions for the photo-catalyst and consequently contribute to the increase in photonic yield.

In this context, this research project aims to convert  $\text{CO}_2$  into value-added organic chemicals such as formic acid using a capillary reactor; as well as to determine the most selective catalyst between  $\text{TiO}_2$  and  $\text{Cu-TiO}_2$ . To achieve this objective, the synthesis of  $\text{TiO}_2$  and  $\text{Cu-TiO}_2$  (Cu at 4%) powders was carried out by the sol-gel method and the synthesis of  $\text{Cu-TiO}_2$  thin films on the internal surface of quartz capillaries was performed. The copper content in the powders was quantified by atomic absorption. The photochemical capillary reactor was designed and installed to carry out the hydrodynamic study of the reactor, to understand the behavior of the species in  $\text{CO}_2$  solution, during its absorption process in sodium hydroxide 0.5M ( $\text{NaOH}$  0.5M) and to carry out the transformation of  $\text{CO}_2$ , and then to elucidate the effect of catalyst type, catalyst concentration, and wavelength on the selectivity of  $\text{CO}_2$  photoreduction toward formic acid ( $\text{HCOOH}$ ). It was possible to obtain significant amounts of formic acid in the capillary reactor in short reaction times obtaining  $5187 \mu\text{mol/g}_{\text{cat}} \text{ h}$  of formic acid by using 0.25 g/L of the 4%  $\text{Cu-TiO}_2$  catalyst, a 0.5 M  $\text{NaOH}$  solution and a wavelength of 254 nm. Each of the variables studied has a great influence on the formation of formic acid.

# INTRODUCCIÓN

Con el inicio de la revolución industrial, en el siglo XVIII en Europa, surgió una época de gran impulso económico, social y tecnológico, en la cual emergieron invenciones y movimientos sociales, que contribuyeron a la mejora de los sistemas de producción, de comercio y de transporte y de la calidad de vida; por supuesto, para la clase burguesa principalmente; sin embargo, en ese entonces los efectos ambientales que surgirían posteriormente se dejaron de lado y aún no se vislumbraba el importante concepto de sustentabilidad, que en nuestros días es considerado como uno de los preceptos primordiales para el desarrollo de cualquier nuevo producto o proceso, ya que éste contempla y analiza nuestro legado para futuras generaciones.

Actualmente, la mayoría de los requisitos energéticos continúan satisfaciéndose mediante el uso de combustibles fósiles, y aunque son la principal fuente de energía, generan una emisión continua de gases de combustión, entre ellos el dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), que contribuye al llamado efecto invernadero y al calentamiento global. Con este argumento y en esta época de gran preocupación por la conservación de los ecosistemas terrestres, se ha intensificado la investigación y el desarrollo de opciones energéticas alternas, innovadoras y sustentables, así como el estudio de la disminución del  $\text{CO}_2$  en el medio ambiente o mejor aún, su aprovechamiento. Reafirmando que se requiere encontrar una solución viable para aprovechar el  $\text{CO}_2$  atmosférico, se ha trabajado en diversas opciones, algunas con grandes ventajas, pero todavía con áreas de oportunidad, tal como el proceso de reducción de ( $\text{CO}_2$ ) a productos químicos de valor agregado mediante rutas estequiométricas, termoquímicas, electroquímicas, foto-electroquímicas, fotocatalíticas, entre otras.

Las investigaciones acerca del proceso de reducción de  $\text{CO}_2$  vía fotocatalítica se han enfocado en el desarrollo de fotocatalizadores que permitan un mayor rendimiento fotónico; en contraste, poco se ha hecho desde el ángulo del diseño del reactor para proporcionar mejores condiciones de trabajo al fotocatalizador y también contribuir a obtener un mayor rendimiento fotónico. El reactor propuesto tiene la ventaja adicional de que una vez entendido el comportamiento en un capilar, el proceso se puede escalar de forma sencilla, lo cual es muy atractivo desde el punto de vista técnico y económico.

De tal manera que, en este trabajo de investigación se empleó la ruta fotocatalítica para realizar la conversión de  $\text{CO}_2$  hacia ácido fórmico empleando un reactor capilar impregnado con  $\text{Cu-TiO}_2$ ; también se empleó, el mismo reactor capilar con el catalizador en suspensión ( $\text{TiO}_2$  y  $\text{Cu-TiO}_2$  en polvo). La hipótesis planteada fue que la reducción fotocatalítica de  $\text{CO}_2$  a productos químicos orgánicos se puede llevar a cabo en reactores capilares empleando soluciones alcalinas y utilizando  $\text{Cu-TiO}_2$  como catalizador, bajo el régimen de flujo tipo Taylor; y que la concentración de  $\text{CO}_2$  disponible para la reacción aumenta considerablemente al emplear soluciones alcalinas, así como la concentración de las especies orgánicas formadas depende de la longitud de onda empleada. El objetivo general del proyecto fue realizar la reducción fotocatalítica de  $\text{CO}_2$  a productos químicos orgánicos (ácido fórmico) empleando un foto-reactor capilar con catalizadores de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{Cu-TiO}_2$ .

El presente trabajo se dividió en seis capítulos, en el primer capítulo de esta tesis se presenta la sección de antecedentes, en el cual se muestran investigaciones previas relacionadas con este trabajo de investigación. El segundo capítulo presenta la justificación del presente trabajo, así como la hipótesis y los objetivos general y específicos. El tercer capítulo corresponde a la sección experimental del proyecto donde se incluye la información de mayor relevancia para realizar la síntesis de los catalizadores, las pruebas de la hidrodinámica en el reactor capilar, el proceso de absorción y reducción de  $\text{CO}_2$  en el mismo reactor, la metodología empleada para realizar la cuantificación del  $\text{CO}_2$  en solución y del ácido fórmico obtenido durante la reacción. En el cuarto capítulo son presentadas las dos publicaciones obtenidas, un capítulo de libro acerca de la absorción y reacción de  $\text{CO}_2$  en capilares (Absorption and reaction of  $\text{CO}_2$  in capillaries) y un artículo acerca de la reducción de  $\text{CO}_2$  fotocatalizada por catalizadores  $\text{Cu-TiO}_2$ , ambas publicaciones bajo la edición de ECORFAN México S.C.; en el mismo capítulo (cuarto) se resumen los resultados más notables obtenidos durante la ejecución del trabajo y que no se reportan en las publicaciones; enseguida, en el capítulo cinco y seis, se presentan las conclusiones del proyecto y recomendaciones sobre trabajo futuro para dar continuidad al presente tema de investigación, respectivamente. Es importante resaltar que la estructura de este trabajo es aceptada y está respaldada por el Reglamento de los Estudios Avanzados de la Universidad Autónoma del Estado de México.

# **CAPÍTULO 1**

## **ANTECEDENTES**

# 1. ANTECEDENTES

## 1.1 Dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>): Perspectiva actual y pertinencia de su reducción

En la actualidad, la mayoría de los requisitos energéticos continúan satisfaciéndose mediante el uso de combustibles fósiles, que se generaron hace millones de años a partir de plancton y microorganismos, siendo sus principales usos en la generación de electricidad, calor y en los motores de combustión [1,2] y si esta tendencia continúa, los depósitos de combustibles fósiles podrían llegar a extinguirse en el futuro [3]. El agotamiento de los recursos naturales existentes, que proporcionan las principales fuentes de energía y la emisión continua de gases de combustión, que contribuyen al llamado efecto invernadero y al calentamiento global, son las dos causas más importantes por las que, en años recientes, se ha intensificado la investigación y el desarrollo de opciones energéticas alternas, innovadoras y sustentables [4–8].

Es bien sabido que el calentamiento global ha sido un grave problema para el equilibrio ecológico del planeta Tierra, pues debido a este fenómeno, el clima de cada uno de los ecosistemas se ha modificado, ocasionando grandes anomalías meteorológicas como huracanes, tornados y sequías, destrucción de los ecosistemas (extinción de especies), deshielo de los casquetes polares, inundaciones, entre otros. Este fenómeno es provocado tanto por el efecto invernadero, mecanismo natural por medio del cual la atmósfera del planeta retiene el calor proveniente del sol, como por la deforestación desmedida, provocada por el crecimiento de la población que demanda mayor consumo de alimentos y de lugares habitables [9]. El efecto invernadero se da gracias a la presencia de algunos gases que pueden absorber una gran cantidad de energía emitida por la radiación solar, conocidos como gases de efecto invernadero. Los gases de efecto invernadero (GEI) como dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), vapor de agua (H<sub>2</sub>O), metano (CH<sub>4</sub>), ozono (O<sub>3</sub>), óxidos nitrosos (NO<sub>x</sub>), clorofluorocarbonos (CFCs), entre otros, contribuyen en gran medida al calentamiento global de la atmósfera [10,11], la energía en forma de luz y radiación proveniente del sol y que debería regresar al espacio, no retorna completamente ya que los gases contaminantes lo impiden y retornan una parte de esa energía a la superficie, actuando como paredes de un invernadero [12]. De estos gases, el CO<sub>2</sub> y el vapor de agua son los que se encuentran en mayor cantidad en la

atmósfera por lo que se consideran los principales causantes de dicho calentamiento [4, 6, 11, 13]. Desde 1750, las actividades antropogénicas han producido un aumento del 40% en la concentración atmosférica de dióxido de carbono, de 280 ppm en 1750 a alrededor de 400 ppm en años recientes y es muy probable que continúe aumentando en los próximos años, ya que los países en desarrollo se encuentran en proceso de industrialización [13,14], incluso, se ha previsto que el nivel de CO<sub>2</sub> podría alcanzar los 650 ppm hacia el año 2150 [3] o incluso 750 ppm [15] y la temperatura media global podría aumentar entre 5.5 y 8.3°C hacia el año 2130 [15,16].

Ante esta dramática situación, a nivel internacional, se han tomado varias acciones en diversos acuerdos como el Protocolo de Kyoto, Acuerdo de Copenhague y los Acuerdos de Cancún de la Convención Marco de Naciones Unidas sobre Cambio Climático (CMNUCC), el órgano de la Organización de las Naciones Unidas (ONU) responsable del clima en el planeta. Todos esos esfuerzos, en conjunto, sentaron las bases para la Conferencia sobre el Cambio Climático de París, en el año 2015, que se conoce oficialmente como la 21a Conferencia de las Partes (COP21) para comprometer a las naciones, tanto desarrolladas como en desarrollo, a trabajar unidas y reducir las emisiones de CO<sub>2</sub> en un 50% para limitar el aumento de la temperatura media mundial a menos de 2°C, para el año 2050. Con el fin de alcanzar este objetivo, la disminución de las emisiones de CO<sub>2</sub> es obligatoria.

Bajo este escenario, el desarrollo de fuentes de energía alternativas para la sustitución de combustibles fósiles se centra principalmente en promover fuentes de energía más limpias, sin emisiones de carbono, como las turbinas impulsadas por agua y viento y energía solar, el problema con estas fuentes de energía renovables es la naturaleza intermitente de la energía producida [17].

Mientras que el desarrollo de fuentes alternativas de energía se encuentra en proceso, también hay una necesidad urgente de encontrar una solución para mitigar, almacenar o convertir el CO<sub>2</sub> producido o emitido con la finalidad de lograr que el nivel de CO<sub>2</sub> atmosférico se mantenga constante [13]. Algunos de los principales compuestos químicos producidos, actualmente, a partir del CO<sub>2</sub> son: urea (para fertilizantes nitrogenados y plásticos), ácido salicílico (un ingrediente farmacéutico) y policarbonatos (para plásticos), etileno, propileno, carbonatos y policarbonatos [18]. También es empleado como refrigerante en la preservación de alimentos, agente carbonatante

en bebidas, solvente supercrítico, medio para inertización, agente presurizante y neutralizante [10]. Aun cuando se cuenta con varias aplicaciones para este gas de efecto invernadero, la cantidad utilizada es mínima y no contribuye a la disminución de la cantidad de gas presente en la atmósfera.

Para mantener, al menos, el nivel de emisiones de CO<sub>2</sub>, se han planteado tres rutas estratégicas:

- 1) mitigación de emisiones de CO<sub>2</sub>,
- 2) almacenamiento o captura de CO<sub>2</sub> y,
- 3) conversión de CO<sub>2</sub>.

En cuanto a la primera estrategia, las emisiones de CO<sub>2</sub> que provienen de grandes instalaciones como la industria del cemento, metal, bioetanol, refinación de petróleo y petroquímica, de las centrales eléctricas para la producción de electricidad, de fuentes medianas como edificios industriales y comerciales y de fuentes pequeñas como el transporte, se busca minimizarlas con diferentes propuestas, entre ellas el establecimiento de regulación ambiental y la limitación de la circulación vehicular, entre otras; sin embargo, estas acciones no han sido suficientes, porque también se requieren mejoras en la eficiencia energética y el cambio de combustibles fósiles a energía renovable como fuente de energía menos intensiva en carbono [19]. La captura y almacenamiento de CO<sub>2</sub> (CCU) para generar productos químicos de valor agregado (segunda ruta estratégica), es particularmente interesante, ya que puede aliviar la dependencia de los combustibles fósiles para la obtención de energía, promoviendo, al mismo tiempo, nuevos sumideros técnicos en el ciclo biogeoquímico del carbono; sin embargo, el proceso de CCU resulta en altos costos asociados al almacenaje, transportación y consumo de energía, nuevas tecnologías de captura y secuestro se encuentran en desarrollo como el secuestro de CO<sub>2</sub> para el almacenamiento geológico, en acuíferos salinos, en campos de petróleo y gas, y usando tecnología de carbonatación de minerales in-situ. Para la tercera y última estrategia, existen grandes retos para convertir el CO<sub>2</sub> en combustibles y productos químicos de valor agregado, principalmente porque la molécula es químicamente estable debido a sus enlaces carbono-oxígeno (con una entalpía de enlace de C=O de +805 kJ/mol) y, por lo tanto, su conversión a combustibles a base de carbono requiere una gran cantidad de energía para la ruptura del enlace. No obstante, los beneficios potenciales ambientales y económicos pueden ser muy favorables y en la actualidad, este proceso

puede llevarse a cabo mediante diversas rutas, entre ellas, usando la reducción biológica, reducción electroquímica, reducción foto-catalítica y, termo-catálisis [10,20,21].

En la reducción del CO<sub>2</sub> mediante diversas rutas de síntesis se ha observado la formación de combustibles como el etanol, metano o hidrógeno, y de otros químicos orgánicos de cadena corta como el metanol, formaldehído y ácido acético e incluso ácido fórmico, aunque este se genera principalmente por la vía de electro-reducción.

Las variables principales que determinan la selectividad hacia alguno de estos productos, durante la reducción del CO<sub>2</sub>, son la naturaleza del catalizador en el caso de foto-reducción, los electrodos en el caso de electro-reducción, además del agente reductor y la configuración del reactor. Para esta última variable, en el campo de la ingeniería química, se han realizado estudios enfocados al desarrollo de tecnologías a microescala, las principales áreas de interés se centran en el entendimiento de todos los fenómenos involucrados en procesos gas-líquido llevados a cabo en tecnologías como los microcanales [22,23].

La reducción fotocatalítica del CO<sub>2</sub> hacia productos químicos se considera una vía para el desarrollo sostenible y para aliviar ambos problemas, el ambiental y el energético, porque puede utilizar la energía solar para reducir el CO<sub>2</sub> atmosférico o el secuestrado y al mismo tiempo generar productos químicos útiles como fuentes de energía [8,11].

En la siguiente sección se describen las generalidades de la fotocatalisis heterogénea, que ayuda a comprender las bases del presente proyecto de investigación.

## **1.2 Fotocatálisis heterogénea: Generalidades**

Las reacciones químicas se clasifican de diversas formas, el esquema que facilita el diseño de reactores químicos es considerar el número de fases que se encuentran implícitas en la reacción, surgiendo la clasificación de reacciones homogéneas y heterogéneas. Se tiene una reacción homogénea cuando se efectúa en presencia de una sola fase, cuando se tienen más de dos fases es



una reacción heterogénea [24]. El catalizador, de acuerdo a la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC), es un material que modifica la velocidad de una reacción y que no altera la energía libre de Gibbs en la reacción; otra de sus características es que se puede recuperar después de cada ciclo catalítico, además de que no afecta a la configuración de equilibrio del sistema de reacción original. Las principales características de un buen catalizador son: actividad y selectividad, junto con: reproducibilidad durante la síntesis del catalizador, estabilidad térmica y mecánica, y la capacidad de fácil regeneración.

Uno de los pilares de las industrias modernas de la química y la energía es la catálisis heterogénea, mediante la cual una reacción en fase gaseosa o líquida se realiza sobre un catalizador sólido, el diseño de procesos catalíticos activos y robustos es el objetivo final. Cuando la suspensión de un catalizador en particular (generalmente materiales semiconductores) es irradiada con luz natural o artificial, el proceso es conocido como fotocatalisis heterogénea.

La fotocatalisis es un proceso que se basa en la absorción directa o indirecta de la energía radiante visible o ultravioleta por un fotocatalizador sólido, generalmente un semiconductor. Cuando el fotocatalizador es irradiado con luz que tiene una energía mayor a la energía del ancho de banda del fotocatalizador (band gap), el semiconductor absorbe los fotones, los cuales se excitan y son promovidos de la banda de valencia (BV) hacia la banda de conducción, (BC), generando huecos positivos  $h^+$ , y un electrón excitado  $e^-$ . Los huecos de electrones generados ( $h^+$ ) pueden oxidar a los donantes de electrones, mientras que los electrones en la BV son capaces de reducir a los aceptores de electrones a través de la transferencia de un solo electrón. En caso de ausencia de agente oxidante o reductor, el electrón  $e^-$  retorna rápidamente de la banda de conducción al hueco  $h^+$  formado en la banda de valencia, efecto denominado recombinación.

Entonces, un fotocatalizador es una sustancia que puede activarse por la absorción de un fotón incrementando la rapidez de reacción sin que llegue a consumirse y del valor del ancho de banda óptico dependen las características electrónicas del material: si es mayor a 4 eV es denominado dieléctrico y si es cercana o igual a cero se le denomina metal, en los niveles intermedios se denomina semiconductor.

Los electrones excitados, en el proceso de fotocatalisis, son transferidos hacia la especie reducible, a la vez que el catalizador acepta electrones de la especie oxidable que ocuparán los huecos; de esta manera el flujo neto de electrones será nulo (en presencia de un agente reductor o un oxidante) y el catalizador permanece sin alteración. En otras palabras, los electrones y los huecos reaccionan hasta lograr un estado estacionario cuando la desaparición de electrones y huecos es igual a la velocidad de generación de electrones y huecos debida a la iluminación [25]. Por lo tanto, para que la fotocatalisis se realice son necesarios tres componentes: a) fotones emitidos con una longitud de onda apropiada, b) superficie catalítica de un semiconductor y c) el agente oxidante o reductor.

A diferencia de la catálisis "convencional" (usando metales de transición, órgano-catálisis o catálisis con ácidos de Lewis), la fotocatalisis procede a través de la transferencia de electrones o energía para generar intermediarios reactivos de sustratos o de reactivos en lugar de disminuir la energía del estado de transición. Durante casi cincuenta años, la fotocatalisis redox ha encontrado una utilidad generalizada en las áreas de reducción de dióxido de carbono, ruptura de la molécula del agua para la producción de H<sub>2</sub> (water splitting) y materiales para celdas solares.

Idealmente, se busca el diseño de materiales que posean auto-regeneración de sitios activos para procesos catalíticos críticos como el de uso de biomasa como fuente energética, la reducción de CO<sub>2</sub>, la activación ligera de alcanos; esto debido a la creciente demanda de energía, y de productos químicos y alimentos y al aumento de las emisiones antropogénicas de CO<sub>2</sub> en todo el mundo.

En la siguiente sección se mencionarán algunos catalizadores que se han desarrollado y estudiado hasta el momento, en varias investigaciones de fotocatalisis para la transformación de CO<sub>2</sub>.

### **1.3 Fotocatalizadores empleados en la reducción de CO<sub>2</sub>**

Desde que Inoue et. al. publicaron el primer informe de foto-reducción de CO<sub>2</sub> en compuestos orgánicos, en 1979, una gran variedad de fotocatalizadores han sido desarrollados y estudiados para la foto-reducción de CO<sub>2</sub> [4,5,26].

Existen distintos tipos de semiconductores; sin embargo, no todos pueden ser usados en reacciones foto-catalíticas. Se ha reportado que los foto-catalizadores más apropiados deben ser estables tanto en términos químicos como respecto a la iluminación y sin constituyentes tóxicos, además debe considerarse el tipo de especie química que se desee oxidar o reducir. Los óxidos metálicos son aceptados ampliamente como foto-catalizadores debido a su naturaleza semiconductor y la posibilidad de dopar su estructura para reducir la energía del ancho de banda o eficientar la separación de los pares hueco-electrón.

Durante los últimos años, la conversión fotocatalítica de  $\text{CO}_2$  se ha estudiado utilizando considerables tipos de foto-catalizadores como  $\text{ZnO}$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  y  $\text{SiO}_2$ , entre otros [21–24]. Sin embargo, la eficiencia cuántica y los rendimientos de los productos en la reducción fotocatalítica de  $\text{CO}_2$  siguen siendo bajos y requieren un estudio más profundo [30].

Entre los fotocatalizadores más extensamente investigados, y uno de los semiconductores más importantes en la fotocatalisis se encuentra el dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ). La mayor parte de la investigación sobre la foto-reducción de  $\text{CO}_2$  se encuentra ligada a este material debido a sus numerosas ventajas que incluyen un bajo costo, alta disponibilidad, nula toxicidad, es estable a largo plazo (contra la foto-corrosión y la corrosión química), estable térmicamente, efecto antibacteriano, y fuerte potencial oxidante bajo iluminación [29]. Sin embargo, aunque el  $\text{TiO}_2$  tiene varias propiedades únicas, su aplicación práctica es limitada debido a su bajo rendimiento cuántico, y su energía de ancho de banda (para la fase anatasa 3.2 eV, rutilo 3.0 eV y brookita 3.4 eV). La baja fotoactividad se debe a que este material solo puede ser excitado con luz de energía mayor a los 3.2 eV; es decir, se requiere radiación con una longitud de onda igual o menor a 380 nm (luz ultravioleta), que representa entre el 2 y el 5 % de la radiación solar. El otro desafío, es la vida útil de los pares hueco-electrón que es muy corta [31-33] llegando a reportar una vida de  $30 \pm 15$  ns [34]; es decir, después de la excitación (flecha 1, Figura 1) existe una recombinación rápida de los portadores de carga foto-generados desde la banda de valencia hacia la banda de conducción (el electrón  $e^-$  retorna de la banda de conducción al hueco  $h^+$  formado en la banda de valencia rápidamente (flecha 2, Figura 1); ambas desventajas, el ancho de banda y la rápida recombinación, afectan directamente a la eficiencia catalítica.

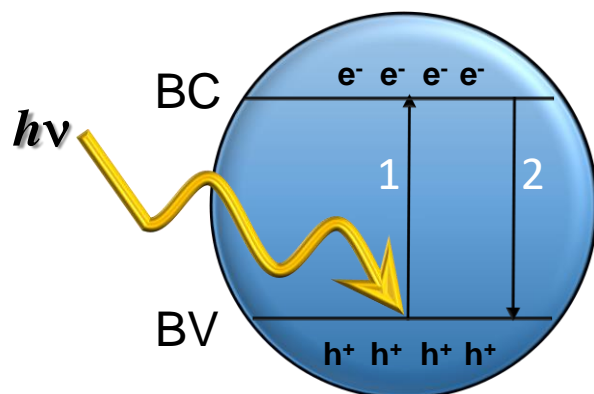


Figura 1. Representación esquemática de la recombinación del par hueco-electrón ( $h^+e^-$ ) en un proceso de foto-excitación (BC: banda de conducción, BV: banda de valencia)  
Fuente: “*elaboración propia*”

Debido a este hecho, se realizan estudios para que el  $\text{TiO}_2$  logre activarse en el espectro de luz visible con modificaciones de propiedades ópticas y electrónicas para incluir la disminución del ancho de banda y aumentar la vida útil del par hueco-electrón (supresión de la recombinación). La actividad fotocatalítica del  $\text{TiO}_2$  hacia la luz visible se puede extender a través de su dopaje con compuestos orgánicos e inorgánicos como los fotosensibilizadores, combinando semiconductores con diferentes niveles de energía, o a través del dopaje con metales y no metales. Estas modificaciones son necesarias para atrapar el hueco o el electrón para llevar a cabo la reacción deseada, así, la trampa electrónica foto-generada por metal impregnado en la superficie del semiconductor puede retrasar el proceso de recombinación [13,31]. Los metales nobles, se utilizan generalmente como co-catalizadores [33], sirviendo como trampas de electrones para suprimir la tasa de recombinación de las cargas fotogeneradas. Au, Ag, Cu, Ni y, especialmente, Pt se consideran eficientes para mejorar la fotoactividad y la selectividad del  $\text{TiO}_2$  en el espectro de luz solar.

En este sentido, el cobre ha sido reportado como un dopante eficiente para mejorar la foto-actividad del  $\text{TiO}_2$  en la reducción selectiva del  $\text{CO}_2$ . El cobre ha llamado la atención debido a su viabilidad económica y alta disponibilidad, baja toxicidad y buena foto-actividad (4.65 eV).

## 1.4 Reducción fotocatalítica de CO<sub>2</sub> empleando TiO<sub>2</sub> dopado con cobre

La incorporación de los iones de cobre (Cu<sup>0</sup>, Cu<sup>+</sup>, Cu<sup>2+</sup>) en el TiO<sub>2</sub> podría conducir a estimular la transferencia de electrones entre la unión del metal/semiconductor para mejorar la foto-actividad [30,35,36]. En específico, el óxido de cobre (CuO) se ha vuelto interesante para la formación de foto-catalizadores con estructuras de hetero-unión por su disponibilidad, buena estabilidad y su absorción de luz visible; es un compuesto semiconductor típico de tipo *p* con una estructura monoclinica y ancho de banda estrecho ( $E_{bg}=1.2-2.0$  eV), ha exhibido una amplia gama de aplicaciones tecnológicas potenciales tales como biosensores, sensores de gas, materiales de electrodos, superconductores, fotovoltaicos, fotoconductores y utilidades fotocatalíticas. Insertar CuO en la estructura de TiO<sub>2</sub> puede causar un aumento de la actividad fotocatalítica, porque se crea un campo eléctrico interno, que promueve la separación de huecos y electrones y desacelera la recombinación del portador de carga [31]. En presencia de un donador de electrones (agente reductor), se realiza la reacción de reducción del CO<sub>2</sub> en lugar de llevarse a cabo la recombinación del par hueco-electrón (Figura 2).

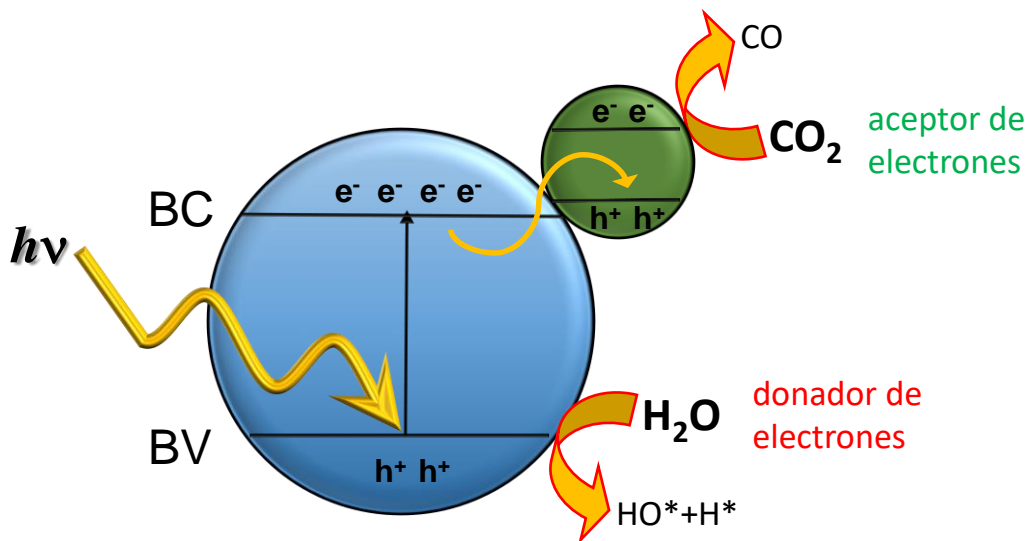


Figura 2. Representación esquemática de la desaceleración de la recombinación del par hueco-electrón en TiO<sub>2</sub> (esfera azul) por medio de la introducción de especies de cobre (esfera verde) en su estructura, para la generación de CO (BC: banda de conducción, BV: banda de valencia). Fuente: "elaboración propia"

En general, las especies de cobre que actúan como co-catalizadores han sido incorporadas en el TiO<sub>2</sub> principalmente por impregnación, microemulsión, y método sol-gel. Las especies activas y sus tamaños son difíciles de controlar durante la síntesis y sus procesos de tratamiento, por lo tanto, la cantidad de carga óptima de Cu varía de una a otra metodología, y las especies activas todavía se encuentran en proceso de investigación [33], en la sección 1.7 Mecanismo de reacción en la reducción fotocatalítica de CO<sub>2</sub>, se describen algunos trabajos en los que se vislumbra que las especies Cu<sup>+2</sup>, Cu<sup>+</sup> y Cu<sup>0</sup> tienen un papel fundamental en la reducción del CO<sub>2</sub> hacia productos orgánicos.

Aunque muchos estudios han informado que los co-catalizadores son capaces de mejorar la eficiencia foto-catalítica del TiO<sub>2</sub>, principalmente en el tratamiento de aguas residuales o en los procesos de oxidación avanzada, todavía se discute su efecto en la selectividad del producto en la reducción de CO<sub>2</sub> [37] así como los mecanismos de reacción [13,38,39]. Los posibles productos de las reacciones de reducción y oxidación en la fotoconversión de CO<sub>2</sub> con agua son: metano, metanol, hidrógeno, etanol, formaldehído y/o ácido fórmico [40] aunque etileno también se ha reportado en otros procesos [41]. La Tabla 1 contiene una breve lista de las posibles reacciones para formar los productos mencionados, se indica el número de electrones de la banda de conducción que son requeridos (condiciones: pH 7, 1 atm, 25 ° C).

Tabla 1. Reacciones de foto-reducción de CO<sub>2</sub>

<b>Reacción</b>	
$TiO_2 + hv \rightarrow e_{cb}^- + h_{vb}^+$	(1)
$2H_2O + 4h_{vb}^+ \rightarrow O_2 + 4H^+$	(2)
$CO_2 + 2H^+ + 2e_{cb}^- \rightarrow HCOOH$	(3)
$CO_2 + 2H^+ + 2e_{cb}^- \rightarrow CO + H_2O$	(4)
$CO_2 + 4H^+ + 4e_{cb}^- \rightarrow HCHO + H_2O$	(5)
$CO_2 + 6H^+ + 6e_{cb}^- \rightarrow CH_3OH + H_2O$	(6)
$CO_2 + 8H^+ + 8e_{cb}^- \rightarrow CH_4 + H_2O$	(7)

En la tabla 2, se presentan los potenciales de reducción para la foto-reducción de CO<sub>2</sub> con H<sub>2</sub>O a varios productos, con referencia al electrodo normal de hidrogeno (NHE) a pH=7 [41].

Tabla 2. Potencial de reducción en las reacciones de foto-reducción de CO<sub>2</sub>

Reacción	E <sup>0</sup> vs NHE (a pH=7)
$2H^+ + 2e_{cb}^- \rightarrow H_2$	-0.41
$CO_2 + e_{cb}^- \rightarrow CO_2^\bullet$	-1.90
$CO_2 + H^+ + 2e_{cb}^- \rightarrow HCO_2^\bullet$	-0.49
$CO_2 + 2H^+ + 2e_{cb}^- \rightarrow CO + H_2O$	-0.53
$CO_2 + 4H^+ + 4e_{cb}^- \rightarrow HCHO$	-0.48
$CO_2 + 8H^+ + 8e_{cb}^- \rightarrow CH_4 + H_2O$	-0.24

En general, se deben cumplir varios pasos de transferencia sinérgica de protones y electrones (que poseen energías de activación individuales). Y es aquí donde radica el desafío del diseño del catalizador y la diversa combinación de variables de proceso con la finalidad de incrementar el rendimiento e inducir la selectividad hacia alguno de los productos.

A continuación, se presenta un resumen de algunas de las investigaciones realizadas en los últimos años en los que se han empleado precursores de cobre soportados en diversos materiales, para realizar la foto-reducción de CO<sub>2</sub>.

En la Tabla 3, se puede observar que los autores realizan diversas combinaciones de tecnología para lograr un objetivo común, la reducción de CO<sub>2</sub>. Así mismo, se enlistan investigaciones en las que se ha hecho uso de catalizadores con cobre en su estructura.

Tabla 3. Investigaciones recientes acerca de la reducción foto-catalítica de CO<sub>2</sub> empleando catalizadores con Cu y TiO<sub>2</sub>

Catalizador	Agente reductor	Productos de reacción y tasa de producción		Tipo de reactor	Referencia
Cu/Sr/Ti-perovskita	H <sub>2</sub>	Metanol	1812 μmol/ g h	Flujo tipo tapón	[42]
CuO	H <sub>2</sub> O	Metano	16.7 μmol/ g h	Batch	[43]
Cu/TiO <sub>2</sub>	KOH 0.2 M	Metano Etileno Metanol Acetona	0.3 μmol/g h 0.04 μmol/ g h 19.7 μmol/ g h 31 μmol/ g h	Batch (reactor cerrado de cuarzo con recirculación de gas)	[26]
Cu(II) tetra(4-carboxilfenil) porfirina/ TiO <sub>2</sub>	Vapor de agua	Metano CO	16 μmol/g h 3 μmol/g h	Batch	[44]
CuO/ TiO <sub>2</sub> polvo	H <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O	Metano CO	7 μmol/g 35 μmol/g	Reactor fase líquida	[31]
CuO/ TiO <sub>2</sub> polvo	H <sub>2</sub> O	Metanol Metano	47 μmol/ g h 3 μmol/ g h	Semi-batch, lecho empacado y multi-tubular	[45]
CuO/ NaTaO <sub>3</sub>	Isopropanol	Metanol	1322 μmol/ g h	Batch	[46]
Cu <sub>2</sub> O/ Zn-Cr LDH	H <sub>2</sub> O	CO H <sub>2</sub>	6.3 μmol 3.9 μmol	Batch	[47]
Cu nano-partículas/ g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> nano-hojas	0.1 M KHCO <sub>3</sub>	CO	49.43 μmol/g	Batch (HM)	[5]
Pt/TiO <sub>2</sub> Cu/TiO <sub>2</sub> polvo	NaOH 0.2 M	Metano H <sub>2</sub> CO	2 μmol/ g h 13.8 μmol/ g h 1 μmol/ g h	Batch	[6]
Cu (Sn)/TiO <sub>2</sub> Cu (NH <sub>3</sub> )/TiO <sub>2</sub> nano-compuestos	Vapor de agua	CO	0.9 μmol	Batch	[48]
Cu/TiO <sub>2</sub> (Cu <sup>2+</sup> y CuO) polvo	NaOH 0.2 M	Metano H <sub>2</sub> CO	2.5 μmol/g h 2.2 μmol/g h 1 μmol/g h	Batch (HM)	[49]
Cu/TiO <sub>2</sub> nano-partículas (alta presión)	Vapor de agua	Metano CO	1.5 μmol/g h 9.9 μmol/g h	Batch	[50]
Cu-C/TiO <sub>2</sub> nano-partículas C/TiO <sub>2</sub> y P-25	NaOH 0.2 M	Metanol	518.6 μmol/g h	Anular (HM)	[38]
Cu/Pt-HCa <sub>2</sub> Ta <sub>3</sub> O <sub>10</sub> Perovskita nano-hojas	Vapor de agua	Etanol Metanol	113 μmol/g h 7.4 μmol/g h	Batch	[4]
Cu <sup>2+</sup> -TiO <sub>2</sub> (nano-tubos de TiO <sub>2</sub> )	Vapor de agua	Metanol Etanol	36.18 μmol/g h 79.13 μmol/g h	Continuo (Optofluido planar)	[40]
Pt y Cu <sub>2</sub> O NPs/ TiO <sub>2</sub> anatasa nano-cristales	Vapor de agua	Metano CO O <sub>2</sub>	0.99 μmol/g 0.4 μmol/g h 2.2 μmol/g h	Batch	[37]
Cu-TiO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O / Na <sub>2</sub> S	Hidrógeno CO HCOOH	313.2 μmol/ g h 2.8 μmol/ g h 25.7 μmol/ g h	Batch	[1]
Cu-NPs/TiO <sub>2</sub>	Vapor de agua	Hidrógeno CO HCOOH	452 μmol/g h 334 μmol/g h NC	Reactor cilíndrico hermético	[13]
Cu <sub>2</sub> O/ multi capas de grafeno	H <sub>2</sub> O (pH 12)	Hidrógeno Etanol O <sub>2</sub> HCOOH	2031 μmol/g h 545 μmol/g h trazas trazas	Batch / capilar	[25]
Cu / ZnO / TiO <sub>2</sub>	NaOH 0.2 M	Metano	153 μmol/g	Batch	[51]



En la Tabla 3, en primer lugar, en cuanto a la metodología para soportar los compuestos de Cu en distintos soportes, cada investigación difiere; incluso, en una misma investigación, se reportan diversas metodologías de preparación de catalizadores con cobre como Nogueira y Dasireddy [42], [43], asimismo aún se estudian variables que influyen en su preparación, como Camarillo [52]. Nogueira [43], reporta la preparación de sus nanopartículas de CuO por tres distintas técnicas: solvotérmica, coprecipitación y calcinación directa, obteniendo la mayor producción de metano con la síntesis solvotérmica. Dasireddy [42] estudió la preparación de Cu/Sr/Ti sobre perovskita empleando un método de combustión y uno de impregnación para la hidrogenación de CO<sub>2</sub>, señalan que el catalizador por impregnación tiene menor actividad catalítica hacia la producción de metanol por el hecho de que la superficie de cobre expuesto es menor, debido a la aglomeración de éste. Camarillo [52], utilizó una técnica hidrotérmica con dos precursores de titanio (tetraisopropóxido de titanio y bis- acetilacetonato de diisopropoxititanio), dos alcoholes (etanol e isopropanol) y un precursor de cobre (acetilacetonato de Cu (II)), los catalizadores producidos mostraron mejor actividad catalítica en comparación con el catalizador de referencia comercial Degussa P-25, además de mejores tasas de producción de metano y CO obtenidas con TTIP-isopropanol-Cu 1% en peso (1.493  $\mu\text{mol/g h}$  y 9.913  $\mu\text{mol/ g h}$ , respectivamente).

Se reportan otros métodos de síntesis incluyendo sono-hidrotérmico [53], impregnación incipiente [1,45], reducción in-situ [47], microondas hidrotérmico [5,52], calcinación-reducción [54] además del ampliamente reportado método método sol-gel [6,14,31,55]. En 2013, Kondratenko [56] reportó que la preparación de los catalizadores de TiO<sub>2</sub> promovidos por Cu afecta en gran medida el rendimiento: la impregnación conduce a materiales menos activos en comparación con aquellos preparados por métodos sol-gel, siendo el metanol el producto principal. No obstante, sigue siendo incierta una relación directa entre el método de preparación y el rendimiento o selectividad hacia alguno de los productos formados.

El contenido de cobre ha sido una de las variables estudiadas en numerosas investigaciones, con una carga desde 0 a 5%, observando que cuando se deposita mayor cantidad de cobre la actividad catalítica es menor [49]. Camarillo [50] reportó que las mejores tasas de producción de metano y CO se obtuvieron con una carga de 1% de Cu y no así con la del 3%. Se ha demostrado que las especies de Cu poseen alta capacidad para absorber moléculas de CO<sub>2</sub> para facilitar su posterior

activación y evitar la reoxidación, aumentando por esa razón la producción de metano. Cheng [57] indica que los rendimientos de metanol y etanol aumentaron con la carga  $\text{Cu}^{2+}$ , pero disminuyeron cuando la concentración superó los 0.02M (1,5 % wt). Rattclif [35] reportó la mejor actividad catalítica hacia CO con una carga de 3% Cu/TiO<sub>2</sub>. La disminución de la actividad fotocatalítica de Cu/TiO<sub>2</sub> con carga alta de Cu probablemente se debe a la disminución de los sitios activos de la superficie debido a una aglomeración de especies de Cu, que aunque pueden actuar como los centros de recombinación para los huecos y electrones [33], se requiere una dispersión total en el TiO<sub>2</sub> para que la luz pase a través del catalizador.

En referencia al agente reductor, los catalizadores que contienen cobre se han empleado tanto en reacciones en fase líquida como en fase gaseosa (hidrogenación); en fase líquida el agente reductor de mayor preferencia es agua o vapor de agua, y aunque el agua es un donante de electrones ideal, la reducción de CO<sub>2</sub> por agua es menos favorable y más lenta que la reducción fotocatalítica de agua hacia hidrógeno, dado que el potencial de reducción de H<sub>2</sub>O a H<sub>2</sub> es mucho más pequeño que el potencial de reducción de CO<sub>2</sub> a  $\text{CO}_2^-$  (-0.41 vs -1.9, como se presenta en la Tabla 2) y la reducción de CO<sub>2</sub> requiere 6-8  $e^-$  con más potencial de reducción negativa que únicamente los 2  $e^-$  requeridos para la reducción de agua para generar H<sub>2</sub> [52]. Existen diversos autores como se aprecia en la Tabla 3, que optaron por el uso de soluciones alcalinas debido al beneficio que brinda el uso de sales de hidróxidos al incrementar la cantidad de sustrato en solución (CO<sub>2</sub>) en forma de iones carbonato o bicarbonato, que al emplear únicamente agua. Experimentos muestran que la adición de NaOH u otra solución alcalina disuelve más CO<sub>2</sub> que el agua pura. El uso de NaOH no solo mejora la solubilidad del CO<sub>2</sub>, sino que también mejora la reducción de CO<sub>2</sub> debido a una mayor concentración de iones OH<sup>-</sup> que promueven un tiempo de descomposición más prolongado de los electrones de la banda de conducción. En general, el aumento de la alcalinidad aumenta la adsorción del CO<sub>2</sub> ligeramente ácido en la superficie del fotocatalizador en los sistemas líquido-sólido. Además, el aumento de la concentración de CO<sub>2</sub> aumenta significativamente los rendimientos del producto [39]. Olowoyo [53] estudió el efecto de diferentes bases incluyendo K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, NaOH, KOH y la concentración de base; el mejor desempeño catalítico (19.6  $\mu\text{mol/g h}$  de metanol) se observó con el uso de KOH 0.2M y el catalizador Cu<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>. Kavil [55], también estudió el efecto de la adición de NaOH sobre el rendimiento del metanol producido, se observó que la formación de metanol bajo condiciones alcalinas fue mayor que bajo condiciones

ácidas o neutras, el rendimiento más alto de metanol ( $518.6 \mu\text{mol/g h}$ ) fue obtenido con la solución  $0.2\text{M}$  de  $\text{NaOH}$ .

Finalmente, en la Tabla 3, el contenido de la columna productos de reacción, el cual es el de mayor interés por su relación con el tema principal de este trabajo de investigación: la formación de productos químicos orgánicos. Es de notarse que se ha visto mayor enfoque hacia los productos generados en fase gaseosa como: metano, metanol, hidrógeno,  $\text{CO}$ ; y no así hacia los posibles productos que podrían reducirse o encontrarse en la fase líquida como: ácido fórmico, ácido acético, formaldehído, metanol, etanol. Singhal [54] realizó la división foto-catalítica del ácido fórmico para confirmar que la generación de hidrógeno procede como resultado de la división foto-catalítica de ácidos fórmico/formiato formados durante la reducción de  $\text{CO}_2$  y que también se relaciona con la reducción de  $\text{CO}_2$  a  $\text{CO}$ . Tahir [32] detectó como producto principal  $\text{CO}$  y una pequeña cantidad de  $\text{CH}_4$ , la disminución de la producción de metano a través del tiempo la atribuyeron a una posible oxidación con  $\text{O}_2$  hacia  $\text{CO}_2$ . Ratcliff [30] reportó que los catalizadores basados en  $\text{Cu}$  prevalecen en sus estudios debido a su alta selectividad y menor cantidad de subproductos no deseados. Tseng et al utilizaron catalizadores  $\text{Cu/TiO}_2$  preparados por sol-gel para la foto-reducción de  $\text{CO}_2$  en fase acuosa y encontraron que el rendimiento del metanol es mucho mayor que aquellos sin  $\text{Cu}$ . Kavil [55] reportó la formación de  $\text{CH}_4$  por fotocatalizadores de  $\text{TiO}_2$  en un sistema de  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$ , la formación del alcohol fue mayor en el sistema  $\text{Cu-C/TiO}_2$  comparado con  $\text{P25-TiO}_2$  y  $\text{C/TiO}_2$ .

El rendimiento de los productos en la reducción fotocatalítica de  $\text{CO}_2$  sigue siendo bajo y se requieren más estudios, Cheng [57] reporta que sus rendimientos se mejoraron con el aumento de la temperatura de reacción, ya que la reducción fotocatalítica de  $\text{CO}_2$  y vapor de agua es un proceso endotérmico y por lo tanto una temperatura más alta puede acelerar la tasa de reacción de forma natural, además, el aumento de la temperatura es beneficioso para el proceso de desorción de los productos de la superficie del fotocatalizador.

La reducción fotocatalítica eficiente del  $\text{CO}_2$  con  $\text{H}_2\text{O}$  es una de los objetivos más deseados y de mayor reto en la investigación de tecnologías sustentables [25]. Termodinámicamente, las reacciones de  $\text{CO}_2$  y agua para producir una variedad de hidrocarburos (metano o metanol, por

ejemplo) requieren menor cantidad de energía por electrón transferido que la energía necesaria para disociar el agua, es decir, las reacciones son obstaculizadas por las resistencias adicionales debido a la cinética de la división del agua [58-59]. Aun así, la reducción fotocatalítica de CO<sub>2</sub> empleando agua como agente reductor es una alternativa prometedora para la producción de energías renovables ya que es un reactivo de amplia disponibilidad y es de muy bajo costo en relación a otros agentes reductores como NaOH o NaBH<sub>4</sub>.

En la siguiente sección se presentan investigaciones en las que se ha generado ácido fórmico como producto de la reducción de CO<sub>2</sub>.

## **1.5 Reducción de CO<sub>2</sub> a ácido fórmico**

Con los recientes avances en la búsqueda de nuevas fuentes energéticas, el ácido fórmico se ha convertido en un tema de gran interés para explorar su posible uso como combustible potencial en motores o celdas de combustible, al ser una molécula portadora de hidrógeno; el cual ha sido como uno de los principales combustibles en la actualidad y en algún momento también llamado el combustible del futuro, por su alta capacidad energética. Así, el uso del ácido fórmico como medio de almacenamiento de energía es prometedor debido a las ventajas que presenta sobre el almacenamiento de hidrógeno; esto es, el ácido fórmico se puede almacenar durante más tiempo con menores pérdidas, tiene menor riesgo de ignición o inflamabilidad, y posteriormente se puede utilizar directamente en una celda de combustible para la generación de energía limpia, además de que se puede reciclar nuevamente [60–64].

La principal vía de síntesis de ácido fórmico a partir de CO<sub>2</sub> es la electroquímica, en la que los electro-catalizadores, electrodos y electrolitos juegan un papel vital. A pesar de los avances considerables en la reducción electroquímica de CO<sub>2</sub>, su eficiencia aún se ve obstaculizada por una serie de desafíos, incluidos los altos costos del electro-catalizador, la competencia con la reacción de evolución de hidrógeno y la selectividad hacia la producción de HCOOH, el área de superficie de electrodo deficiente y la limitación de transferencia de masa hacia los electrodos, corrosión de los electrodos, bajas concentraciones de productos, así como su mezcla con

electrolitos líquidos tradicionales, y además baja eficiencia de utilización de la electricidad [21,62,65].

Existen recientes publicaciones en las que se abordan estos retos, en una de ellas [62] se realiza la síntesis de ácido fórmico directamente en fase gaseosa a través de la reducción electro-catalítica de CO<sub>2</sub> en un reactor de estado sólido, el cátodo y el ánodo se separaron mediante una capa de electrolito sólido poroso (PSE), donde el formiato y el protón generados se recombinaron para formar ácido fórmico molecular en cantidades sin precedentes (8.21 mmol/ h cm<sup>2</sup>, ver Tabla 4), el producto se puede eliminar de manera eficiente en forma de vapores a través de una corriente de gas inerte, sin embargo aún queda por mejorar el rendimiento de los catalizadores, la estabilidad del electrolito, evitar la contaminación de productos y la corrosión de los electrodos.

Tabla 4. Publicaciones recientes acerca de la reducción de CO<sub>2</sub> hacia HCOOH

Catalizador	Vía	Producción HCOOH *	Producción HCOOH $\mu\text{mol/g}_{\text{cat}} \text{ h}$	Referencia
<b>1%Pd/ PIL-2-Tf<sub>2</sub>N</b>	Catálisis heterogénea	2.19 mmol HCOO <sup>-</sup>	0.11	[66]
<b>NH<sub>2</sub>-C@Cu<sub>2</sub>O</b>	fotocatálisis (luz visible)	138.65 $\mu\text{mol/g}_{\text{cat}} \text{ h}$	138.65	[63]
<b>Cu<sub>2</sub>O</b>	fotocatálisis (luz visible)	46.50 $\mu\text{mol/g}_{\text{cat}} \text{ h}$	46.50	[63]
<b>C@Cu<sub>2</sub>O</b>	fotocatálisis (luz visible)	70.35 $\mu\text{mol/g}_{\text{cat}} \text{ h}$	70.35	[63]
<b>Al-Sn-C nanotubos</b>	electroquímica	21.18 mg/ L	0.23	[65]
<b>nBuLi-Bi</b>	electroquímica	8.38 mmol/ h cm <sup>2</sup>	1.19 x 10 <sup>7</sup>	[62]
<b>TiO<sub>2</sub> comercial (P-25)</b>	fotocatálisis (354 nm 20 bar, 400 rpm, 80°C, overnight)	39.36 mol/ kg <sub>cat</sub> h	1.94 x 10 <sup>4</sup>	[67]
<b>TiO<sub>2</sub> preparado por pirólisis (FPS)</b>	fotocatálisis (354 nm 20 bar, 400 rpm, 80°C, overnight)	7.43 mol/ kg <sub>cat</sub> h	0.74 x 10 <sup>4</sup>	[67]
<b>Au/ P-25</b>	fotocatálisis (354 nm 20 bar, 400 rpm, 80°C, overnight)	6.98 mol/ kg <sub>cat</sub> h	0.69 x 10 <sup>4</sup>	[67]

\*Datos tomados directamente de la referencia

Otra ruta de síntesis de ácido fórmico a partir de la reducción del CO<sub>2</sub> es la fotocatalítica, aunque la atención hacia este producto por esta vía ha tenido auge en años recientes. Se han empleado diferentes fotocatalizadores para llevar a cabo la reducción catalítica de CO<sub>2</sub> con hidrógeno (H<sub>2</sub>) o con otros agentes reductores y formar ácido fórmico/formiato; entre ellos, Pd soportado en diversos materiales como estructuras metal-orgánicas (MOF), materiales de carbono, sílice, zeolitas y otros materiales porosos [68], o en líquidos iónicos [66], Ni inmovilizado en Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Ni/ Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) [69], Cu<sub>2</sub>O (NH<sub>2</sub>-C@Cu<sub>2</sub>O) decorado con marco de carbono modificado con aminas para generar la estructura orgánica metálica NH<sub>2</sub>-Cu-MOF [63], TiO<sub>2</sub> tratado térmicamente con H<sub>2</sub> [70], entre otros.

Las condiciones de operación aún son variables, desde condiciones atmosféricas como Giusi [71] que empleó presión atmosférica y temperatura ambiente en su reactor novedoso de foto-reducción, empleando vapor de agua, hasta condiciones drásticas como Li [66], quien empleó Pd con líquidos iónicos, como soporte, a 80 °C y 2 MPa de presión de CO<sub>2</sub> con una solución acuosa de borohidruro de sodio 0.88 M como agente reductor, asimismo Conte [67] empleó 80°C y hasta 20 bar de presión, con sulfito de sodio (HS) como captador de huecos e hidróxido de sodio 0.3M.

Como se puede notar en la Tabla 4, la formación de ácido fórmico varía de acuerdo a la vía que se utiliza para producirlo, el fotocatalizador, el tipo de reactor, entre otras variables. Así, la investigación acerca de la formación de ácidos carboxílicos de cadena corta, como el ácido fórmico, o también ácido acético y ácido oxálico, a partir del uso de fotocatalizadores para la foto-reducción del CO<sub>2</sub> aún es incipiente, y requiere un mayor estudio para comprender las variables que afectan su formación. En la siguiente sección se describen los reactores que han sido empleados en la fotocatalisis de CO<sub>2</sub>.

## 1.6 Reactores fotocatalíticos empleados para la reducción de CO<sub>2</sub>

En la investigación de las rutas fotocatalíticas hacia la reducción del CO<sub>2</sub>, la comunidad científica se ha enfocado principalmente en el desarrollo de nuevos fotocatalizadores que permitan un mayor rendimiento fotónico, se ha dejado de lado la investigación en cuanto al diseño del reactor para

proporcionar mejores condiciones de trabajo al fotocatalizador, y de esta manera contribuir al incremento del rendimiento fotónico.

Algunos parámetros clave que determinan los tipos de reactores fotocatalíticos [28,72] son:

1. Las fases involucradas (monofásico (gas, líquido), multifásico (gas-líquido, gas-sólido, líquido-sólido, gas-líquido-sólido)),
2. El modo de funcionamiento (por lotes, semi-lotes o continuo),
3. Las características de mezcla y flujo (completamente mezclado, retro-mezclado, flujo pistón, características de flujo ideal),
4. Dimensiones y configuración geométrica,
5. Las especificaciones de la fuente de luz (potencia de salida, distribución espectral, forma, dimensiones, requisitos de funcionamiento y de mantenimiento), y
6. Configuración de la fuente de radiación en relación con el espacio de reacción.

El reactor multifásico más empleado para llevar a cabo la reducción fotocatalítica del CO<sub>2</sub> es el reactor de tanque agitado (como se puede observar en la Tabla 3), este tipo de reactor también es el más utilizado en la industria química para realizar múltiples tipos de reacciones entre ellas la hidrogenación y oxidación. Este tipo de reactor ofrece muchas ventajas, como una construcción simple y una inversión menor para un reactor a gran escala, la posibilidad de un diseño de gran capacidad, los gradientes de temperatura pueden reducirse mediante movimientos vigorosos causados por el paso del sólido a través de los fluidos y la baja cantidad de catalizador utilizado [72]. No obstante, los reactores de tipo suspensión a escala industrial presentan varias desventajas como la presencia de zonas muertas, restricciones en la transferencia de masa y de calor, y en consecuencia problemas durante el escalamiento (ver Tabla 5), incluida la aglomeración de las partículas del fotocatalizador en la mezcla de reacción, baja posibilidad de reciclaje del fotocatalizador, la distribución ineficiente de la luz en todo el sistema debido a la absorción y dispersión de la luz en el medio de reacción y el desafío de la separación del producto.

Otros reactores multifásicos se han empleado para realizar la conversión de CO<sub>2</sub> por fotocatalisis, como los de lecho fijo, que son de los más empleados a nivel industrial en reacciones catalíticas,

como el que usó Spadaro [45], y que presenta varias ventajas sobre los reactores de suspensión tradicionales, como un mayor rendimiento debido a una mayor velocidad del gas, posibilidad de inmovilizar catalizadores en soportes fijos, evitando así el inconveniente de la separación del catalizador, entre otras (ver Tabla 5).

Tabla 5. Reactores empleados para la reducción fotocatalítica de CO<sub>2</sub>

Ventajas	Desventajas
<b>Reactor de tanque agitado</b>	
<ul style="list-style-type: none"> <li>a) Flexibilidad para su diseño y construcción</li> <li>b) Volúmenes grandes de reacción</li> <li>c) Fácil control de temperatura</li> <li>d) Las tasas de transferencia de calor y masa aumentan considerablemente debido al movimiento de las partículas sólidas</li> <li>e) Baja carga de catalizador</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>a) Baja conversión por volumen de reactor</li> <li>b) Las inundaciones tienden a reducir la eficacia del catalizador</li> <li>c) Dificultad para separar el catalizador de la mezcla de reacción, para lo cual se requiere equipo adicional como filtros o scrubbers</li> <li>d) Baja eficiencia de utilización de la luz</li> <li>e) Capacidades de procesamiento restringidas por transporte masivo limitaciones</li> </ul>
<b>Reactor de lecho fijo</b>	
<ul style="list-style-type: none"> <li>a) La reacción química se lleva a cabo en un sistema abierto.</li> <li>b) Operación continua</li> <li>c) Mayor rendimiento</li> <li>d) Posibilidad de inmovilizar los catalizadores en soportes fijos</li> <li>e) Bajo costo de operación</li> <li>f) Altas conversiones</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>a) El catalizador se puede desactivar o envenenar con el tiempo</li> <li>b) La temperatura, presión y composición pueden variar con respecto al tiempo.</li> <li>c) Dificultad para controlar la temperatura</li> <li>d) No se puede emplear catalizadores de un tamaño muy pequeño ya que se formarían tapones y habría grandes caídas de presión</li> <li>e) Dificultad para realizar la limpieza del equipo</li> </ul>

Por ello, desde hace varias décadas se han desarrollado nuevos reactores para intensificar los fenómenos de transporte necesarios para llevar a cabo reacciones heterogéneas en dos o más fases. En un reactor convencional, la luz ilumina la suspensión compuesta por el fotocatalizador y los reactivos, bajo agitación vigorosa, como se muestra en la Figura 3a. Los materiales foto-catalíticos inmovilizados en la superficie interna del microreactor, representado en la Figura 3b pueden superar los problemas mencionados para un reactor convencional.



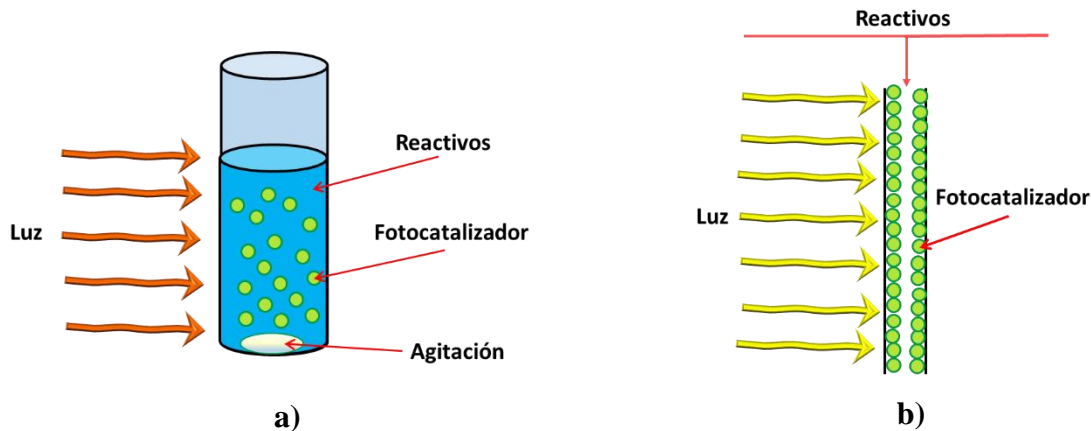


Figura 3. Representación esquemática de a) fotocatalizador en suspensión en un reactor convencional, b) fotocatalizador inmovilizado en un reactor capilar. Fuente: “*elaboración propia*”

Comparado con el sistema de suspensión, la miniaturización de los procesos de reacción mediante micro-reactores ofrece muchas ventajas significativas sobre el uso de reactores convencionales, que pueden mejorar el desempeño fotocatalítico [73], entre ellas:

1. Contacto de reactivos con los materiales fotocatalíticos de manera más eficiente debido a la corta distancia de difusión.
2. El área superficial de los materiales fotocatalíticos se puede aumentar diseñando razonablemente la geometría del micro-reactor.
3. La reacción se puede adaptar cinéticamente por el caudal de la solución y la dimensión del reactor, lo que eventualmente conduce a las condiciones óptimas del proceso.
4. La reutilización de los materiales fotocatalíticos sin un proceso de recuperación adicional.

Las estructuras interiores de los micro-reactores exhiben relaciones de área de superficie a volumen comparativamente más altas, lo que reduce las distancias de difusión de los reactivos, permite una transferencia de calor y masa más rápida y eficiente, y un mejor control sobre las condiciones del proceso. Su tamaño menor y su área de superficie interfacial mayor dan lugar a trayectos cortos de difusión y conducción para flujo laminar y transferencia de masa mejorada [74]. Los micro-reactores también pueden ser construidos con materiales transparentes para permitir la observación visual de los procesos de reacción en tiempo real y el uso de fuentes de luz externas para procesos fotocatalíticos [75].

Durante las últimas décadas, se ha prestado una atención considerable a las aplicaciones de las tecnologías de micro-reactores en diversos campos, como la síntesis química, sector energético, los procesos biológicos, los sistemas de control y las aplicaciones ambientales para el tratamiento de aguas residuales. Por ejemplo, en síntesis química, los micro-reactores se han empleado ampliamente para producir compuestos orgánicos, nanopartículas, polímeros y productos farmacéuticos. Se ha demostrado que los micro-reactores logran altos rendimientos y selectividades del producto con un consumo mínimo de energía [76]. Muchos estudios también han demostrado la utilidad de estos dispositivos para aplicaciones ambientales, incluida la separación y extracción de componentes de muestra, detección/cuantificación de contaminantes y la purificación de agua [73,77-79].

Las ventajas de los micro-reactores, incluidas su capacidad de procesamiento de flujo continuo, su área de superficie específica mayor, transferencia rápida de calor y masa y riesgos de seguridad menores, han fomentado el estudio de un reactor capilar para la reducción fotocatalítica del CO<sub>2</sub> en este trabajo de investigación. En este grupo de investigación, ya fue reportada su aplicación en procesos de hidrogenación selectiva [80] y muy recientemente en procesos fotocatalíticos [25,81]. Los estudios mencionados permitieron vislumbrar el potencial positivo del uso de capilares como foto-reactores; sin embargo, diversas incógnitas quedaron por resolver, entre ellas el efecto de la hidrodinámica (determinada por el régimen de flujo dentro del reactor) en la eficiencia fotónica. A diferencia de los procesos reportados en la mayoría de las referencias bibliográficas, el reactor capilar permite realizar la reducción de CO<sub>2</sub> en tres fases (líquido-gas-sólido) e intensifica la transferencia de masa entre ellas, además de que permite la inmovilización de la fase activa en la pared del capilar (Figura 3b) [25,58,81].

En los procesos comúnmente reportados, la reducción del CO<sub>2</sub> se realiza en dos fases solamente gas-sólido o líquido-sólido. La primera tiene la desventaja de que, si se usa agua como reductor, ésta se debe vaporizar lo cual implica un consumo adicional de energía. En el sistema líquido-sólido, una limitante importante del proceso es la concentración en solución de CO<sub>2</sub>. Esta concentración está dictada por las propiedades físico-químicas del sistema CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O y por la hidrodinámica del sistema.

En el reactor capilar ( $d_c < 4$  mm), el régimen de flujo está dictado por las velocidades de flujo y las propiedades del líquido y del gas, además del diámetro del capilar [59]. Se conoce la existencia de cuatro principales regímenes de flujo, cada uno con una hidrodinámica diferente, que pueden ocurrir en un capilar vertical y son: flujo tipo burbuja, tipo Taylor, aireado y anular (Figura 4).

Dentro de éstos, resalta el flujo tipo Taylor por las características hidrodinámicas y de transferencia de masa que ofrece [59]. El flujo tipo Taylor consiste en burbujas de gas con una longitud mayor que el diámetro del tubo y que se mueven a lo largo del capilar separadas entre sí por las partes elongadas del líquido. Debido a su tamaño, las burbujas dejan sólo una película delgada de líquido entre la burbuja y la pared. Esta película ofrece una resistencia mínima a la transferencia de masa del gas al líquido en la pared capilar. Una característica que hace que el flujo de Taylor sea único es el patrón de micro-mezclado que se encuentra en los segmentos de líquido. Este patrón mejora la mezcla dentro de la fase líquida y elimina cualquier posible gradiente radial de concentración [82]. Esto determina la alta eficiencia de la transferencia de masa desde la fase gas hasta la fase sólida en un reactor en capilar o micro-reactor y se atribuye a que la transferencia de gas al sólido depositado en las paredes del capilar ocurre mediante dos rutas en paralelo, la primera es prácticamente de manera directa debido a que el espesor de la película de líquido entre el gas y el sólido puede llegar a ser extremadamente delgada dependiendo de la velocidad relativa gas/líquido. La segunda ruta en paralelo es la disolución del gas en el líquido y posteriormente su transferencia al sólido (el cual puede estar en la pared del capilar o bien disperso en el líquido). Esta segunda ruta se intensifica por el micro mezclado presente en los segmentos de líquido que también favorece la transferencia de masa al sólido en caso de que éste se encuentre en suspensión.

El régimen de flujo tipo Taylor y sus ventajas han sido explotadas principalmente en reacciones catalíticas consecutivas de reducción mediante hidrogenación donde se requiere una dosificación de los reactivos en la superficie para optimizar el balance de las especies en ella, este régimen de flujo ya ha sido reportado como benéfico en procesos fotocatalíticos [25], [81]; sin embargo, no se ha demostrado que también sea el más favorable para procesos fotocatalíticos en comparación con las otras tres hidrodinámicas posibles que han sido obtenidas: burbuja, aireado o anular (Figura 4).

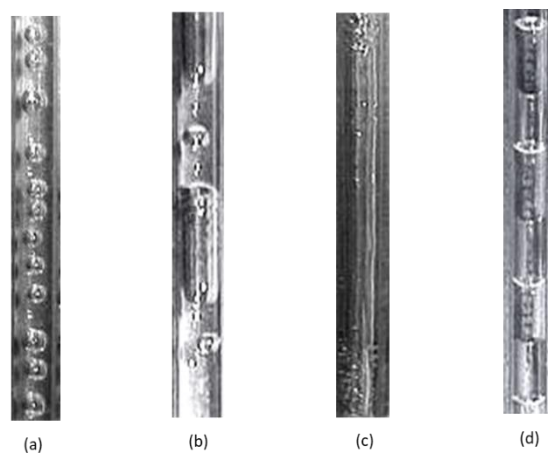


Figura 4. Principales regímenes de flujo en un capilar a) burbuja, b) aireado, c) anular, y d) tipo Taylor [59].

El régimen de flujo, y por ende la hidrodinámica, se obtiene variando la velocidad del líquido y del gas. El tipo de líquido y de gas determinan la ventana de velocidades en las que se obtiene cada régimen de flujo.

El efecto de la hidrodinámica, en este tipo de reactores, ha demostrado ser determinante en la distribución de productos de una reacción consecutiva de hidrogenación [59]. Por lo tanto, es importante determinar el efecto de la hidrodinámica dictada por el régimen de flujo (Taylor, burbuja, aireado o anular) que prevalece dentro del reactor, no solamente en la eficiencia fotónica sino también en la selectividad de la transformación química de  $\text{CO}_2$ .

## 1.7 Mecanismo de reacción para la reducción fotocatalítica de $\text{CO}_2$

El conocimiento sobre lo que sucede exactamente en la reducción foto-catalizada de  $\text{CO}_2$  aún es limitado, pero se cree que la formación de radicales aniónicos de  $\text{CO}_2$  mediante la captura de un electrón de la banda de conducción (BC) de un fotocatalizador excitado es el primer paso, como se representa en las Figuras 1 y 2 y en la ecuación 8.



Karamian [39] reporta un mecanismo general cuando se emplea agua condensada, como agente reductor, y menciona que en este caso la velocidad de formación de metanol es mayor que la de otros productos. El mecanismo de reacción puede iniciarse por reducción directa de  $\text{CO}_2$  a través de los electrones foto-excitados en la banda de conducción (Figura 1 y 2) o por disolución y formación de ácido carbónico, bicarbonato o iones de carbonato dependiendo del pH de la solución:

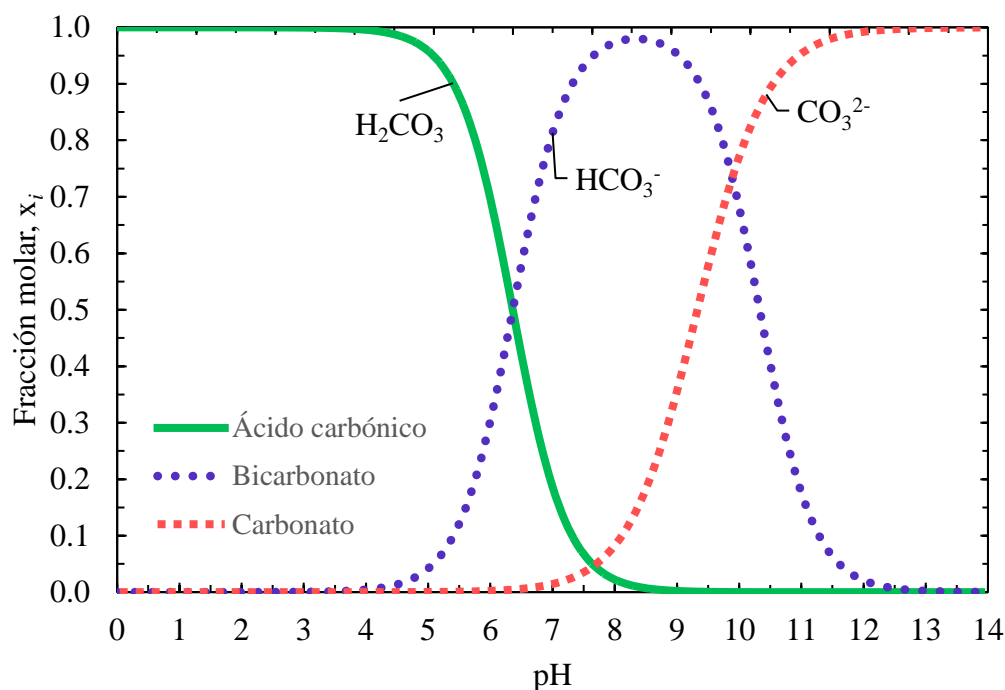
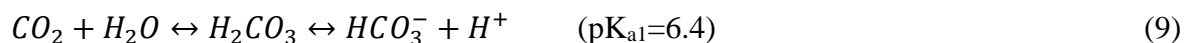


Figura 5. Distribución de especies del  $\text{CO}_2$  en solución, en función del pH. Fuente: “*elaboración propia*” (considerando las constantes de disociación  $\text{K}_{\text{a}1}=4.97 \times 10^{-7}$  y  $\text{K}_{\text{a}2}=6.03 \times 10^{-11}$ )

Para  $\text{pH} > 10$  y  $\text{pH} < 4$ , las soluciones acuosas de  $\text{CO}_2$  contienen principalmente  $\text{CO}_3^{2-}$  (ecuación 10) y la mezcla  $\text{H}_2\text{CO}_3/\text{CO}_2$  (ecuación 9), respectivamente. Cerca de  $\text{pH}=7$ , se pueden presentar los iones de ácido carbónico, bicarbonato y carbonato. Las especies presentes del  $\text{CO}_2$  en solución, de acuerdo al pH, se muestran en el diagrama de la Figura 5.

Cada una de estas formas de  $\text{CO}_2$  tiene diferentes características de adsorción en la superficie del fotocatalizador, lo cual involucra diferentes vías de reducción, como se muestra en el esquema propuesto por Karamian [39] (Figura 6), en el cual se indica cada una de las rutas sugeridas para cada una de las especies disueltas de  $\text{CO}_2$  en un medio acuoso.

A pesar de la naturaleza más estable del  $\text{HCO}_3^-$  y del  $\text{CO}_3^{2-}$  que del  $\text{CO}_2$ , lo cual implica una reducción más difícil que la del mismo  $\text{CO}_2$ , los iones mencionados pueden actuar como captadores de huecos, evitar la recombinación del par hueco-electrón en el fotocatalizador excitado y de esta manera mejorar la actividad fotocatalítica.

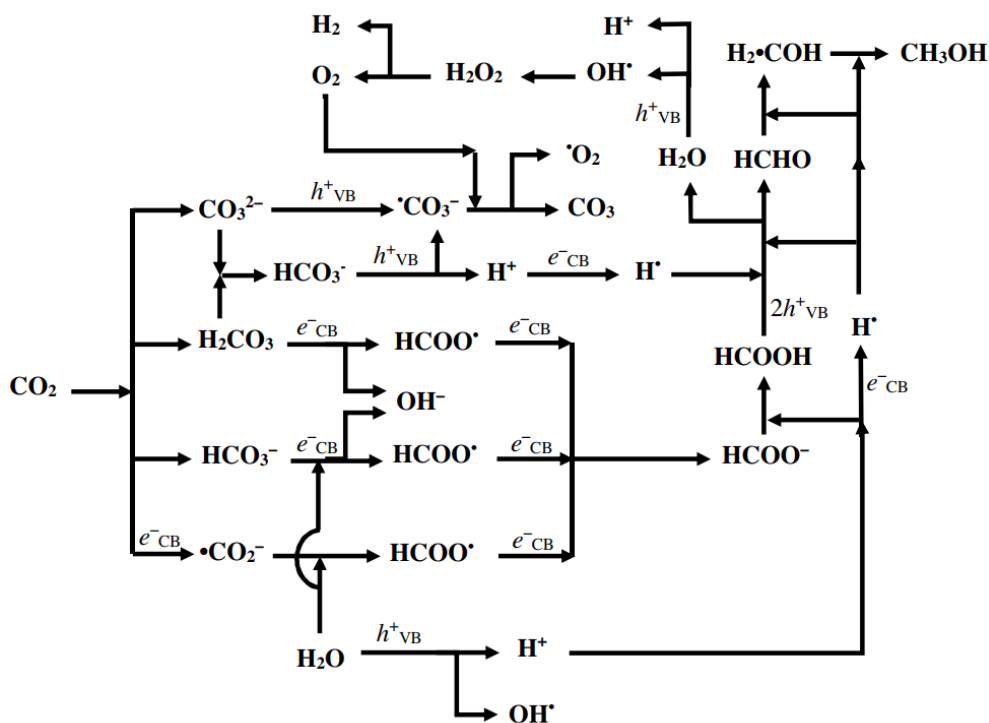


Figura 6. Mecanismo de reacción propuesto para la reducción fotocatalítica de  $\text{CO}_2$  en medio acuoso por Karamian [39]

El  $\text{CO}_2$  podría producirse fácilmente por la oxidación de peroxicarbonato, con base en las ecuaciones 11 y 12, lo cual confirma el importante papel de los iones bicarbonato como consumidores de huecos [83]. Por lo tanto, los agujeros fotogenerados se consumen al reaccionar con especies de carbonato, lo que es favorable para la separación de electrones/huecos fotoexcitados.



Por otro lado, pareciera ser que la formación característica de HCOOH es la razón por la que el metanol es a menudo el producto principal en medios acuosos, aunque el monóxido de carbono y el metano pueden formarse simultáneamente mediante las ecuaciones 13 y 14.



La fotocatalisis del CO<sub>2</sub> implica reacciones redox en cadena que conducen a la generación de una amplia gama de productos orgánicos. Según observaciones experimentales, los productos de reacción se distribuyen entre hidrocarburos C1-C3. Partiendo de que durante la fotocatalisis del CO<sub>2</sub> por cualquiera de los reductores (H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> o CH<sub>3</sub>OH) puede formar varios productos químicos como hidrocarburos saturados e insaturados, ácido oxálico (HOCCOOH), acetato de metilo (CH<sub>3</sub>COOCH<sub>3</sub>) y acetona (CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub>). Además, el formiato de metilo (HCOOCH<sub>3</sub>) y el ácido acético (CH<sub>3</sub>COOH) son dos estructuras isoméricas del glicolaldehído (HOCH<sub>2</sub>CHO), que pueden formarse durante la fotocatalisis del CO<sub>2</sub>. La presencia de estos compuestos orgánicos se ha detectado o confirmado con exactitud en algunas publicaciones mediante análisis de identificación como espectroscopía de infrarrojo y cromatografía de gases con detector de masas (FTIR y GC/MS). El mecanismo general revisado [39] resalta un punto principal: si se detecta un producto, como el formiato de metilo, su ruta de producción podría describirse mediante dicho mecanismo.

En general, los principales productos derivados de una conversión fotocatalítica de CO<sub>2</sub> dependen en gran medida del tipo de fotocatalizador utilizado; además de otros parámetros, como las condiciones de operación, la naturaleza de los agentes reductores y la configuración del reactor.

En cuanto al mecanismo de reacción en la superficie catalítica de Cu-TiO<sub>2</sub>, se ha reportado que el proceso de reducción fotocatalítica de CO<sub>2</sub> comienza con la adsorción de moléculas de CO<sub>2</sub> en la

superficie del fotocatalizador Cu-TiO<sub>2</sub>, y puede tener lugar sobre la superficie del fotocatalizador TiO<sub>2</sub>, la superficie de Cu o en la interfaz Cu-TiO<sub>2</sub> [54] y que el siguiente paso, es la disociación del HOCO para formar por separado el grupo hidroxilo adsorbido y el monóxido de carbono; sin embargo aún no se ha demostrado y sigue siendo un tema limitado y controversial.

Otros resultados [43] mostraron que usando el foto-catalizador CuO, éste puede actuar como un reactivo en lugar de un catalizador durante la reducción de CO<sub>2</sub>, a través de la formación de carbonato de cobre (Cu<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (malaquita)), ya que observaron una conversión significativa de CO<sub>2</sub> durante el proceso de carbonatación de CuO, reduciéndose a niveles de conversión más bajos después de la conversión completa a carbonato de cobre. En el proceso de reducción de CO<sub>2</sub> para formar CH<sub>4</sub>, tanto el CO<sub>2</sub> como el H<sub>2</sub>O interactuarán con el CuO foto-excitado, dando lugar a radicales H<sup>+</sup>, OH<sup>-</sup> y especies de C reducidas, en las que los intermedios pueden combinarse para formar CH<sub>4</sub>. Para el mecanismo de formación de hidrocarburos, el CuO con grupos hidroxilo en la superficie actúa como sitio activo para la adsorción de CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O, donde se generan los intermedios de CO y carbonato que luego se convierten en CH<sub>4</sub>. Es probable que la radiación UV en la superficie del catalizador promueva la reducción de la superficie de CuO a cobre metálico (Cu<sup>0</sup>). La presencia de estos sitios de Cu<sup>0</sup> probablemente origina la reducción de CO<sub>2</sub> a formiato (HCOO<sup>-</sup>) y acetato (CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>), lo que conduce a la oxidación de Cu<sup>0</sup> a Cu<sup>2+</sup> y su lixiviación a la solución.

Asimismo, se han empleado cálculos de la teoría funcional de la densidad para investigar completamente la adsorción de todos los productos intermedios y productos de hidrogenación de CO<sub>2</sub> en las tres superficies de Cu [84], como Cu (1 1 1), Cu (1 0 0) y Cu (1 1 0) que han sido reportadas como las principales facetas de las nanopartículas de Cu. Consideraron tres vías de reacción: la vía del formiato (a través de H<sub>2</sub>COO• y a través de HCOOH•), el desplazamiento inverso del gas de agua y la vía de hidrogenación de CO (RWGS+CO-hydro) y la vía COOH (a través de COH• y a través de HCOHOH•). Se encontró que la vía del formiato es más favorable en todas las superficies de Cu, mientras que la vía del COOH es la menos favorable.

Diversos autores coinciden en que la reducción fotocatalítica de CO<sub>2</sub> es un proceso de varios pasos. Avila [85] indica que en el primer paso, se favorece la adsorción de CO<sub>2</sub> en la superficie de CuO,



asistiendo la posterior activación de la molécula, la adsorción de  $\text{CO}_2$  transforma la estructura lineal de la molécula en una estructura doblada, disminuyendo su nivel orbital molecular desocupado más bajo, brindando una barrera más baja para aceptar electrones. En seguida, el  $\text{CO}_2$  adsorbido en los revestimientos se reduce mediante los electrones generados en la heterounión de  $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$  bajo irradiación de luz visible. Así, comienza la reducción de  $\text{CO}_2$  mediante reacciones que involucran la transferencia de radicales  $e^-$ ,  $h^+$  y  $\text{H}^\bullet$  a través de la ruptura de enlaces C–O y la creación de nuevos enlaces C–H. Otras investigaciones con  $\text{TiO}_2$  han propuesto que la unión de  $\text{CO}_2$  monodentado podría favorecer la generación de radicales  $\bullet\text{COOH}$ , que puede reaccionar con  $\text{H}^\bullet$  para formar  $\text{HCOOH}$ , que puede aceptar un  $\text{H}^\bullet$  adicional para producir el radical  $\bullet\text{CH}_2\text{-OH}$ . Este compuesto se puede deshidratar con la adición de otro  $\text{H}^\bullet$  para producir  $\text{HCOH}$ , dos pasos de reducción adicionales favorecen la formación de  $\text{CH}_3\text{OH}$ .

Kavil 2017, indica que en realidad, el  $\text{Cu}^{2+}$  con menor potencial redox es una especie dopante alentadora. Debido a la capa 3d sin llenar de  $\text{Cu}^{2+}$ , es de esperarse que los electrones puedan ser atrapados por Cu-II en la superficie de  $\text{TiO}_2$ . Los electrones de la banda de conducción fotoenergizados ( $e^-$ ) serán capturados por  $\text{Cu}^{2+}$  y reducidos a especies de  $\text{Cu}^+$ . Estos electrones en las especies de  $\text{Cu}^+$  podrían ser devorados a través de la disminución de  $\text{H}^+$  produciendo radicales de hidrógeno,  $\text{H}^\bullet$  y, por lo tanto, reoxidando las especies de  $\text{Cu}^+$  a  $\text{Cu}^{2+}$ . Debido a este ciclo consecutivo, el proceso de tasa de recombinación hueco-electrón podría reducirse con éxito. Las especies de  $\text{Cu}^+$  también pueden actuar como un sitio de adsorción principal de  $\text{CO}_2$  para su reducción a metanol que reacciona con el radical de hidrógeno. Sin embargo, el mecanismo del Cu sobre la producción selectiva de metanol aún no ha sido probado. El mecanismo de producción de metanol ha sido descrito, el átomo de H, que se adsorbe en Cu metálico, ataca al átomo de carbono del  $\text{CO}_2$  adsorbido, lo que lleva a la formación de formiatos intermedios. Más átomos de H atacan el enlace CO de las especies de formiato, luego se formará un intermedio de tipo formaldehído en Cu. Finalmente, los átomos de H, formados en  $\text{TiO}_2$ , atacan las especies de formaldehído para producir el intermediario metoxi, seguido de la formación de metanol. Generalmente, el proceso de reducción de  $\text{CO}_2$  para formar metanol requiere 6 átomos de H. Esto posiblemente se logró en dos pasos; primero, se saturaron los dos enlaces dobles en dióxido de carbono mediante la adición de 4H para formar formaldehído. Luego, se formó metanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) mediante la adición de dos H más al formaldehído formado.

Las moléculas de agua y CO<sub>2</sub> están en contacto con electrones atrapados en la superficie del grupo de cobre. La presencia de NaOH induce la disociación y la conversión de CO<sub>2</sub> en especies de carbonato y bicarbonato. Tras la irradiación de luz, los electrones fotoexcitados atacan a las especies de carbonato para formar el radical formiloxilo:



Continuando con la transferencia de electrones se forma el ion formiato, que se protona aún más para producir el ácido fórmico:



Entonces el HCOOH generado se puede reducir a metanol:



Camarillo [52] explicó los aspectos mecanísticos de la reducción de CO<sub>2</sub> considerando el mecanismo propuesto por Tan, el cual inicia con la ecuación 1, para la activación del fotocatalizador y la generación de los portadores de carga:



Según este esquema de reacciones (ecuaciones 1, 20-25), la reducción de CO<sub>2</sub> conduce a CH<sub>4</sub> y CO. Si las velocidades de reacción de las etapas 23 y 24 son menores que las de la etapa 22, el CO será el principal producto de reducción. Esta hipótesis (etapa 22 más rápida que las etapas 23 y 24) es bastante probable considerando que la producción de CH<sub>4</sub> requiere la existencia de portadores de carga (huecos y electrones).

Tahir [32] indica que la foto-actividad mejorada de Cu-TiO<sub>2</sub> podría deberse a una mayor movilidad de los electrones en las muestras de TiO<sub>2</sub> dopadas con Cu, como se describe en las ecuaciones 26 a 28.



La generación de iones Cu se produce por oxidación de Cu metálico por agujeros foto-generados (ecuación 26). Debido a la rápida transferencia de electrones excitados a las partículas de Cu, la separación del par  $e^-/h^+$  mejora como se ilustra en las ecuaciones 27 y 28. Por lo tanto, el papel del Cu en la reducción de CO<sub>2</sub> sobre Cu-TiO<sub>2</sub> es notable. Como consecuencia, se pudo observar una mayor actividad sobre el fotocatalizador monolítico de Cu-TiO<sub>2</sub> para la producción de CO.

Dado que las tasas de formación de los productos formados rara vez superan las decenas de mmol/g h, la innovación de métodos para mejorar la eficiencia fotocatalítica es una necesidad urgente. Basado en el mecanismo general propuesto que involucra a todos los reductores, la fotocatalisis de CO<sub>2</sub> sigue un mecanismo complicado y da varios productos. Aunque es probable que algunos de estos productos no se formen o detecten debido a las pequeñas cantidades en las que se encuentran presentes.

Por lo tanto, aún pueden realizarse varias combinaciones para mejorar la selectividad, el rendimiento y entender/demostrar el mecanismo de reacción para la transformación fotocatalítica del CO<sub>2</sub>, que sigue siendo objeto de estudio y discusión.

# **CAPÍTULO 2**

## **JUSTIFICACIÓN, HIPÓTESIS, OBJETIVOS**

## 2. JUSTIFICACIÓN, HIPÓTESIS Y OBJETIVOS

### 2.1 Justificación

El proceso de reducción de  $\text{CO}_2$  vía fotocatalítica ha sido estudiado con anterioridad; sin embargo, siguen existiendo áreas de oportunidad que merecen ser exploradas por los beneficios que podrían traer consigo. En este sentido, la comunidad científica ha dirigido sus esfuerzos principalmente al desarrollo de foto-catalizadores que permitan un mayor rendimiento fotónico. En contraste, poco se ha hecho desde el ángulo del diseño del reactor para proporcionar mejores condiciones de trabajo al fotocatalizador y también contribuir al mayor rendimiento fotónico. Por lo tanto, los resultados de esta investigación pudiesen no solamente transformar la forma de aprovechar un gas ambientalmente dañino ( $\text{CO}_2$ ), usando reactivos altamente disponibles, sino transformar el cómo se hacen las foto-reacciones de manera general. El reactor capilar propuesto tiene la ventaja adicional de que una vez entendido el comportamiento en un capilar, el proceso se puede escalar de forma sencilla y esto es muy atractivo desde el punto de vista técnico y económico. Otro factor muy importante que justifica este proyecto es que al aprovechar las emisiones del  $\text{CO}_2$  y disminuir su concentración en el medio ambiente no solamente se mejora la calidad ambiental; sino además, se puede mejorar la calidad de vida de las personas con dificultades respiratorias por efecto de la contaminación; y es que el estado de salud influye en el bienestar de las personas, y por lo tanto en el de la sociedad.

### 2.2 Hipótesis

La reducción foto-catalítica de  $\text{CO}_2$  a productos químicos orgánicos se puede llevar a cabo en reactores capilares empleando soluciones alcalinas y utilizando  $\text{Cu-TiO}_2$  como catalizador bajo el régimen del flujo tipo Taylor. La concentración de  $\text{CO}_2$  disponible para la reacción aumenta considerablemente al emplear soluciones alcalinas y la concentración de las especies orgánicas formadas depende de la longitud de onda.

## 2.3 Objetivo general

Realizar la reducción foto-catalítica de  $\text{CO}_2$  a productos químicos orgánicos empleando un foto-reactor capilar con catalizadores de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{Cu-TiO}_2$ .

## 2.4 Objetivos específicos

1. Establecer la ventana de velocidad de líquido y de gas bajo la cual se obtiene el flujo tipo Taylor en el reactor capilar.
2. Establecer la actividad catalítica de polvos de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{Cu-TiO}_2$ , en la foto-reducción de  $\text{CO}_2$ .
3. Establecer la actividad catalítica de películas delgadas de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{Cu-TiO}_2$  depositadas sobre la superficie interna de capilares de cuarzo en la foto-reducción de  $\text{CO}_2$ .
4. Determinar el efecto de la hidrodinámica dentro del foto-reactor capilar en la actividad para la conversión de  $\text{CO}_2$  en productos químicos orgánicos de valor agregado.

# **CAPÍTULO 3**

## **METODOLOGÍA**

### 3. METODOLOGÍA

En el diagrama de la Figura 7 se muestran las diferentes etapas que se llevaron a cabo durante el desarrollo experimental del presente trabajo.

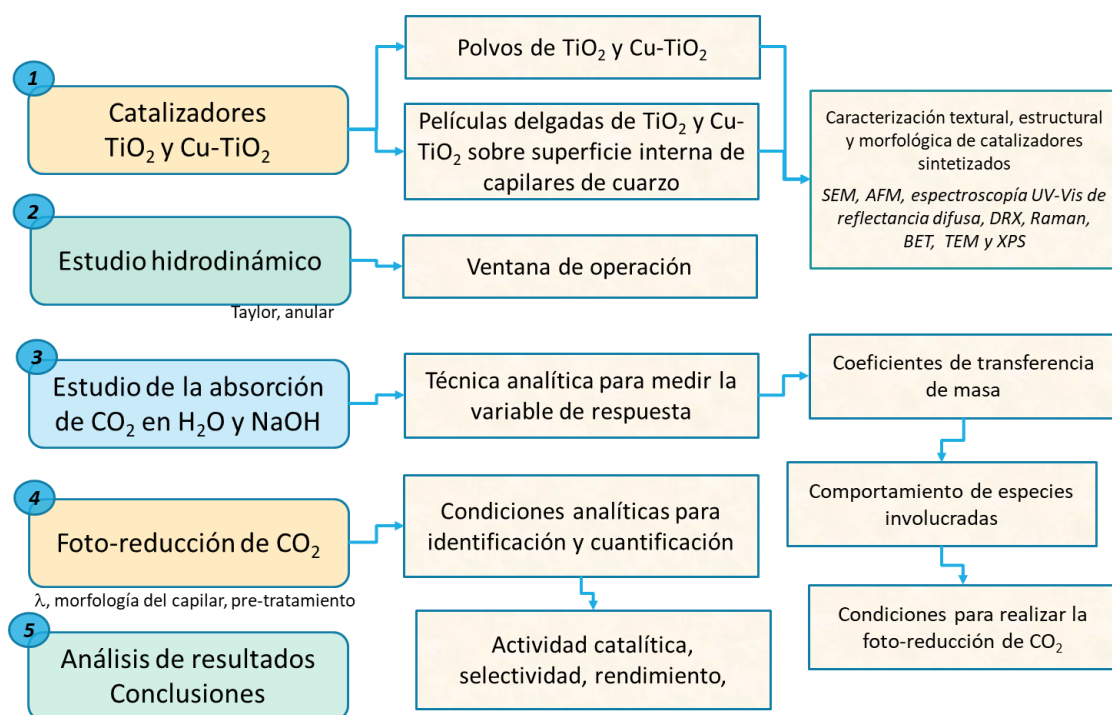


Figura 7. Diagrama de metodología

Las actividades realizadas, de manera general, fueron las siguientes:

1. Síntesis y caracterización de los catalizadores  $\text{TiO}_2$  y  $\text{Cu-TiO}_2$ .
2. Montaje del reactor capilar y estudio hidrodinámico, para obtener la ventana de operación.
3. Estudio de la absorción de  $\text{CO}_2$  en el reactor capilar, empleando únicamente agua (absorción física) y solución de hidróxido de sodio 0.5M ( $\text{NaOH}$  0.5M).
4. Actividad catalítica del catalizador: foto-reducción de  $\text{CO}_2$ .
5. Análisis de resultados y conclusiones.



### 3.1 Síntesis y caracterización de los catalizadores TiO<sub>2</sub> y Cu-TiO<sub>2</sub>

#### 3.1.1 Preparación de TiO<sub>2</sub> y Cu-TiO<sub>2</sub> en polvo

La metodología sol-gel se empleó como base para la preparación de los polvos de TiO<sub>2</sub> y de Cu-TiO<sub>2</sub>, se modificó ligeramente por la adición del surfactante pluronic P-123, que ha sido reportado como un agente adecuado para la obtención de estructuras altamente mesoporosas [86]. La síntesis del polvo de TiO<sub>2</sub> se realizó empleando los reactivos que se mencionan en la Tabla 6.

Tabla 6. Reactivos empleados para la preparación de los catalizadores

Reactivo	Marca	Lote	Pureza
Butóxido de titanio IV	Sigma-aldrich	10803CE	97 %
Alcohol etílico absoluto anhidro	J.T. Baker	M32C55	99.9 %
Pluronic P-123	Aldrich	MKCH4008	PM: 5800
Ácido nítrico 70% ACS	Fermont	219355	69.1 %
Nitrato de cobre II trihidratado	Merck	1.02753.0250	99.5%

La preparación de los catalizadores se realizó como se describe a continuación: se preparó una solución de composición molar:  $5.8 \times 10^{-3}$  de butóxido de titanio IV y  $108.5 \times 10^{-3}$  de alcohol etílico absoluto anhidro, la cual se adicionó al pluronic P-123 con una concentración molar de  $1.03 \times 10^{-4}$ . El butóxido de titanio IV fue disuelto en el alcohol con agitación vigorosa, la cual se mantuvo cuando se adicionó al surfactante con la finalidad de disolverlo completamente. Una vez obtenida una solución homogénea, se adicionó el ácido nítrico gota a gota (composición molar  $2.06 \times 10^{-2}$ ), evitando el contacto con la humedad del medio ambiente, para impedir la precipitación del precursor, controlar la cinética de la etapa de condensación y finalmente, favorecer la formación de la estructura. La mezcla obtenida se mantuvo en agitación vigorosa durante 3 horas, transcurrido este tiempo se suspendió la agitación y el sistema formado se colocó en el rotavapor a vacío (70-75 mbar) y a una temperatura de 60 °C durante una hora, posteriormente se incrementó la temperatura a 65°C y se mantuvo así durante 15 horas, permitiendo de esta manera la formación del gel mediante las reacciones de hidrólisis y condensación, y finalmente el secado del gel. Es importante vigilar que el material de vidrio empleado se encuentre completamente seco, ya que la presencia de la mínima cantidad de agua conduce a la formación de precipitados blanquizcos. El

proceso de preparación de los catalizadores se ilustra en la Figura 8.

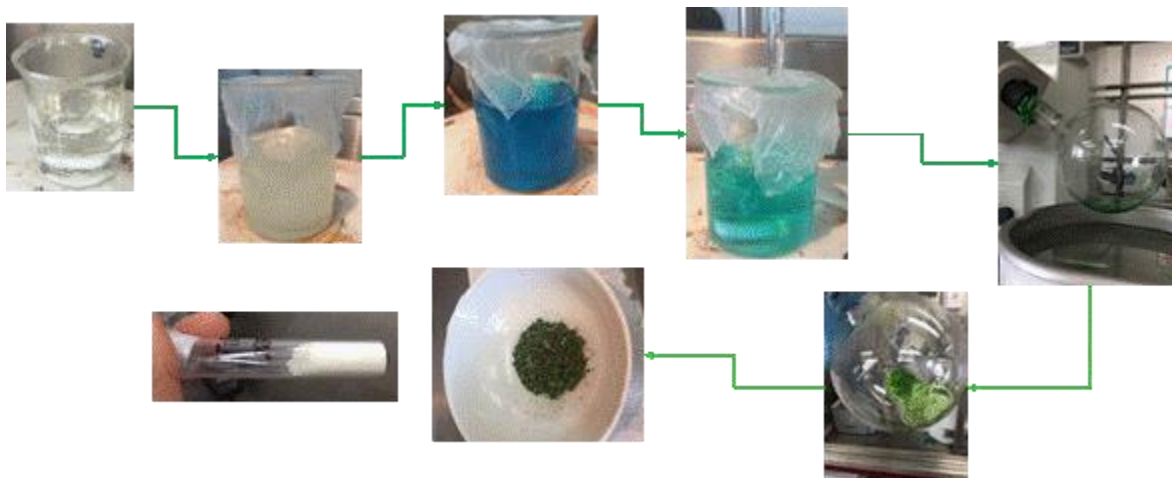


Figura 8. Proceso de síntesis de los catalizadores  $\text{TiO}_2$  y  $\text{Cu-TiO}_2$  en polvo

Posteriormente, el gel se retiró del rotavapor, se secó y se calcinó en una mufla marca Thermo con las siguientes condiciones: velocidad de calentamiento de  $1\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  hasta  $300^\circ\text{C}$  por 1h, se continuó con una velocidad de calentamiento de  $1\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  hasta  $400^\circ\text{C}$  durante 3 horas, posteriormente se inició el enfriamiento a temperatura ambiente, empleando la misma velocidad que en el calentamiento.

El catalizador en polvo con Cu ( $\text{Cu-TiO}_2$ ) se preparó con la metodología descrita para la preparación del  $\text{TiO}_2$  en polvo, incluyendo el paso de adición del precursor de Cu previamente a la adición del ácido nítrico, para ello se añadió nitrato de cobre II trihidratado con concentración molar de  $1.96 \times 10^{-3}$ , para obtener una concentración en peso del 4% de cobre (4%  $\text{Cu-TiO}_2$ ), a la solución que contiene el precursor del metal Ti, el alcohol y el surfactante.

### 3.1.2 Preparación de películas de $\text{Cu-TiO}_2$ sobre capilar de cuarzo

Los métodos usuales de fijación de películas en un sustrato son el dip-coating, spin-coating y sus variantes. En el proceso de dip-coating se sumerge el sustrato en el sol, se mantiene sumergido durante un tiempo, y en seguida se extrae a velocidad controlada. El espesor en estas películas llega a ser variable, incluso mayor en la región extraída del baño al final. La incorporación de

agentes surfactantes permite mayor uniformidad.

El proceso dip-coating se ha seguido en este proyecto de la siguiente manera: se lavó el capilar con agua destilada y se enjuagó con agua desionizada, enseguida se sometió a un secado en estufa a 100 °C por 120 minutos. Se preparó la solución empleada para depositar el catalizador en el capilar como se indicó en el punto anterior “Preparación de TiO<sub>2</sub> y Cu-TiO<sub>2</sub> en polvo”, la solución se colocó solamente 5 horas en el rotavapor, en lugar de las 15 horas. Transcurridas las 5 horas, el sol se colocó en un tubo de vidrio lo suficientemente largo para cubrir el capilar de cuarzo y así permitir el contacto uniforme entre el sol y el capilar. Se dejó durante 4 días, invirtiendo el capilar cada día, con el objetivo de obtener una impregnación uniforme (Figura 9). Finalmente, el capilar se retiró del tubo y se colocó en la mufla empleando las mismas condiciones de calcinación para la preparación de los polvos.



Figura 9. Preparación de las películas en el capilar de cuarzo.

### 3.1.3 Caracterización de catalizadores TiO<sub>2</sub> y Cu-TiO<sub>2</sub>

Una vez preparados los catalizadores en polvo y en película se consideró inicialmente realizar su caracterización con el propósito de estudiar tanto la morfología y estructura cristalina, así como sus propiedades ópticas; sin embargo, por las condiciones de contingencia sanitaria iniciadas en marzo del 2020, el tiempo para realizar estas caracterizaciones fue insuficiente. La caracterización de los polvos sintetizados se realizaría, según aplicara, mediante: Microscopía electrónica de barrido (MEB) y de fuerza atómica (AFM), caracterización óptica mediante espectroscopia UV-Vis de reflectancia difusa, DRX, análisis textural (BET), absorción atómica (AA), TEM y XPS.

Todas estas técnicas están disponibles en el CCIQS UAEM-UNAM. Para determinar la morfología del depósito en los capilares, es decir, para determinar si el depósito consiste en películas o aglomerados, se emplearía SEM y AFM. Con esta última técnica también se podría determinar el espesor de la película. Las fases cristalinas obtenidas se determinarían mediante Raman, ya que se esperaba obtener películas delgadas. Para la caracterización óptica se contemplaba realizar espectroscopia UV-Vis de reflectancia difusa para determinar no solamente el ancho de banda sino el coeficiente de extinción del sólido obtenido. El análisis de fisisorción de nitrógeno se realizaría para cuantificar el área específica. El contenido de cobre en los catalizadores se reporta a continuación.

#### 3.1.3.1 Contenido de Cu en los catalizadores

Se determinó el contenido de cobre en el catalizador Cu-TiO<sub>2</sub> en polvo, que se preparó con una concentración teórica de 4% en peso de Cu, empleando la técnica de espectroscopia de emisión atómica de plasma acoplado por inducción (ICP-AES) que se utiliza ampliamente para la cuantificación de especies metálicas en muestras de diversa procedencia.

La técnica se basa en la radiación emitida cuando un átomo o ión excitado por absorción de energía de una fuente caliente, pasa a su estado fundamental. La cantidad de energía que se emite depende de la cantidad de átomos presentes del metal a analizar. Como primer paso se atomiza la muestra, para excitar los átomos se utiliza plasma de argón a 10,000 K y para determinar la concentración, se necesita un nebulizador para conseguir un aerosol de partículas y un atomizador que mediante el calentamiento (plasma o llama) produce átomos o iones independientes.

Se usó un equipo marca Varian Liberty RL sequential ICP-AES de análisis multielemental. Previo al análisis, las muestras sólidas fueron sometidas a un tratamiento de digestión ácida con ácido nítrico concentrado (5mL) y ácido clorhídrico concentrado (5mL) para conseguir la disolución de los metales.

Para determinar la concentración de los metales, fue necesario obtener previamente las curvas de

calibración correspondientes a cada metal en el intervalo de concentración adecuado. Para cada metal se realizaron cinco puntos de calibración. Las disoluciones estándar se prepararon a partir de disoluciones patrón certificadas para análisis de emisión atómica de 1000 mg/L en medio ácido nítrico.

### **3.2 Configuración del sistema de absorción y reacción de CO<sub>2</sub>**

El sistema que se utilizó para realizar la absorción de CO<sub>2</sub> en el foto-reactor capilar se configuró de acuerdo con lo reportado en la solicitud de registro de patente MX/Aa/2017/003883 y se describe a continuación (ver Figura 10).

En la parte superior del reactor capilar se instaló una conexión en forma de “T” para alimentar simultáneamente la fase líquida y la gaseosa. En una de las salidas de la “T” se colocó el capilar de cuarzo de 3 mm de diámetro interno y 300 mm de longitud, sumergido en la descarga del reactor que consiste en un matraz de bola de 3 bocas de 100 mL, la temperatura se monitoreó dentro del matraz y se controló con un baño térmico, para ello se empleó una parrilla de agitación con calefacción marca Heidolph Instruments modelo Hei-TEC.

La fase gaseosa se suministró por una tubería de acero inoxidable desde un tanque contenedor de CO<sub>2</sub>, impulsado por la presión del tanque. El flujo de gas se controló mediante un controlador de flujo másico marca AALBORG modelo GFC17. Para realizar la recirculación de la fase líquida se empleó una bomba peristáltica marca Masterflex modelo 7557-12 con controlador de flujo Masterflex modelo 07557-14; así como manguera de silicón marca Masterflex.



Figura 10. Sistema empleado para la absorción y foto-reducción de CO<sub>2</sub>

### 3.3 Estudio hidrodinámico

El sistema de la Figura 10 se empleó para realizar, en primer lugar, el estudio hidrodinámico, que consistió en obtener la ventana de operación de flujo de ambas fases, con la finalidad de obtener un régimen tipo Taylor. Los experimentos se realizaron empleando dos distintos agentes reductores: agua y una solución 0.5 M de hidróxido de sodio. La velocidad superficial del gas se varió entre 0.01 m/s y 0.53 m/s, mientras que el intervalo de variación de la velocidad superficial para el líquido fue entre 0.01 m/s y 0.26 m/s.

Para llevar a cabo este estudio se realizaron los siguientes pasos: una vez instalado el sistema, se realizó un lavado previo con 60 mL de agua desionizada, haciendo recircular el agua, por medio de la bomba peristáltica, a través de las mangueras, conexiones y el reactor capilar. Se inició el acondicionamiento del baño de temperatura hasta alcanzar la temperatura en estudio, se adicionaron 60 mL de la solución absorbente y se reguló la velocidad ajustando el flujo del líquido en la bomba. Se abrió la válvula de alimentación de CO<sub>2</sub> al reactor y se ajustó la velocidad, utilizando el medidor de flujo. Se modificaron los flujos de gas y líquido, uno a la vez, y se registró el régimen hidrodinámico observado en el reactor capilar.

### 3.3.1 Efecto de la temperatura en la hidrodinámica del sistema

Se realizaron experimentos a temperaturas entre 10 y 25°C para determinar el efecto de esta variable en la hidrodinámica del sistema, como se indica en los pasos de la sección *Estudio hidrodinámico*.

## 3.4 Estudio de absorción de CO<sub>2</sub>

Se elucidó el efecto de tres variables de operación (temperatura, concentración de NaOH y longitud del reactor) en la absorción de CO<sub>2</sub>. Este estudio se realizó con una velocidad superficial de gas de 0.05 m/s y de líquido de 0.08 m/s, velocidades a las cuales se observó un régimen tipo Taylor, en un capilar de diámetro interno de 3 mm. Para determinar el efecto de la temperatura en la cantidad absorbida de CO<sub>2</sub>, se realizaron experimentos a 10, 15, 25, 35 y 40 °C y la concentración de la solución de NaOH fue 0.5 M. El efecto de la concentración de NaOH en la absorción de CO<sub>2</sub> se estableció realizando experimentos con soluciones de diferente concentración inicial (0.25, 0.5 y 0.75 M), la temperatura se mantuvo constante a 25°C. Para el estudio de ambas variables, temperatura y concentración de NaOH, se empleó un capilar de cuarzo de 300 mm de largo. Se realizó un experimento adicional a una temperatura de 25 °C y una solución con una concentración molar de NaOH de 0.5, empleando un capilar de 100 mm con la finalidad de establecer el efecto de esta variable.

En todos los casos, la variable de respuesta fue la cantidad de CO<sub>2</sub> absorbida en las soluciones; la cual, a su vez, se empleó para estimar los coeficientes de transferencia de masa entre las distintas fases.

La cuantificación de CO<sub>2</sub> realizó por medio de un análisis volumétrico con una solución ácida estandarizada. Esta técnica se conoce como método Warder [87]. Este método es de gran utilidad para diferenciar y cuantificar las especies que participan en el proceso de absorción reactiva y de esta forma estudiar el comportamiento de las especies involucradas en el reactor capilar (CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> y HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>). Se emplearon como indicadores el naranja de metilo y la fenolftaleína

(con rangos de viraje de pH de 3.1-4.4 y 8.3-10, respectivamente), la titulación se realizó con una solución de ácido sulfúrico 0.1 M estandarizada con soluciones de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , empleando una bureta de vidrio de 25 mL con graduación de 0.1 mL.

Para el cálculo de los coeficientes de transferencia de masa entre las distintas fases, en el reactor capilar, es importante determinar la cantidad de  $\text{CO}_2$  en la solución.

Inicialmente, se exploró la cuantificación de la cantidad de  $\text{CO}_2$  absorbida en cada una de las muestras líquidas mientras que la concentración de carbono inorgánico total (TIC) en la fase líquida se midió con el analizador de carbono orgánico total (TOC) marca Shimadzu, modelo TOC-LCSN; sin embargo, para medir esta variable de respuesta adicionalmente se investigaron la titulación y el análisis por cromatografía iónica.

### **3.4.1 Determinación del contenido de $\text{CO}_2$**

#### **3.4.1.1 Determinación del contenido de $\text{CO}_2$ con el analizador de carbono orgánico total (TOC)**

Se determinó la factibilidad de cuantificar el  $\text{CO}_2$  como carbono inorgánico total (TIC) con el analizador de carbono orgánico total (TOC) en las muestras líquidas obtenidas en este proyecto.

El equipo lleva a una combustión total a todos los componentes de las muestras que contengan átomos de carbono. Se puede diferenciar la concentración de carbono orgánico total (TOC) e inorgánico total (TIC) debido a que el equipo convierte a  $\text{CO}_2$  las moléculas que contienen carbono por dos diferentes procesos. Para los compuestos orgánicos se realiza la combustión total en el horno de calcinación del equipo a una temperatura de 720 °C. Para los compuestos inorgánicos se realiza una digestión previa en la jeringa con una solución de ácido clorhídrico 0.1M (HCl) y su posterior paso por el horno de calcinación. Una vez realizada la combustión total, se analiza el contenido de  $\text{CO}_2$  con un detector de infrarrojo no dispersivo (NDIR) a la longitud de onda fija en la que absorbe luz la molécula de  $\text{CO}_2$ .

Para realizar las mediciones, previamente, se construyeron las curvas de calibración y se investigaron las condiciones adecuadas para inyectar las muestras en el equipo tanto en soluciones



acuosas como en las soluciones de hidróxido de sodio, sin afectar el desempeño del equipo.

Consecutivamente, se tomaron muestras a diferentes intervalos de tiempo (desde 5 minutos hasta 4 horas) en los experimentos de absorción de CO<sub>2</sub> en agua y en solución de hidróxido de sodio 0.5 M, absorción física y química respectivamente (una vez que se habían establecido los flujos de gas y de líquido para lograr observar un flujo tipo Taylor), con la finalidad de medir la concentración de CO<sub>2</sub> al alcanzar el equilibrio y encontrar el tiempo en el que se alcanza el equilibrio tanto en la absorción física como en la química, el tomar alícuotas permitió construir curvas de absorción de CO<sub>2</sub>, las cuales permiten la determinación de los coeficientes de transferencia de masa en el reactor capilar.

El CO<sub>2</sub> disuelto en medio acuoso se reporta que existe en varias formas o especies que son: CO<sub>2</sub> gas, CO<sub>2</sub> solvatado, ácido carbónico (H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), ion bicarbonato (HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>) y el ion carbonato (CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>), de las cuales varía su concentración dependiendo del pH del electrolito en el que se esté disolviendo. Al realizar la medición en este analizador, las especies de carbono que se reportan se cuantifican como carbono inorgánico total (TIC) sin diferenciar la especie química. En la absorción física, la concentración de carbono inorgánico total, es equivalente a la concentración total de CO<sub>2</sub> en cada uno de los experimentos puesto que solo una pequeña fracción de CO<sub>2</sub> disuelto en agua se convierte en ácido carbónico (0.2-1.0%), el CO<sub>2</sub> restante se conserva como CO<sub>2</sub> molecular solvatado [10]. Por lo tanto, el análisis de la concentración de carbono inorgánico total por medio del analizador TOC-LCSN permite evaluar la cantidad total de CO<sub>2</sub> que es absorbida física o químicamente para determinar la concentración de CO<sub>2</sub> en el equilibrio y el tiempo necesario para alcanzarlo.

#### 3.4.1.2 Determinación del contenido de CO<sub>2</sub> por volumetría

La determinación del contenido de CO<sub>2</sub> en soluciones de NaOH también se puede determinar por medio de un análisis volumétrico con una solución ácida estandarizada, conocido como método Warder [87].

Este método fue explorado en este proyecto con la intención de diferenciar y cuantificar las especies que participan en el proceso de absorción química y de esta forma tener un estudio completo del comportamiento de las especies involucradas ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  y  $\text{HCO}_3^-$ ) en el reactor capilar.

Es un método utilizado en el análisis volumétrico de mezclas alcalinas: hidróxidos/carbonatos o carbonatos/bicarbonatos y se basa en el uso de un indicador para el rango ácido y otro en el rango básico. Para este estudio se emplearon como indicadores el naranja de metilo y la fenolftaleína (con rangos de vire de pH de 3.1-4.4 y 8.3-10 respectivamente), la titulación se realizó con una solución de ácido sulfúrico 0.1M estandarizada con soluciones de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , empleando una bureta de vidrio de 25 ml con graduación de 0.1 mL.

Para una mezcla hidróxido/carbonato, el cambio de color de la fenolftaleína (rosa a incoloro) se produce cuando todo el hidróxido se neutraliza con el ácido, en este punto, la mitad de carbonato se convierte en bicarbonato. Para una mezcla de carbonato/bicarbonato y usando fenolftaleína como indicador, se titula la mitad de carbonato que contiene la muestra. Al adicionar el naranja de metilo, se titulan tanto el bicarbonato producido de la reacción anterior y el bicarbonato inicial.

Para conocer si el contenido de una muestra es de hidróxido, carbonato o bicarbonato, o una mezcla ya sea hidróxido/carbonato, o bien, carbonato/bicarbonato, se han definido los componentes respetando las relaciones de los volúmenes que se utilizan en la titulación para el punto de vire con fenolftaleína y con naranja de metilo, como se muestra en la Tabla 7 [88].

Para iniciar con el método, se exploró la concentración de ácido a usar, los volúmenes óptimos de las alícuotas y los cálculos correspondientes, para asegurar la reproducibilidad de la técnica en los experimentos. De manera similar al análisis con el TOC-LCSN, se tomaron muestras en el transcurso de los experimentos de absorción de  $\text{CO}_2$  en la solución de hidróxido de sodio 0.5 M (desde 5 minutos hasta 4 horas) con la finalidad de medir la concentración de  $\text{CO}_2$  al alcanzar el equilibrio y encontrar el tiempo en el que se alcanza.

Tabla 7. Relación de volúmenes en la determinación de hidróxidos, carbonatos y bicarbonatos y en sus mezclas

Especie de CO <sub>2</sub> en la muestra	Relación de V <sub>f</sub> y V <sub>am</sub> en la titulación de una muestra
OH <sup>-</sup>	V <sub>f</sub> > 0; V <sub>am</sub> = 0
OH <sup>-</sup> , CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	V <sub>f</sub> > V <sub>am</sub>
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	V <sub>f</sub> = V <sub>am</sub>
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	V <sub>f</sub> < V <sub>am</sub>
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	V <sub>f</sub> = 0; V <sub>am</sub> > 0

V<sub>f</sub> = volumen de ácido necesario para el punto final con fenolftaleína;  
 V<sub>am</sub> = volumen de ácido necesario para el punto final con naranja de metilo.

Al realizar las mediciones con esta técnica se pudo determinar la concentración de las especies de carbono que participan en la absorción: concentración de iones OH<sup>-</sup>, carbonato (CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) y bicarbonato (HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>), exclusivamente en la absorción química. La toma de alícuotas permitió construir curvas de absorción, y determinar los coeficientes de transferencia de masa en el reactor capilar por titulación.

### 3.4.1.3 Determinación de la concentración de las especies de CO<sub>2</sub> por medición de pH

En el proceso de absorción química, cuando el CO<sub>2</sub> se disuelve en la solución reacciona con los iones OH<sup>-</sup> generados en el medio para generar HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>. La concentración de carbono inorgánico total en la fase líquida por medio del analizador de carbono orgánico total (TOC-LCSN) permite estimar la cantidad total de CO<sub>2</sub> absorbida y el tiempo que necesita cada experimento para alcanzar el equilibrio, no obstante, el valor de cada una de las concentraciones de las especies de carbono que podrían estar presentes no se puede conocer con esa metodología. Con el método de titulación pudieron estimarse las concentraciones experimentales de los iones OH<sup>-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> y HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, sin embargo, también se exploró otra opción, la medición de pH, puesto que cada una de las especies depende de la concentración de los iones OH<sup>-</sup> en la reacción de adición nucleofílica.

El pH es una medida de acidez o alcalinidad y es una función logarítmica que depende de la concentración de los iones H<sup>+</sup> [10.88]. La concentración de los iones OH<sup>-</sup> y H<sup>+</sup> están relacionadas

por medio de la constante de disociación del agua,  $K_w$ , y por tanto las concentraciones de las especies disociadas del  $\text{CO}_2$  también dependen de las concentraciones de  $\text{OH}^-$  y  $\text{H}^+$ .

Durante la realización de cada experimento se efectuó la medición del pH de la fase líquida con un potenciómetro marca Fisher Scientific modelo AB150 con electrodo de vidrio calibrado con soluciones buffer estándar (fue medido en los mismos intervalos de tiempo que la concentración de carbono inorgánico total).

A partir del pH se calculó el pOH y consecuentemente la concentración de los iones  $\text{OH}^-$ , por medio de las siguientes relaciones fundamentales en química analítica:

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14 \quad (29)$$

$$C_{\text{H}^+} = 10^{-\text{pH}} \quad (30)$$

$$C_{\text{OH}^-} = 10^{-\text{pOH}} \quad (31)$$

En las reacciones de disociación se alcanza un equilibrio, que sigue la ley de acción de masas que establece que, para una reacción química reversible en equilibrio a una temperatura constante, una relación determinada de concentraciones de reactivos y productos tiene un valor constante [88].

Las constantes ácidas en el equilibrio ya han sido determinadas experimentalmente y reportadas a diferentes temperaturas (las constantes de interés se reportan en [10]); al aplicar estos preceptos, se obtuvo:

$$K_{a1} = \frac{(C_{\text{HCO}_3^-})(C_{\text{H}^+})}{C_{\text{CO}_2(\text{ac})}} \quad (32)$$

$$K_{a2} = \frac{(C_{\text{CO}_3^{2-}})(C_{\text{H}^+})}{C_{\text{HCO}_3^-}} \quad (33)$$

Donde:

$K_{a1}$  y  $K_{a2}$  son las constantes ácidas de equilibrio en las reacciones de disociación del  $\text{CO}_2$

Además, dada la dificultad para distinguir entre  $\text{CO}_{2(\text{ac})}$  y ácido carbónico ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ), estas dos se consideran como una especie. Así, contando con las constantes de acidez, se propuso la construcción de los diagramas de distribución de especies muy empleados en sistemas de equilibrio ácido-base, y que nos instruyen en el comportamiento de las especies disociadas en función del pH, en este caso nos fue de ayuda para poder determinar las concentraciones de las especies a partir de la medición del pH. Estos diagramas pueden construirse experimentalmente empleando potenciometría, en este caso se hizo uso de los datos con los que se contaba para poder construir los diagramas.

El planteamiento fue el siguiente: colocando cada concentración de la especie de carbono disociada en función de las constantes de acidez y de las concentraciones de  $\text{H}^+$  y de  $\text{CO}_2$  en solución, se obtienen dos relaciones para la cuantificación de la concentración de  $\text{HCO}_3^-$  y  $\text{CO}_3^{2-}$ . Aunque la concentración de  $\text{CO}_2$  en solución ( $\text{CO}_{2(\text{ac})}$ ) no se puede determinar con las metodologías probadas hasta el momento, se consideró la medición de carbono inorgánico total (TIC) y se determinaron las fracciones molares de cada especie disociada en función de esta medición, las fracciones molares son las que se emplean para la construcción de los diagramas de distribución de especies.

Finalmente, las fracciones molares se dejaron en función de las constantes de acidez de equilibrio y de la concentración de iones  $\text{H}^+$ , la cual se obtiene en la medición del pH.

### **3.4.2 Determinación de los coeficientes de transferencia de masa en la absorción física**

Cuando un gas y un líquido se encuentran en contacto, los componentes de una fase se transfieren a otra para alcanzar el equilibrio. Para la determinación del coeficiente de transferencia de masa en los experimentos con agua desionizada se realizaron algunas consideraciones, entre ellas, se consideró al sistema en estado estacionario, es decir, que la concentración de  $\text{CO}_2$  en la fase líquida no varía durante el tiempo de contacto entre la fase gas de la burbuja y la fase líquida, ya que el  $\text{CO}_2$  se absorbe lentamente en agua, también se consideró que el movimiento volumétrico es muy pequeño para tener influencia en la difusión del gas.

Realizando el balance de flujo molar en el sistema, se llega a la ecuación de continuidad para un componente en una mezcla binaria, que describe la variación de la concentración de un componente con respecto al tiempo para un punto dado en el espacio [89].

$$D_{AB} \left[ \frac{\partial^2 C_A}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C_A}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C_A}{\partial z^2} \right] - U_x \frac{\partial C_A}{\partial x} - U_y \frac{\partial C_A}{\partial y} - U_z \frac{\partial C_A}{\partial z} + r_A = \frac{\partial C_A}{\partial t} \quad (34)$$

Esta ecuación se simplifica de acuerdo a las teorías de absorción de gases: teoría de película y teoría de renovación de superficie [90]. Para la teoría de película, se asume que la transferencia de masa es solo por difusión, en un sistema gas-líquido con dos películas, una para cada fase, además de existir estado estacionario. Para la teoría de renovación de superficie, no existe el estado estacionario.

Para resolver la ecuación se tomaron en cuenta las consideraciones ya mencionadas (teoría de película), y la ecuación se redujo a un solo término, para esta se establecieron condiciones en la frontera:

$$D_{AB} \frac{d^2 C_A}{dx^2} = 0 \quad (35)$$

$$x = 0; C_A = C_A^*$$

$$x = \delta; C_A = C_{Ab}$$

y se relacionó con la primera ley de Fick, obteniendo la siguiente ecuación:

$$A_s N_i = \frac{d}{dt} V_c C_A = A_s k_L^0 (C_e - C_{Ab}) \quad (36)$$

$$k_L^0 = \frac{D_{AB}}{\delta}$$

Donde:

$A_s$  = área de contacto entre las dos fases

$N_i$  = Flujo másico molar

$V_c$  = volumen del microreactor

$C_A$  = variable en estudio, concentración de  $CO_2$

$k_L^0$  = coeficiente de transferencia de masa para la absorción física

$C_e$  = concentración en el equilibrio en la fase líquida

$C_{Ab}$  = concentración de  $CO_2$  en el equilibrio (saturación)

$D_{AB}$  = Difusividad de  $CO_2$  en agua

$\delta$  = espesor de película

Como el volumen del reactor capilar,  $V_c$ , se considera constante, se obtiene:

$$\frac{dC_A}{dt} = k_L^0 a (C_e - C_{Ab}) \quad (37)$$

### 3.4.3 Determinación de los coeficientes de transferencia de masa en la absorción química

Dentro de los fenómenos de transporte ocurridos en el flujo tipo Taylor, la transferencia de masa desde la burbuja a la interfase gas-líquido no toma importancia si la fase gaseosa es  $CO_2$  prácticamente puro, por lo que puede ser analizada mediante los procesos que ocurren sólo dentro de la fase líquida. Si la cantidad de  $CO_2$  en la burbuja es lo suficientemente pequeña y se absorbe instantáneamente en el líquido, se podría considerar que las especies en el tapón y la película (interfase gas-líquido) disminuyen con la misma rapidez. Es decir; de la misma manera en que el  $CO_2$  se difunde hacia el seno del líquido, los iones  $OH^-$  se difunden hacia la zona donde están siendo consumidos. Como el espesor de la película es pequeño comparado con el diámetro del canal y el menisco que se forma en el tapón tiende a ser plano, es posible despreñar las curvaturas y analizar el proceso de difusión en coordenadas rectangulares [89]. Aplicando la ecuación de continuidad en el tapón y la película a cada una de las especies y considerando que solo se mueven en una sola dirección, lo cual se soporta con el número de Reynolds obtenido que indica que el fluido se encuentra en régimen laminar, (dirección perpendicular a la interfase gas líquido), el proceso de absorción con reacción química irreversible se puede describir mediante las siguientes ecuaciones [90-91]:

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = D_A \frac{\partial^2 C_A}{\partial x^2} - k_B C_B C_A \quad (38)$$

$$\frac{\partial C_B}{\partial t} = D_B \frac{\partial^2 C_B}{\partial x^2} - k_B C_B C_A \quad (39)$$

En este caso, A corresponde al CO<sub>2</sub> y B a los iones OH<sup>-</sup> con los que reacciona, este modelo matemático cuenta con un número infinito de soluciones, y es fundamental establecer las condiciones iniciales y de frontera, las cuales fueron las siguientes.

$$\begin{aligned}
 t = 0, \quad x \geq 0, \quad C_A = 0 \quad y \quad C_B = C_{B,0} \\
 x = 0, \quad t > 0, \quad C_A = C_A^i \quad y \quad \frac{\partial C_B}{\partial x} = 0 \\
 x = \infty, \quad t \geq 0, \quad C_A = 0 \quad y \quad C_B = C_{B,0}
 \end{aligned}$$

Se ha propuesto una solución general para este sistema de ecuaciones diferenciales, introduciendo un término denominado factor de mejora ( $\Phi$ ), basado en la relación proporcional entre el coeficiente de transferencia de masa para absorción con reacción química ( $k_L$ ) y para absorción física ( $k_L^0$ ) [92]. La solución del sistema de ecuaciones se presenta en forma adimensional y es función del número de Hatta (Ha), de la relación proporcional entre la concentración inicial de OH<sup>-</sup> y la concentración de CO<sub>2</sub> en la interfase, y de la relación proporcional entre las difusividades de OH<sup>-</sup> y CO<sub>2</sub> en agua [90]. El número de Hatta es un parámetro adimensional que compara la velocidad de reacción en una película líquida con la velocidad de difusión a través de la película, el valor de Hatta es a su vez función de la constante cinética.

$$\Phi = \frac{k_L}{k_L^0} = \Phi \left( Ha, \frac{C_{B,0}}{C_A^i}, \frac{D_B}{D_A} \right) \quad (40)$$

$$Ha = \frac{\sqrt{k_B C_{B,0} D_A}}{k_L^0} \quad (41)$$

Se han propuesto dos casos para analizar el orden de reacción:

*Reacción de pseudo-primer orden*, se da cuando C<sub>B</sub> es demasiado grande en comparación con C<sub>A</sub><sup>i</sup> y su velocidad de difusión a la zona de reacción es muy rápida comparada con la velocidad en la que se consume en la reacción. En este caso, Ha no alcanza valores demasiado altos [91,93].

Entonces:



$$\Phi \approx \frac{1}{2} \sqrt{\pi Ha} \quad (42)$$

*Reacción de segundo orden* (extremadamente rápida), se da cuando  $C_B$  no es tan grande en comparación con  $C_A^i$  y ambas especies se difunden hacia las zonas donde sus concentraciones son menores. El valor  $Ha \gg 1$  y se obtiene,

$$\Phi \approx \sqrt{\frac{D_A}{D_B}} + \frac{m C_{B,0} \sqrt{D_B}}{n C_A^i \sqrt{D_A}} \quad (43)$$

En la que  $m$  moléculas de  $CO_2$  reaccionan con  $n$  iones de  $OH^-$ , y aplica para una reacción de segundo orden extremadamente rápida o cualquiera con valores elevados de  $Ha$ . Por lo tanto, para determinar el coeficiente de transferencia de masa resulta necesario conocer la constante de la velocidad de reacción. En la cinética de reacción entre el dióxido de carbono y los iones hidroxilo en soluciones de electrolitos acuosos. Se ha estudiado y reportado ampliamente que la constante cinética depende, además de la temperatura de operación, también de la fuerza iónica de la solución,  $I$ , así como del tipo de catión presente [23,87,94,95]. Por ello, se han propuesto diversas ecuaciones con la finalidad de estimar el valor de la constante cinética en la absorción química de  $CO_2$  en soluciones de electrolitos acuosos. La ecuación propuesta por Pohorecki [95] se empleó para soluciones de  $KOH$ ,  $NaOH$  y  $LiOH$  que contienen electrolitos neutros (carbonatos, cloruros, bromuros, nitratos y sulfatos).

$$\log_{10}(k_B) = 11.916 - \frac{2382}{T} + 0.221I - 0.016I^2 \quad (44)$$

La fuerza iónica de la solución,  $I$ , se puede calcular a partir de la concentración de cada ión y su valencia  $z$ :

$$I = 0.5 \sum_i C_i z_i^2 \quad (45)$$

Por lo que, para calcular la constante cinética, la determinación de las concentraciones de las especies disociadas ya sea por titulación o con el uso del equipo  $TOC-L_{CSN}$  fue de gran utilidad.

### 3.5 Reducción fotocatalítica de CO<sub>2</sub> en el reactor capilar

Se empleó el sistema descrito en la sección 3.2. La foto-reducción de CO<sub>2</sub> se realizó empleando una solución de hidróxido de sodio 0.5 M, se operó a una velocidad superficial de gas de 0.05 m/s y de líquido de 0.08 m/s, velocidades en las cuales se consiguió un régimen tipo Taylor, para la radiación se empleó una lámpara de luz UV ( $\lambda=254$  nm) marca UVP-Pen Ray Modelo 3SC-9 que se colocó en forma paralela al reactor capilar, a una distancia de 5 mm, como se muestra en la Figura 11. La ejecución experimental se realizó de acuerdo a lo indicado en la sección de anexos.



Figura 11. Reducción fotocatalítica de CO<sub>2</sub> en el reactor capilar

#### 3.5.1 Determinación de ácido fórmico en la fase líquida

Los productos formados en la reacción, en fase líquida, se identificaron y cuantificaron con un cromatógrafo de líquidos de ultra-alta resolución marca Thermo Scientific® modelo Vanquish Flex equipado con un detector de arreglo de diodos y uno de índice de refracción. Las condiciones cromatográficas empleadas se reportan en la sección de anexos.

# **CAPÍTULO 4**

## **RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

## 4. RESULTADOS

### 4.1 Publicaciones

A continuación, se muestran los resultados publicados en un capítulo de libro y en un artículo:

4.1.1. Absorption and reaction of CO<sub>2</sub> in capillaries

4.1.2. Reduction of CO<sub>2</sub> photocatalyzed by Cu-TiO<sub>2</sub>-based catalysts: a review



# Certificate Chapter of Book - Handbook



RENIECYT - LATINDEX - Research Gate - DULCINEA - CLASE - Sudoc - HISPANA - SHERPA  
UNIVERSIA - E-Revistas - Google Scholar - DOI - REDIB - Mendeley - DIALNET - ROAD - ORCID

CDMX, December 2021

**PEÑA, Rosaura**  
ORC ID: 0000-0001-9184-8477, CVU CONACYT ID: 239954  
**HURTADO, Lourdes**  
ORC ID: 0000-0001-9892-9528, CVU CONACYT ID: 368065  
**ROMERO, Rubi**  
ORC ID: 0000-0001-9163-7936, CVU CONACYT ID: 121454  
**NATIVIDAD, Reyna**  
ORC ID: 0000-0001-8978-1066, CVU CONACYT ID: 87755

Universidad Autónoma del Estado de México

## PRESENT:

We are pleased to inform you that your chapter "**Absorption and reaction of CO2 in capillaries**" with keywords "*CO2 absorption, capillary reactor, mass transfer, pH, reactive absorption*". Has been published as the fourth chapter on pages 51-74, in "**CIERMMI Women in Science Engineering and Technology**", *Handbooks T-XV* with ISBN: 978-607-8695-58-4. Handbook edited by ECORFAN-Mexico, S.C. (2021). First edition and DOI: 10.35429/H.2021.6.51.74.

This chapter is classified in:

Area: Engineering and Technology  
Field: Engineering  
Discipline: Chemical Engineering  
Subdiscipline: Chemical Engineering

This research is published in:  
[https://www.ecorfan.org/handbooks/Handbooks\\_Women\\_in\\_Science\\_TXV/Handbooks\\_Women\\_in\\_Science\\_TXV\\_4.pdf](https://www.ecorfan.org/handbooks/Handbooks_Women_in_Science_TXV/Handbooks_Women_in_Science_TXV_4.pdf)

The Handbook is Arbitrated by peer review, is Indexed and deposited in Databases:

RESEARCH GATE (Germany)  
MENDELEY (Bibliographic Reference Manager)  
GOOGLE SCHOLAR (Citation Indexes-Google)  
REDIB (Ibero-American Network of Innovation and Scientific Knowledge-CSIC)

We issue this certificate for the purposes of science, technology and innovation.

Regards.

**PERALTA-CASTRO, Enrique. MsC.  
CIO-ECORFAN-México, S.C.  
CONACYT-RENIECYT: 1702902**

**ECORFAN-México, S.C.**  
143 – 50 Itzopan Street  
La Florida, Ecatepec Municipality  
Mexico State, 55120 Zipcode  
Phone: +52 1 55 6159 2296  
Skype: ecorfan-mexico.s.c.  
E-mail: [contacto@ecorfan.org](mailto:contacto@ecorfan.org)  
Facebook: ECORFAN-México S. C.  
Twitter: @EcorfanC

[www.ecorfan.org](http://www.ecorfan.org)

## Holdings

Mexico	Colombia	Guatemala
Bolivia	Cameroon	Democratic Republic
Spain	El Salvador	of Congo
Ecuador	Taiwan	
Peru	Nicaragua	Paraguay

# Handbook T-XV

## CIERMMI Women in Science Engineering and Technology

MARROQUÍN-DE JESÚS, Ángel  
OLIVARES-RAMÍREZ, Juan Manuel  
CRUZ-RAMÍREZ, Marisela  
CRUZ-CARPIO, Luis Eduardo

*Coordinators*

ECORFAN<sup>®</sup>

## Content

	<b>Page</b>
<b>1 Biogas Production, through low-cost tubular system for energy in the Talmanalco municipality</b> LOZANO-CAMARGO, Maria Luisa†, GALICIA-LUIS, Laura and FIGUEROA-DELGADO, Pablo Jesús	1-19
<b>2 Bifunctional catalysts applied to produce biodiesel from waste cooking oil</b> CERÓN-FERRUSCA, Montserrat, ROMERO-ROMERO, Rubi, NATIVIDAD, Reyna and MARTÍNEZ-VARGAS, Sandra Luz	20-36
<b>3 Biodiesel production as an alternative to reduce the environmental impact of University food courts</b> ALANIS-RAMÍREZ, Claudia Ivett, ÁVILA-CORDOBA, Liliana, ROMERO-ROMERO, Rubi and NATIVIDAD-RANGEL, Reyna	37-50
<b>4 Absorption and reaction of CO<sub>2</sub> in capillaries</b> PEÑA, Rosaura, HURTADO, Lourdes, ROMERO, Rubi and NATIVIDAD, Reyna	51-74
<b>5 Mechanical characterization of the L4 and L5 lumbar vertebrae</b> VILLAGRÁN-VILLEGAS, Luz Yazmin, SIORDIA-VÁSQUEZ, Xóchitl, CUÉLLAR-OROZCO, Maricela and PATIÑO-ORTIZ, Miguel	75-85
<b>6 Applied study of training projects as a learning strategy</b> HERNÁNDEZ-CRUZ, Luz María, MEX-ALVAREZ, Diana Concepción, ORTIZ-CUEVAS, Nancy Georgina and CASTILLO-TÉLLEZ, Margarita	86-98
<b>7 Remediation of soils contaminated by hydrocarbons using a polymeric material (carboxymethylcellulose gel)</b> ANTONIO-CRUZ, Rocio, PURATA-PÉREZ, Nora Alicia, VÁZQUEZ-GONZÁLEZ, María Berzabé and TREJO-VALENCIA, Radamés	99-111
<b>8 A review on electrospinning technologies and their potential use in the Biomedical Industry</b> CUAHUIZO-HUITZIL, Guadalupe, SANTACRUZ-VÁZQUEZ, Claudia and SANTACRUZ-VÁZQUEZ, Verónica	112-124
<b>9 Green infrastructure: An ally to improve urban runoff management in semi-arid areas</b> LIZÁRRAGA-MENDIOLA, Liliana, VÁZQUEZ-RODRÍGUEZ, Gabriela A. and BIGURRA-ALZATI, Carlos Alfredo	125-146
<b>10 Microencapsulation of acachul (<i>Ardisia Compressa</i>) extract by spray drying using diferente polymeric materials as encapsulating agents</b> SANTACRUZ-VÁZQUEZ, Claudia & SANTACRUZ-VÁZQUEZ, Verónica	147-159

#### Chapter 4 Absorption and reaction of CO<sub>2</sub> in capillaries

#### Capítulo 4 Absorción y reacción de CO<sub>2</sub> en capilares

PEÑA, Rosaura<sup>†1</sup>, HURTADO, Lourdes<sup>2</sup>, ROMERO, Rubi<sup>1</sup> and NATIVIDAD, Reyna\*<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Chemical Engineering Lab / Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable UAEM-UNAM, Universidad Autónoma del Estado de México*

<sup>2</sup>*Unidad Académica Profesional Acolman, Universidad Autónoma del Estado de México*

ID 1<sup>st</sup> Author: *Rosaura, Peña* / ORC ID: 0000-0001-9184-8477, CVU CONACYT ID: 239954

ID 1<sup>st</sup> Co-author: *Lourdes, Hurtado* / ORC ID: 0000-0001-9892-9528, CVU CONACYT ID: 368065

ID 2<sup>nd</sup> Co-author: *Rubi, Romero* / ORC ID: 0000-0001-9163-7936, CVU CONACYT ID: 121454

ID 3<sup>rd</sup> Co-author: *Reyna, Natividad* / ORC ID: 0000-0001-8978-1066, CVU CONACYT ID: 87755

DOI: 10.35429/H.2021.6.51.74

R. Peña, L. Hurtado, R. Romero, and R. Natividad

\*[rnatividadr@usemex.mx](mailto:rnatividadr@usemex.mx)

A. Marroquín, J. Olivares, M. Ramírez and L. Cruz (Coord) Engineering and Technology. Handbooks-©ECORFAN-México, Querétaro, 2021.



### Abstract

The process of carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) reduction to value-added chemicals is being extensively studied worldwide. The main purpose is to decrease emissions to the environment that are associated with global warming, as well as the creation of renewable and sustainable energy sources. In the aforementioned process, the absorption of CO<sub>2</sub> is of paramount importance as well as the reactor where the CO<sub>2</sub> conversion takes place. In this context, the objective of this chapter is to present and analyze the results of the CO<sub>2</sub> absorption in alkaline solutions in capillary reactors. A hydrodynamic study is included in order to establish the operational window of liquid and gas velocities in order to achieve the Taylor flow regime. All experiments were conducted in a capillary reactor ( $d_c = 3$  mm). The studied variables were temperature, NaOH concentration (0-0.75 M) and capillary length (300 and 100 mm). It was found that the volumetric mass transfer coefficient of the absorption of CO<sub>2</sub> in water increases when the temperature decreases, while the CO<sub>2</sub> absorption in NaOH solutions increases directly with temperature. By means of the Ha number, it was concluded that the mass transfer controlled the absorption process when using alkaline solutions.

### CO<sub>2</sub> absorption, capillary reactor, mass transfer, pH, reactive absorption

#### Resumen

El proceso de reducción de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) a productos químicos de valor agregado se está estudiando ampliamente a nivel mundial. La finalidad principal es disminuir emisiones al medio ambiente, las cuales se asocian al calentamiento global, así como la creación de fuentes de energías renovables y sustentables. En el proceso antes mencionado, la absorción de CO<sub>2</sub> es de suma importancia, así como el reactor donde se realiza la conversión del CO<sub>2</sub>. En este contexto, el objetivo de este capítulo es presentar los resultados de la absorción de CO<sub>2</sub> en soluciones alcalinas llevada a cabo en un reactor capilar. Se incluye un estudio hidrodinámico para establecer la ventana de operación de velocidades de líquido y gas para obtener el régimen tipo Taylor. Todos los experimentos se realizaron en un reactor capilar ( $d_c = 3$  mm). Las variables estudiadas fueron temperatura, concentración de NaOH (0-0.75M) y la longitud del capilar (300 y 100 mm). Se encontró que el valor del coeficiente de transferencia de masa si la absorción de CO<sub>2</sub> se realiza en agua incrementa cuando la temperatura disminuye mientras que la absorción en soluciones de NaOH incrementa directamente con la temperatura. Mediante el número de Hatta (Ha) se concluye que la transferencia de masa controla el proceso de absorción cuando se emplean soluciones alcalinas.

### Absorción de CO<sub>2</sub>, reactor capilar, transferencia de masa, pH, absorción reactiva

#### 1. Introduction

Currently, the conservation of terrestrial ecosystems has attracted the attention of the scientific community due to the fact that damage to these ecosystems because of global warming has been observed. In this context, various research groups have focused on proposing strategies aimed at reducing pollutants in the environment. Global warming is caused by the greenhouse effect, a natural mechanism in which the Earth's atmosphere heats up, and it occurs thanks to the presence of certain gases, including carbon dioxide and other gases present in the air -such as water vapor (H<sub>2</sub>O), methane (CH<sub>4</sub>), nitrogen oxides (NO, N<sub>2</sub>O, NO<sub>2</sub>) and ozone (O<sub>3</sub>), which are known as greenhouse gases. These gases can absorb solar radiation favoring the increase in temperature in the atmosphere. One of the most important is carbon dioxide since its concentration in the atmosphere is constantly increasing. The exponential increase in anthropogenic activities such as agriculture, industry, indiscriminate felling of trees, destruction of vegetation, the burning of fossil fuels along with the intensive destruction of ecosystems, have caused carbon dioxide emissions to the atmosphere to be greater than the amount required to carry out photosynthesis or the amount of gas that dissolves in ocean waters.

In addition to this, the development of alternative energy sources to replace fossil fuels has focused mainly on the development of clean energy sources, without carbon emissions, such as turbines powered by water and wind and solar energy; however, the drawback with renewable energy sources is the intermittent nature of the energy produced (Mebrahtu et al., 2019).

While the development of alternative sources of energy is in process and in progress, there is also an urgent need to find a solution to mitigate, store or convert the CO<sub>2</sub> produced or emitted to the environment, in order to contribute to CO<sub>2</sub> atmospheric level remains constant or even decreases. Even though this greenhouse gas has several applications, the amount used is minimal. Some of the compounds produced from CO<sub>2</sub> are: urea (for nitrogen fertilizers and plastics), salicylic acid (a pharmaceutical ingredient), polycarbonates (for plastics), ethylene, propylene, carbonates (Centi & Perathoner, 2009). It is also used as a refrigerant, carbonating agent, supercritical solvent, inert medium, pressurizing and neutralizing agent (Ganesh, 2016).

In general, two strategic routes have been proposed to avoid an increase in the concentration of CO<sub>2</sub> in the atmosphere: 1) mitigation and 2) capture and use of CO<sub>2</sub>. Regarding the first route, it seeks to minimize CO<sub>2</sub> emissions that come from large facilities such as the cement, metal, bioethanol, oil and petrochemical refining industries, from power plants for the production of electricity, from medium sources such as industrial and commercial buildings and from small sources such as transportation; through different approaches, including the establishment of environmental regulations and the limitation of vehicular traffic. However, these actions are insufficient, because they require improvements in energy efficiency and a shift from fossil fuels to less carbon-intensive energy sources.

The second strategy, capture and use (CCU) to generate value-added chemicals, is particularly interesting as it can alleviate dependence on fossil fuels for energy, while promoting new technical sinks in the cycle biogeochemistry of carbon. In recent years, the use of CO<sub>2</sub> to produce value-added fuels and chemicals has become very important and challenging, mainly because the molecule is chemically stable due to its carbon-oxygen bonds (with a bond enthalpy of C=O +805 kJ/mol) and therefore its conversion to carbon-based fuels requires a large amount of energy to break the bond.

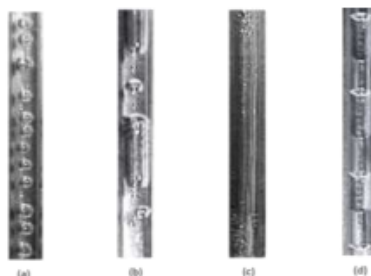
The transformation of CO<sub>2</sub> to chemicals of commercial interest (short chain) such as carbon monoxide (CO), methanol (CH<sub>3</sub>OH), formaldehyde (HCHO) and acetic acid (CH<sub>3</sub>COOH) and even formic acid (HCOOH) and the formation of fuels such as ethanol (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH), methane (CH<sub>4</sub>) or hydrogen (H<sub>2</sub>), can be carried out by different processes, including biological reduction, electrochemical reduction, photo-catalytic reduction, thermo-catalysis, among others (Ola & Maroto-Valer, 2015). Recent research results also indicate that CO<sub>2</sub> can be used to produce methanol, using it instead of carbon monoxide in the synthesis gas mixture (mixture of carbon monoxide and hydrogen CO + H<sub>2</sub>) (Yang *et al.*, 2017).

The generation of fuels from CO<sub>2</sub> through the photo-reduction process seems to be the most economical and ecological approach for sustainable development because an economic reducing agent such as water can be used, solar energy is available in abundance, there is no generation of toxic products or waste, and little or no carbon emission (Shehzad, Tahir, Johari, & Murugesan, 2018). In this sense, Lourdes Hurtado, Natividad, & García, 2016 demonstrated that the use of capillary reactors, instead of the typical stirred tank reactors, lead to a different distribution of products when the photo-reduction of CO<sub>2</sub> is carried out. Therefore, it is important to study the absorption of this gas in this type of reactors.

Capillary reactors are tubes with internal diameters of 1 to 4 mm. They are distinguished from microreactors because the internal diameter of these latter is less than 1 mm. The option of using a capillary reactor in multiphase reaction processes is supported by the statement that the mass transfer between the phases is intensified, mainly due to the reduction of the contact length between the phases and because it also has the advantage of being able to immobilize the catalyst onto the reactor wall (Natividad *et al.*, 2004).

In the capillary reactor ( $d_i < 4$  mm), the flow regime is dictated by the flow rates and the properties of the liquid and gas, as well as the diameter of the capillary. The existence of four main flow regimes in a vertical capillary is well known and they are: bubble type, Taylor type (plug), aerated and annular flow (Figure 4.1).

**Figure 4.1** Main flow regimes in a capillary a) bubble, b) aerated c) annular, d) Taylor (plug)



Source: Natividad, PhD thesis, 2004

The Taylor (or plug) flow consists of gas bubbles with a length greater than the diameter of the capillary that move along the tube separated between them by the elongated parts of the liquid. Due to their size, the bubbles leave only a thin film of liquid between the bubble and the wall. One characteristic that makes Taylor flow unique is the micro-mixing pattern found in the liquid segments, this pattern enhances mixing within the liquid phase and eliminates any possible radial concentration gradients. This determines the high efficiency of mass transfer in a capillary reactor (Heiszwolf, Kreutzer, Eijnden, Kapteijn, & Moulijn, 2001; Natividad *et al.*, 2004).

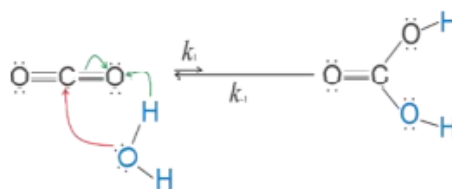
In this context, this chapter aims to present the results of the hydrodynamic study of a capillary reactor ( $d_c = 3$  mm) in order to establish the operating window in which the Taylor flow is obtained. Under this operating regime, results of carbon dioxide absorption ( $\text{CO}_2$ ) in aqueous solutions of sodium hydroxide (NaOH) (reactive absorption) are presented. The mass transfer coefficients and the species involved in the reactive absorption process were also calculated.

It is important to mention that reactive absorption has two main advantages: 1) the absorbed solute reduces the partial pressure at equilibrium, improving the driving force between the gas and the interface, 2) the mass transfer coefficient in the liquid phase increases. The theoretical framework for the absorption of  $\text{CO}_2$  in aqueous solutions is presented below.

### 1.1 $\text{CO}_2$ absorption in aqueous solutions

The absorption of  $\text{CO}_2$  in water (pH less than 8) is considered purely physical absorption, because when equilibrium is reached, only a small fraction (0.2% - 1%) of the dissolved  $\text{CO}_2$  (see Equation 1) is found as carbonic acid:  $\text{H}_2\text{CO}_3(\text{ac})$  (Ganesh, 2016), a product of the reaction between molecules (Equation 2). In other words, the equilibrium position prefers carbon dioxide and water ( $k_{-1} \gg k_1$ ) (Holum, 1990; Palmer & Van Eldik, 1983) as it is shown in Figure 4.2, and therefore the  $\text{CO}_2$  in the solution remains as molecularly solvated or freely hydrated (Cotton, 1999).

**Figure 4.2**  $\text{CO}_2(\text{ac}) + \text{H}_2\text{CO}_3(\text{ac})$  balance



Source: Salgado, Bachelor thesis, 2020

Equilibrium is reached when carbonic acid, which is a weak acid, dissociates twice due to its two protons attached to its oxygen atoms. In the first dissociation (Equation 3) a proton ( $H^+$ ) and a bicarbonate ion ( $HCO_3^-$ ) are released, in the second dissociation (Equation 4) the carbonate ion ( $CO_3^{2-}$ ) is generated and the second  $H^+$  proton is released. If the conjugated bases are not found with another species with a positive charge different from the protons, carbonic acid is formed again. Therefore, it can be asserted that, if the absorption medium is only water, the only species found in solution is dissolved  $CO_2$ , for practical purposes  $H_2CO_3^*$ , without omitting the small amount of carbonic acid formed (Equation 2) (Ganesh, 2016).



During the reactive absorption of  $CO_2$ , the dissolution is carried out in solutions at a pH higher than 8, which is reached when alkaline solutions are used. The presence of cations ( $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ) and anions ( $OH^-$ ) in aqueous solution causes that the equilibrium in the reaction  $H_2CO_3^*$  is not reached until the reactions between the dissolved ions and the resulting ions of the dissociation reactions of  $H_2CO_3^*$  take place (Savage, Astarita, & Joshi, 1980; Shim, Lee, Lee, & Kwak, 2016; Skoog, 2014).



The absorption of  $CO_2$  in alkaline aqueous solutions involves fairly rapid homogeneous reactions (Skoog, 2014). The global reactions are presented in Equations 8 and 9,



## 2. Methodology

### 2.1 Set up of the $CO_2$ absorption and reaction system

The system used to absorb  $CO_2$  in the capillary reactor was set up according to that described in the patent application MX/Aa/2017/003883 and is described below (see Figure 4.3). At the top of the capillary reactor, a "T" shaped connection was installed to simultaneously feed the liquid and gas phases. In one of the "T" outlets, the quartz capillary with an internal diameter of 3 mm and a length of 300 mm was placed and this was submerged in a 100 mL 3 neck ball flask, the temperature was monitored inside the flask and it was controlled with a thermal bath.

The gas phase was supplied through a stainless-steel pipe and the gas flow was controlled by an AALBORG mass flow controller (model GFC17). A Masterflex peristaltic pump (model 7557-12) with a Masterflex flow controller (model 07557-14) was used to recirculate the liquid phase.

**Figure 4.3** Experimental set-up for the absorption of CO<sub>2</sub> (Original image)



Source: "Obtained by the author"

## 2.2 Hydrodynamic study

The experiment set-up depicted in Figure 4.3 was used to carry out a hydrodynamic study, which consisted in obtaining the velocity operating window for both phases, in order to develop a Taylor flow regime. The experiments were carried out using two different reducing agents: water and a 0.5 M solution of sodium hydroxide. The surface velocity of CO<sub>2</sub> was varied between 0.01 m/s and 0.53 m/s, while the interval of variation of the surface velocity for the liquid phase was set between 0.01 m/s and 0.26 m/s.

Next steps were followed to carry out this study: after the installation of the system, a previous washing was carried out using 60 mL of deionized water and recirculating it through the pipes, connections and the capillary reactor through the peristaltic pump. The temperature was kept constant at each assessed value by using a thermal bath, 60 mL of either water or NaOH solution were added and the flow rate was regulated by adjusting the liquid flow rate in the pump. The reactor CO<sub>2</sub> supply valve was opened, and the speed was adjusted using the mass flow meter. The gas and liquid flow rates were independently changed, and the hydrodynamic regime observed in the capillary reactor was recorded.

### 2.2.1 Effect of temperature on the hydrodynamics of the system

The experiments were performed at 10 and 25 °C, to determine the effect of this variable on the hydrodynamics of the system, as the section 2.2 indicates, by modifying the temperature under study.

## 2.3 CO<sub>2</sub> absorption

The effect of three operational variables (temperature, NaOH concentration and reactor length) on CO<sub>2</sub> absorption has been elucidated. This study was carried out with a superficial gas velocity of 0.05 m/s and liquid of 0.08 m/s, these velocities showed a Taylor-type regime, in a capillary with an internal diameter of 3 mm. To determine the effect of temperature on the amount of absorbed CO<sub>2</sub>, experiments were carried out at 10, 15, 25, 35 and 40 °C, the concentration of the NaOH solution was 0.5 M. The effect of NaOH concentration on the CO<sub>2</sub> absorption was established by performing experiments with solutions of different initial concentration (0.25, 0.5 and 0.75 M), in this case the temperature was kept constant at 25 °C.

For the study of both variables, temperature and NaOH concentration, a 300 mm length quartz capillary was used. An additional experiment was carried out at a temperature of 25 °C and a solution with a molar concentration of NaOH of 0.5M, using a 100 mm capillary in order to establish the effect of the length of the capillary reactor. In all cases, the response variable was the amount of CO<sub>2</sub> absorbed in the solutions, which, in turn, was used to estimate the mass transfer coefficients between the different phases.

CO<sub>2</sub> quantification was carried out by means of a volumetric analysis with a standardized acid solution. This technique is known as the Warder method (Grzelka, Sobieszuk, Pohorecki, & Cygan, 2011). This method is very useful to differentiate and quantify the species that participate in the reactive absorption process and in this way to study the behavior of the species involved in the capillary reactor (CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> and HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>). Methyl orange and phenolphthalein were used as indicators (with pH ranges of 3.1-4.4 and 8.3 -10, respectively), the titration was carried out with a 0.1M sulfuric acid solution standardized with Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> solutions.

### 3. Results

#### 3.1 Hydrodynamic study in the capillary reactor

The study of the hydrodynamics of the system was limited to establish the surface velocity of the fluids to obtain the operating window in which each of the possible flow regimes illustrated in Figure 4.1 (annular, bubble, aerated or Taylor flow) is obtained. The Taylor or plug type flow is presented in Figure 4.4.

**Figure 4.4** Taylor flow in a capillary reactor ( $d_c=3\text{ mm}$ ) (Original image)



Source: "Obtained by the author"

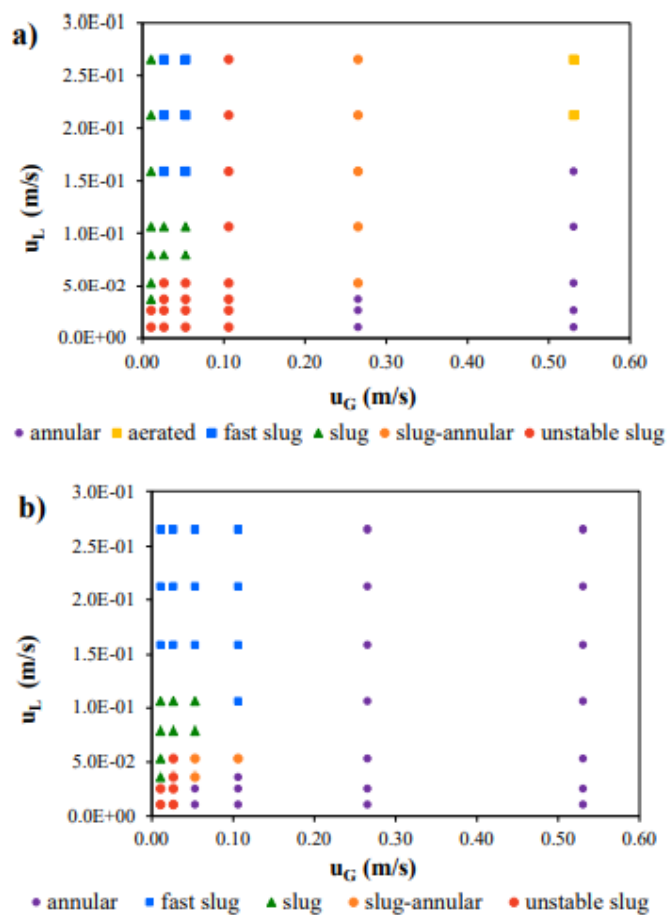
The flow of the gas phase and the liquid phase was gradually varied, keeping one of the two flows constant. Its conversion to surface velocity allowed establishing a map of hydrodynamic regimes for a capillary with an internal diameter of 3 mm and a length of 300 mm, handling a liquid temperature of 10 and 25 °C. In the study, several two-phase flow patterns were observed; the resulting flow patterns are shown in Graphic 4.1.

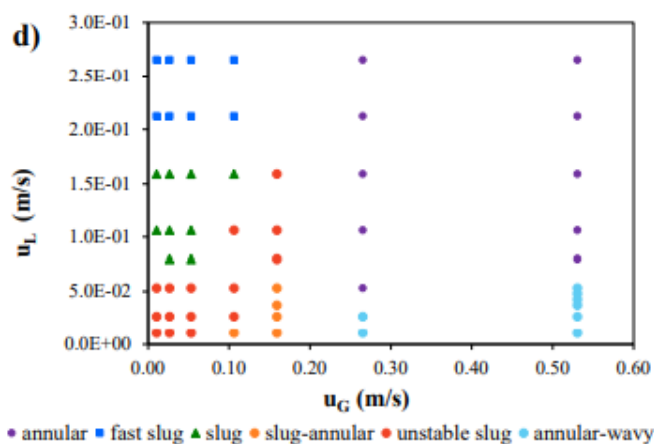
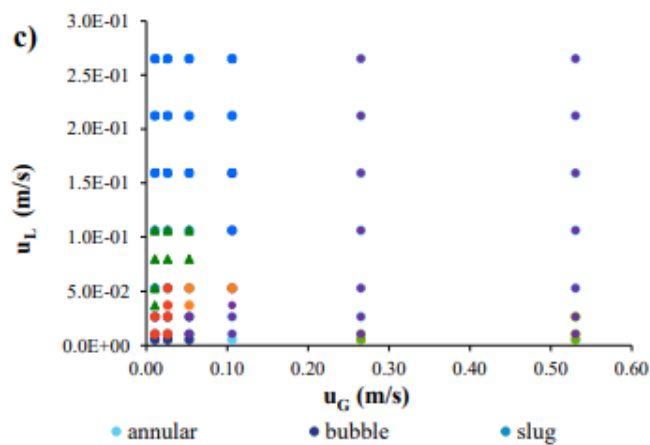
In general, for all conditions, at a relatively low gas velocity ( $u_G$ ) a Taylor flow was noticed, which is described by an alternating arrangement of liquid plugs and elongated bubbles with a length greater than the diameter of the capillary and separated from the wall of the capillary tube by a very thin film of liquid. The occurrence of periodic instabilities led to a phenomenon that periodically broke the elongated bubble and created an unstable slug zone (Graphic 4.1a and 4.1b).

This effect occurs with an increase in  $u_G$ , which led to a greater amplitude of the velocity of recirculation of gas bubbles, but on the contrary, increasing liquid velocity ( $u_L$ ) led to a rapid flow of liquid creating a fast plug zone (Graphic 4.1a and 4.1b). The annular flow was the only regime observed in all the conditions studied (Graphic 4.1a, 4.1b, 4.1c and 4.1c) at a relatively higher  $u_G$ , for this type of flow the liquid phase does not collide with the gas phase and instead has a continuous flow. A gas core surrounded by a liquid film or even with periodic interfacial waves were observed (annular-wavy). These interfacial waves become less dominant at higher gas concentrations but less liquid flow, becoming an aerated type (Graphic 4.1c).

Moreover, in Graphic 1, we can observe that operating at low temperature (10 °C) and low gas velocity (0.01 m/s), there is a larger operating window to obtain the plug type flow than operating at 25 °C. This behavior is observed when using both water and 0.5M NaOH. This hydrodynamic regime is the one of greatest interest in this work, for which an operating window for both phases was determined and Table 4.1 summarizes the operating conditions to operate in a Taylor-type regime.

**Graphic 4.1** Flow regimes map in the 300 mm length and 3 mm internal diameter quartz capillary, using a) water at 10 °C, b) water at 25 °C, c) NaOH 0.5M at 10 °C and d ) 0.5M NaOH at 25 °C





Source: "Elaborated by the author"

**Table 4.1** Gas and liquid surface velocity operating window in the 300 mm length, 3 mm internal diameter capillary

Temperature, °C	Liquid phase	Operation window, m/s
10/25	Water	$1 \times 10^{-2} < u_G < 5 \times 10^{-2}$ , $7.9 \times 10^{-2} < u_L < 1.1 \times 10^{-1}$
10	NaOH 0.5M	$1 \times 10^{-2} < u_G < 1 \times 10^{-1}$ , $5.3 \times 10^{-2} < u_L < 2.6 \times 10^{-1}$
25	NaOH 0.5M	$1 \times 10^{-2} < u_G < 1 \times 10^{-1}$ , $7.9 \times 10^{-2} < u_L < 1.6 \times 10^{-1}$

Source: "Elaborated by the author"



The established operational windows are very similar to those reported by Hurtado Alva, 2016; Hurtado, Solís-Casados, Escobar-Alarcón, Romero, & Natividad, 2016. In these studies the same type of capillaries was used and the established operating window was  $1 \times 10^{-2} < u_G < 7 \times 10^{-2}$  y  $4 \times 10^{-2} < u_L < 5 \times 10^{-1}$  m/s.

### 3.1.1 Effect of temperature on the hydrodynamics in the capillary reactor

According to Graphic 4.1, the temperature has a significant influence on the development of the type of regime in the capillaries. Using a temperature of 10 °C, there is a wider operating window to obtain the Taylor-type flow in both fluids (Graphic 4.1a and 4.1c) than operating at 25 °C (Graphic 4.1b and 4.1d) (values reported in Table 4.1) This is due to the fact that the formation of the Taylor-type regime is dominated by the forces of surface tension and viscosity, and therefore by temperature, since both physicochemical properties are dependent on it, as well as on the nature of the chemical solution. The lower the temperature, the higher the viscosity of the liquid and the greater the resistance of the liquid to flow in the capillary wall. The values of the different dimensionless numbers that affect the process are presented in Table 4.2.

**Table 4.2** Reynolds, Schmidt and capillary numbers in the system CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O

Temperature, °C	Re <sub>L</sub>	Re <sub>G</sub>	Sc <sub>L</sub>	Ca
10	182.4	21.3	1031.9	0.00139
25	267.1	19.5	455.9	0.00097
35	329.6	18.7	288.9	0.00081

Source: "Elaborated by the author"

The Reynolds numbers of liquid and gas indicate that both flows are under a laminar regime, that is, in a direction perpendicular to the gas-liquid interface, which confirms the consideration that the species only move in one direction, when applying the equation of continuity in the cap and the film. Finally, the capillary number validates that the surface tension forces have a greater contribution to the Taylor-type flow pattern than the viscous forces, which indicates that as the capillary number increases, the liquid film formed between the capillary wall and the bubble increases in thickness.

### 3.2 CO<sub>2</sub> absorption in the capillary reactor

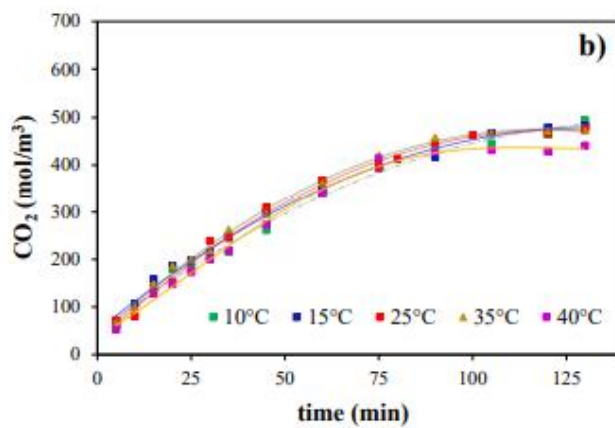
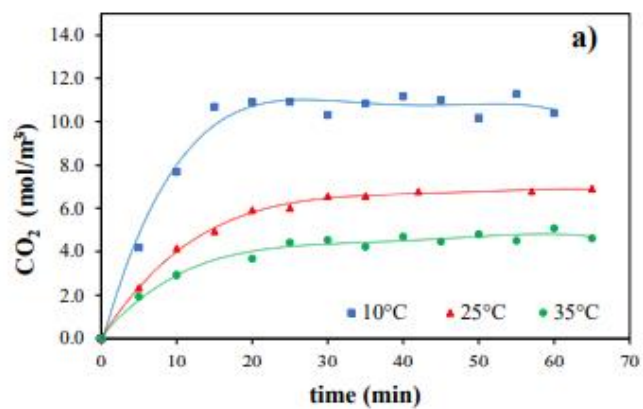
#### 3.2.1 Effect of the temperature on the CO<sub>2</sub> chemical absorption

According to the absorption profile shown in Graphic 4.2, in the absorption process with reaction, the modification of the operation temperature does not present any effect, since, for the five temperatures, the absorption behavior of CO<sub>2</sub> in 0.5M NaOH is similar in terms of saturation concentration and time to reach equilibrium. The equilibrium concentration was approximately 470 mol/m<sup>3</sup> and the time to reach equilibrium was approximately 2 hours.

The explanation for this phenomenon lies in the fact that temperature affects both the rate of diffusion of gases in a liquid and the rate constant of reaction but in opposite ways. As the temperature increases, the collision of the gas molecules increases, decreasing their diffusion speed in the liquid phase and also increases the number of molecules with an energy equal to or greater than the activation energy, thereby increasing the number of effective collisions, increasing the reaction rate constant. For this reason, there is a compensation between reaction kinetics and mass transfer, and therefore there is no difference in chemical absorption profiles when changing temperature.

At the same time, it should be noted that the quantity of CO<sub>2</sub> at equilibrium increased indisputably in the process with chemical reaction (NaOH as reducing agent) with respect to the physical absorption process, in a ratio of 40:1 compared to the maximum absorption achieved at 10 °C in the physical process. Definitely, the use of 0.5M NaOH in chemical absorption shows better results than the use of water in physical absorption.

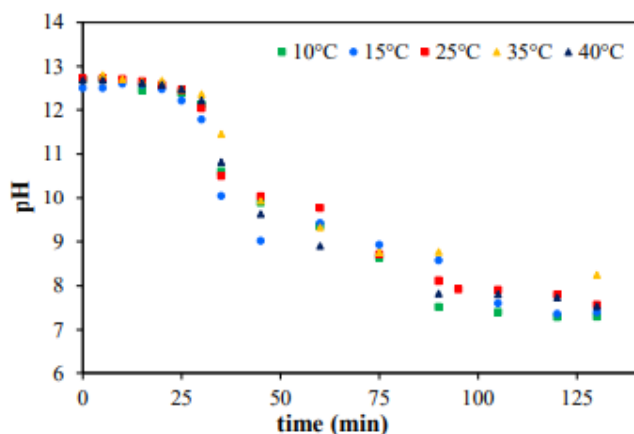
**Graphic 4.2** Comparison of the CO<sub>2</sub> absorption profile in a) water and b) in 0.5M NaOH, using a quartz capillary (300 mm length and 3 mm internal diameter)



Source: "Elaborated by the author"

The pH of the liquid phase was measured during the absorption process. The profile obtained is shown in Graphic 4.3.

**Graphic 4.3** Evolution of pH during CO<sub>2</sub> absorption in 0.5 M NaOH using a 3 x 300mm quartz capillary



Source: "Elaborated by the author"

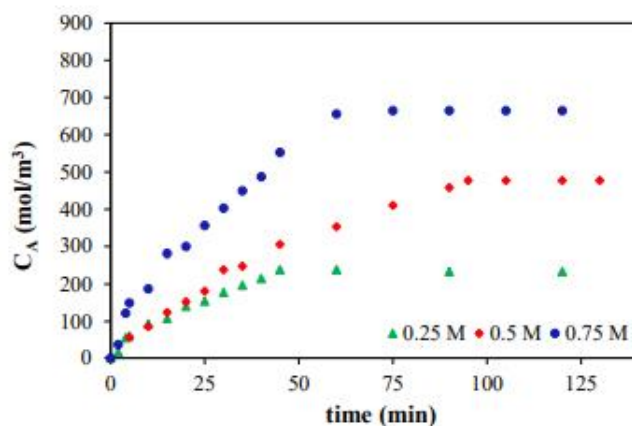
In Graphic 4.3, it can be observed that the pH follows the same trend in all cases. During the first two hours the pH decreases until it stabilizes at a pH around 7.5, regardless of the temperature tested. From the species distribution diagrams found in the literature (Ganesh, 2016), it can be inferred that the main chemical specie at the steady state is the bicarbonate ion. It can also be observed that at minute 35 a sudden drop in pH begins and it starts to stabilize at minute 65. After one hour and a half, a greater stability is observed in the curve, which is an indicative of the equilibrium condition.

This behavior coincides with the absorption profiles shown in Graphic 4.2b, so carrying out the pH monitoring to establish the time in which the steady state is achieved in the process is essential in addition to establish the concentration of species that participate in the reaction.

On the other hand, the abrupt drop in pH is a suggestion that the concentration of OH<sup>-</sup> ions is rapidly reduced. Since the OH<sup>-</sup> ions initially available in the medium are in excess, the reaction with CO<sub>2</sub> is fast during the first minutes causing the reduction of the OH<sup>-</sup> ions and the formation of the carbonate ions (CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>). Once the available OH<sup>-</sup> are consumed, the formation of bicarbonate ions begins at around a pH of 10.0. This trend is in concordance with the species distribution diagram reported by Ganesh, 2016.

### 3.2.2 Effect of NaOH concentration on the CO<sub>2</sub> absorption

Since the chemical absorption of CO<sub>2</sub> is influenced by the presence of the amount of OH<sup>-</sup> ions available, experiments were carried out modifying the concentration of NaOH. Three concentrations were tested: 0.25M, 0.5M and 0.75M and the results obtained are shown in Graphic 4.4.

**Graphic 4.4** CO<sub>2</sub> absorption profile in NaOH 0.25M, 0.5M and 0.75M

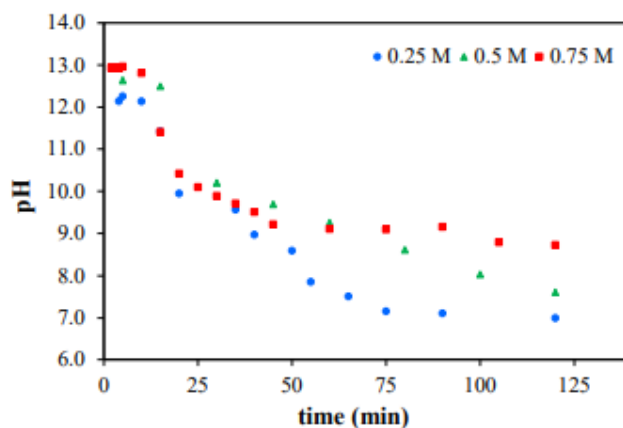
Source: "Elaborated by the author"

The greater availability of OH<sup>-</sup> ions with a NaOH concentration of 0.75M, contributes to extend the stage where the chemical reaction of CO<sub>2</sub> with the OH<sup>-</sup> ions takes place (initial slope of the curve) and a concentration of saturation greater than when using a NaOH concentration of 0.5M is also reached. A CO<sub>2</sub> concentration equal to 665 mol/m<sup>3</sup> was achieved, representing a greater amount of reactant available for its transformation to organic chemical species. It is also inferred that once the steady state is accomplished, in any of the cases, the only phenomenon is the mass transfer because there are not more OH<sup>-</sup> ions to react with and this favors the formation of bicarbonate ions (via Equation 9) with the carbonate ions that were formed in Equation 8.

The pH profile of the solution during two hours of the experiment with different concentrations of NaOH is shown in Graphic 4.5. There is variation in the pH measured at the end of the experiment and this is related to the species that have been formed in the chemical absorption at the steady state. As indicated in section 3.4, the bicarbonate formed either by the dissociation of carbonic acid or by reaction with the hydroxyl ion (Equation 3 and Equation 6) is quickly consumed once it is formed, to generate carbonates until the ions OH<sup>-</sup> are completely consumed (Equation 7); then bicarbonates are produced (Equation 9) until reaching the steady state.

Therefore, a final pH of 8.7, 7.6 and 7.0 was obtained in the solutions from higher to lower concentration of NaOH, respectively, and this value keeps a direct relationship with the bicarbonate ions concentration at the end of the process.

**Graphic 4.5** Effect of NaOH concentration on the pH temporary profile during CO<sub>2</sub> absorption

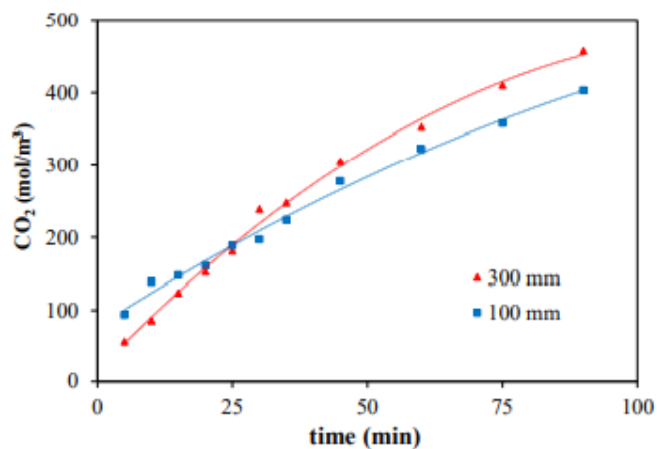


Source: "Elaborated by the author"

### 3.2.3 Effect of the length of the capillary reactor on the absorption of CO<sub>2</sub>

Another important factor to study was the length of the capillary reactor (quartz capillary), assuming that modifying the residence time of the reactants within the capillary would have an effect on the absorbed amount of CO<sub>2</sub>. An experiment was carried out using a 100 mm capillary instead of 300 mm, keeping the internal diameter of 3mm, the results are shown in Graphic 4.6.

**Graphic 4.6** Effect of the capillary length on CO<sub>2</sub> absorption in NaOH 0.5 M at 25°C



Source: "Elaborated by the author"

The concentration of saturation in the capillary of 100 mm reached 403 mol/m<sup>3</sup>, in 90 minutes, which implies a decrease of 14% for the concentration obtained with the capillary of 300 mm, in the same period. This difference is considered as significant since the determined error is 0.47%. This result suggests that the residence time of the reactants is an important variable influencing the amount of CO<sub>2</sub> absorbed.

### 3.3 Determination of mass transfer coefficients

#### Physical absorption

For the determination of the mass transfer coefficient in the absorption with water, some considerations were made. Performing the molar flow balance in the system, we arrive at the continuity equation for a component in a binary mixture (Equation 10), which describes the variation of the concentration of a component with respect to time for a given point in space (Fogler, 2008),

$$D_{AB} \left[ \frac{\partial^2 C_A}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C_A}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C_A}{\partial z^2} \right] - U_x \frac{\partial C_A}{\partial x} - U_y \frac{\partial C_A}{\partial y} - U_z \frac{\partial C_A}{\partial z} + r_A = \frac{\partial C_A}{\partial t} \quad (10)$$

This equation has been simplified, according to film theory, by assuming that the mass transfer occurs only in one direction by diffusion, in a gas-liquid system with two films, one for each phase, and stationary state; that is, the concentration of CO<sub>2</sub> in the liquid phase does not vary during the contact time between the gas phase of the bubble and the liquid phase, since the CO<sub>2</sub> is absorbed relatively slowly in water. The volumetric movement is too small to influence the diffusion of gases has also been considered (Beltrán, 2003). The equation has been reduced to a single term (Equation 11), with the boundary conditions indicated below,

$$D_{AB} \frac{d^2 C_A}{dx^2} = 0 \quad (11)$$

$$x = 0; C_A = C_A^*$$

$$x = \delta; C_A = C_{Ab}$$

and it was related to Fick's first law, obtaining the following equation:

$$A_s N_i = \frac{d}{dt} V_c C_A = A_s k_L^0 (C_e - C_{Ab}) \quad (12)$$

$$k_L^0 = \frac{D_{AB}}{\delta} \quad (13)$$

Where:

A<sub>s</sub> = Contact area between phases

N<sub>i</sub> = Molar flux

V<sub>c</sub> = Microreactor volume (capillary)

C<sub>A</sub> = CO<sub>2</sub> concentration (variable)

k<sub>L</sub><sup>0</sup> = Mass transfer coefficient for physical absorption (in water)

C<sub>e</sub> = Equilibrium concentration in liquid phase

C<sub>Ab</sub> = CO<sub>2</sub> concentration at equilibrium (saturation)

D<sub>AB</sub> = Diffusion coefficient of CO<sub>2</sub> – water system

δ = film thickness

Since the volume of the capillary reactor, V<sub>c</sub>, is considered constant, the Equation 14 is obtained,

$$\frac{dC_A}{dt} = k_L^0 a (C_e - C_{Ab}) \quad (14)$$

#### Chemical absorption

In the Taylor-type regime, the mass transfer from the bubble to the gas-liquid interface can be neglected if the gas phase is pure CO<sub>2</sub>, so the contribution is due only to the processes that occur within the liquid phase.

Furthermore, it is considered that the speed with which CO<sub>2</sub> diffuses into the liquid is the same which OH<sup>-</sup> ions diffuse to the area where they are consumed. Applying the continuity equation to both CO<sub>2</sub> (species A) and OH<sup>-</sup> ions (species B) and considering that they move in the x direction, the chemical absorption of CO<sub>2</sub> is described with Equations 15 and 16 (Nijsing, 1959; Beltrán, 2004)

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = \mathcal{D}_A \frac{\partial^2 C_A}{\partial x^2} - k_B C_B C_A \quad (15)$$

$$\frac{\partial C_B}{\partial t} = \mathcal{D}_B \frac{\partial^2 C_B}{\partial x^2} - k_B C_B C_A \quad (16)$$

This system of differential equations has an infinite number of solutions, the initial and boundary conditions were established,

$$t = 0, x \geq 0, C_A = 0, C_B = C_{B,0}$$

$$x = 0, t > 0, C_A = C_A^i, \frac{\partial C_B}{\partial x} = 0$$

$$x = \infty, t \geq 0, C_A = 0, C_B = C_{B,0}$$

A general solution makes use of the term improvement factor ( $\Phi$ ), which is based on the relationship between the mass transfer coefficient for chemical absorption ( $k_L$ ) and that of physical absorption ( $k_L^0$ ) (Perry, Green, & Maloney, 1992). The solution is a function of the Hatta number (Ha), the relationship between the initial OH<sup>-</sup> concentration and the CO<sub>2</sub> concentration at the interface, and the relationship between the diffusivities of OH<sup>-</sup> and CO<sub>2</sub> ions in water. Hatta is a dimensionless number that relates the rate of reaction in a liquid film to the rate of diffusion through the film (Beltrán, 2003) and is calculated as follows,

$$Ha = \frac{\sqrt{k_B C_{B,0} \mathcal{D}_{AB}}}{k_L^0} \quad (17)$$

On the other hand, it is necessary to know the reaction rate constant to determine the mass transfer coefficient. Regarding the order of reaction, two cases have been proposed, among several:

- Pseudo-first order reaction, when  $C_B$  is too large compared to  $C_A^i$  and its diffusion rate to the reaction zone is very fast compared to the rate at which it is consumed in the reaction.
- Second order reaction (extremely fast), when  $C_B$  is not so large compared to  $C_A^i$  and both species diffuse towards areas where their concentrations are lower.

With regard to reaction kinetics, it has been widely reported that the kinetic constant depends on the reaction temperature, the ionic strength of the solution, and the nature of the cation (Danckwerts & Kennedy, 1958; Harish Ganapathy, Al-hajri, & Ohadi, 2013; Grzelka *et al.*, 2011; Pohorecki & Moniuk, 1988). Therefore, the equation proposed by Pohorecki & Moniuk, 1988 (Equation 18) was used to estimate the value of the kinetic constant in the chemical absorption of CO<sub>2</sub> in aqueous electrolyte solutions, in this equation, the kinetic constant depends on the temperature (T) and the ionic strength (I),

$$\log_{10}(k_B) = 11.916 - \frac{2382}{T} + 0.221I - 0.016I^2 \quad (18)$$

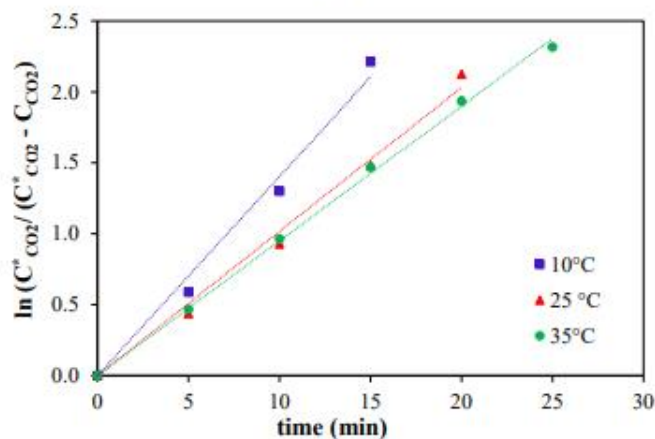
The ionic strength is calculated with the molar concentration of the ions ( $C_i$ ) present and their respective valence ( $z_i$ ), characteristic of each ion, as indicates Equation 19.

$$I = 0.5 \sum_i C_i z_i^2 \quad (19)$$

In this study, during physical absorption ( $k_L^0$ ), Equation 14 was used to estimate the mass transfer coefficient, using the slope of the straight line of the absorption profiles when using water as absorbent (data from Graphic 4.2a). Graphic 4.7 shows the trend lines for each temperature and Table 4.3 shows the results of the volumetric mass transfer coefficient for each temperature as well as the coefficients of determination ( $R^2$ ) for each trend line.

It is worth commenting that when carrying out the experiments, the concentration of initial CO<sub>2</sub> in the liquid solution (blank) was disregarded from each value, so the initial conditions are  $t = 0$ ,  $C_A = 0$ , the coefficient of determination in Table 4.3 tells the data fit well to the lineal model and is higher when temperature increases (with  $p < 0.05$ ) for the three temperatures.

**Graphic 4.7** Graph for the calculation of the volumetric mass transfer coefficient in the CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O system



Source: "Elaborated by the author"

**Table 4.3** Determination coefficient and slope of the linear equations plotted in Graphic 7

Temperature, °C	Time to reach equilibrium, minutes	Slope = $k_L \cdot a$ , s <sup>-1</sup>	Determination coefficient, R <sup>2</sup>	p-value
10	15	0.00234	0.987	<0.005
25	20	0.00169	0.992	<0.0002
35	25	0.00158	0.998	<0.0002

Source: "Elaborated by the author"

In Table 4.3, it can be seen that the value of the volumetric mass transfer coefficient ( $k_L a$ ) increases when the temperature decreases, and this behavior is in concordance with the fact that the solubility of CO<sub>2</sub> increases when the temperature decreases (Henry's Law). Empirical correlations reported in the literature were used to compare the volumetric mass transfer coefficients with those determined in this study during the absorption of CO<sub>2</sub> in water. Table 4.4 presents a comparison of the results. It can be seen that the experimental data obtained fit very well with the correlation of H. Ganapathy, Shooshtari, Dessiatoun, Ohadi, & Alshehhi, 2015. It is important to specify that in all the cases, in the literature reported in Table 4, the flow channels had a smaller diameter than that used in this study by at least one order of magnitude, also the length.

**Table 4.4** Determination of mass transfer coefficients using correlations reported in the literature

Temperature, °C	$k_L a$ , experimental	Yue, 2007	Kuhn and Jensen, 2012	Yan, 2015	Ganapathy, 2015
10	0.00234	0.14378	0.000145	0.044193	0.00227
25	0.00169	0.20725	0.000128	0.019798	0.00111
35	0.00158	0.25464	0.000123	0.012934	0.00075

Source: "Elaborated by the author"



The results of the reaction rate constant and the mass transfer coefficient when performing chemical absorption are shown in Table 4.5. The Hatta number relates the rate of reaction in a liquid film to the rate of diffusion through the film and indicates whether or not the reaction occurs faster than the mass transfer, identifying the controlling step of the absorption process.

**Table 4.5** Kinetic and mass transfer coefficients obtained in the chemical absorption process of CO<sub>2</sub> in 0.5M NaOH

Temperature	10°C	25°C	35°C
Ha	47.0	72.7	127.1
$k_B$ (m <sup>3</sup> /mol s)	0.0372	0.0551	0.0716
$k_L \times 10^3$ (m/s)	3.381	2.831	2.296
$k_L^* \times 10^6$ (m/s)	1.657	1.272	9.939
$k_L/k_L^*$	20	22	23

Source: "Elaborated by the author"

The Ha values shown in Table 4.5, indicate that the chemical reaction is much faster than diffusion, and therefore, the absorption process is controlled by mass transfer. The behavior observed in the CO<sub>2</sub> absorption profiles obtained by modifying the NaOH concentration in the solution (Graphic 4.4) is consistent with the previous statement: on the initial slope of the absorption profile curve, the OH<sup>-</sup> ions are found in excess and all absorbed CO<sub>2</sub> reacts immediately, in contrast, later the concentration of OH<sup>-</sup> ions decreases and this chemical species is no longer available to react with the CO<sub>2</sub> molecules at the interface.

As for the kinetic constant,  $k_B$ , it is observed that it increases proportionally with temperature, since the increase in temperature affects the activation energy of the molecules. The value of the mass transfer coefficient,  $k_L$ , decreases with increasing temperature and this behavior is consistent with that reported in the literature. These results confirm that there is a compensation between the chemical reaction and the mass transfer in the process of chemical absorption of CO<sub>2</sub> in the 0.5 M NaOH solution when carried out at different temperatures. As the temperature increases, the OH<sup>-</sup> ions and CO<sub>2</sub> in the reaction are activated more quickly, however, the increase in temperature represents a lower availability of OH<sup>-</sup> ions due to the low solubility and molecular diffusion.

In this way, there is a compensation in both phenomena (while one grows the other decreases due to the effect of temperature) obtaining similar absorption profiles (Graphic 4.2). Another important point to conclude besides that the use of a NaOH solution improves the absorption process of CO<sub>2</sub> in water, is the relationship between the mass transfer coefficient with chemical absorption and that of physical absorption, which is approximately 20 times higher.

From the results of Table 4.6, when modifying the concentration of NaOH in the solution, no significant effect is observed in the reaction rate constant ( $k_B$ ), since the kinetic constants for the three concentrations are similar. This indicates that the rate at which the OH<sup>-</sup> ions is consumed is similar, regardless of whether there is a greater quantity of them as their concentration increases. However, there is a very slight increase in the mass transfer constant ( $k_L$ ) when the concentration of the ions increases, which indicates that having more ions leads to a better mass transfer.

**Table 4.6** Kinetic and mass transfer coefficients obtained at 25 °C in the process of chemical absorption of CO<sub>2</sub> in NaOH solutions with concentrations of 0.25, 0.5 and 0.75M

NaOH concentration	0.25M	0.5M	0.75M
Ha	40.5	72.7	103.1
$k_B$ (m <sup>3</sup> /mol s)	0.0537	0.0551	0.0573
$k_L \times 10^3$ (m/s)	2.466	2.83	2.924
$k_L^* \times 10^6$ (m/s)	1.272	1.272	1.272
$k_L/k_L^*$	19	22	23

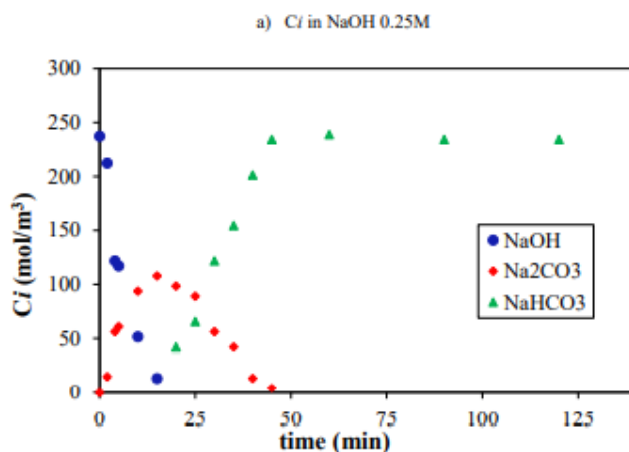
Source: "Elaborated by the author"

### 3.4 Variation of involved species

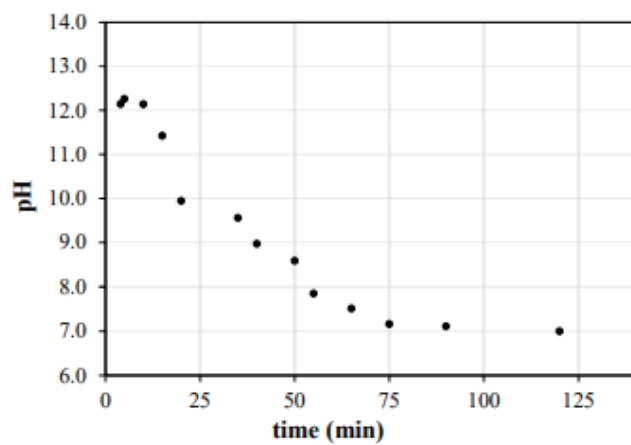
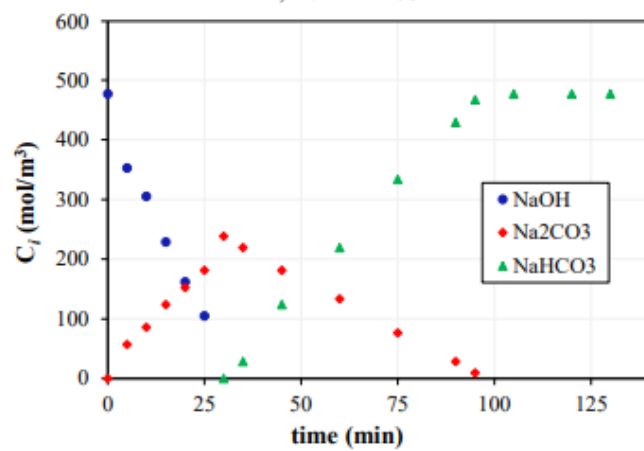
During the absorption process with chemical reaction, in addition to the  $\text{CO}_2$  dissolved in the liquid phase, other ions are also present, such as bicarbonate and carbonate ( $\text{HCO}_3^-$  and  $\text{CO}_3^{2-}$ ). Graphic 4.8 shows the evolution of the concentration of the species involved in the process over time for NaOH concentrations 0.25, 0.5 and 0.75M at 25 °C as well as the evolution of pH. In Graphic 4.8, we can see that, when consuming NaOH, due to the reaction with  $\text{CO}_2$ , carbonate ions begin to be generated until reaching a maximum concentration. The experimental relationship between the concentration of hydroxide and carbonate is 2:1 as shown in Graphic 4.8 a, c and d, which coincides with the stoichiometry of the reaction (Equation 8), obtaining molar yields of almost 100%. Once the hydroxyl ion has been used up, the formed carbonate begins to react with  $\text{CO}_2$  to produce the bicarbonate ion, which is the final product of the general reaction (Equation 9). Once the carbonate is depleted in reactive absorption to produce bicarbonate, then the physical absorption of  $\text{CO}_2$  begins. This, considering that the absorption of  $\text{CO}_2$  implies, on the one hand, the reaction rate and, on the other, the diffusion of the  $\text{OH}^-$  ions; consequently, only the mass transfer prevails once the concentration of  $\text{OH}^-$  ions is minimum.

In Graphic 4.8b, d and e, it is identified that the predominance of the reaction to form bicarbonate (Equation 6) occurs when the pH is greater than 10 in the hydroxide/carbonate mixture, due to the instantaneous reaction to form carbonate (Equation 7). The carbonate is formed instantly once a bicarbonate ion is generated; thus, the generation of bicarbonate is appreciated until the production of carbonate ends due to the depletion of the  $\text{OH}^-$  ions, most of the carbonate/bicarbonate mixtures occur between a pH from 8-10.5. Likewise, it can be observed that the pH tends to stabilize when all the carbonate has reacted and has become bicarbonate (pH approximately 8). This indicates that the final solution is a saturated solution where is no longer possible to continue chemically absorbing  $\text{CO}_2$  given the carbonic acid/bicarbonate balance in physical absorption (Equation 3). Recapitulating, the bicarbonate ion generated by the dissociation of carbonic acid and also by the presence of the hydroxyl ion (Equation 3 and Equation 6) is consumed immediately once it is formed, as they are quite fast reactions, for the generation of carbonate until all are exhausted. The  $\text{OH}^-$  ions (Equation 7), from that moment on, bicarbonates will be produced (Equation 6), until equilibrium is reached. The time in which the  $\text{OH}^-$  is depleted depends on its concentration: the higher the concentration, the longer the period of time during which the reaction between  $\text{CO}_2$  and  $\text{OH}^-$  occurs. Finally, it only remains to point out the importance of constant monitoring of pH in this type of process, since from the slopes in its temporal profile, the beginning and end of each of the reactions in which  $\text{CO}_2$  participates in solutions can be inferred until it reaches equilibrium.

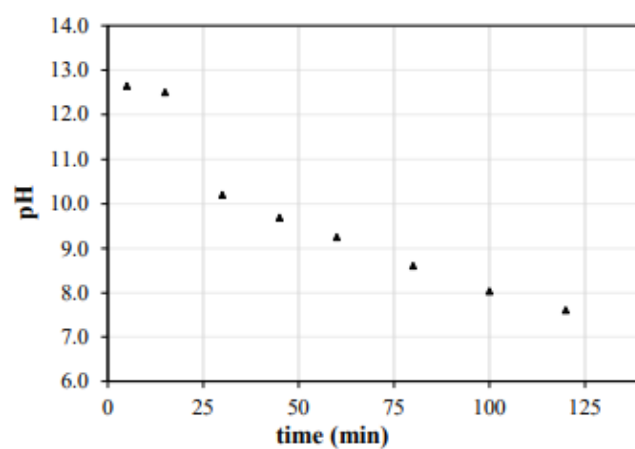
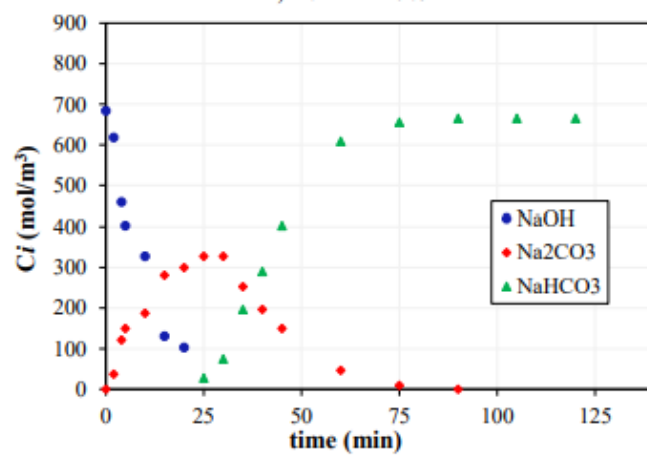
**Graphic 4.8** Chemical Species Concentration and pH temporary profiles in the  $\text{CO}_2$  absorption process at 25 °C

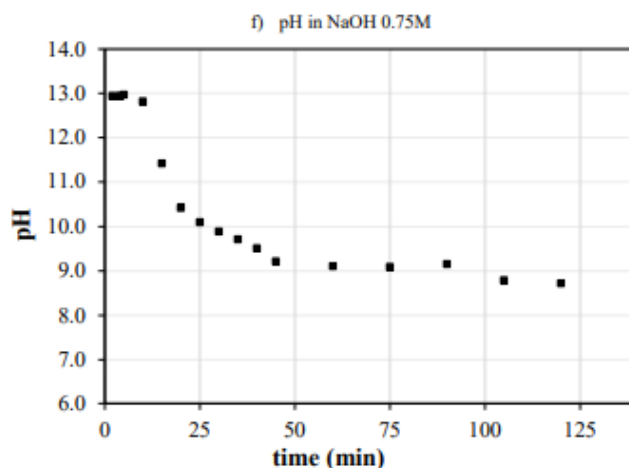


b) pH in NaOH 0.25M

c)  $C_i$  in NaOH 0.5M

d) pH in NaOH 0.5M

e)  $C_i$  in NaOH 0.75M



Source: "Elaborated by the author"

#### 4. Acknowledgments

Rosaura Peña thanks the National Council of Science and Technology (CONACyT) for the financial support through scholarship No. 239954 to conduct doctoral studies. Authors also thank CONACyT for the project No. 269093 and Universidad Autónoma del Estado de México for project 6235/2020CIB. Authors also would like to thank Citlalit Martínez Soto for technical support.

#### 5. Conclusions

- The operating window of the gas and liquid surface velocity to obtain the Taylor-type regime, at 10 °C in a capillary with 3mm internal diameter is  $1 \times 10^{-2} < u_G < 5 \times 10^{-2}$  and  $7.9 \times 10^{-2} < u_L < 1.1 \times 10^{-1}$  m/s, using water and 0.5M NaOH, respectively.
- The operating window of the gas and liquid surface velocity to obtain the Taylor-type regime, at 25 °C in a capillary with 3mm internal diameter is  $1 \times 10^{-2} < u_G < 5 \times 10^{-2}$  and  $8 \times 10^{-2} < u_L < 1.6 \times 10^{-1}$  m/s, using water and 0.5M NaOH, respectively.
- There is a greater absorption of CO<sub>2</sub> using alkaline solutions than using only water.
- The value of the volumetric mass transfer coefficient in the absorption of CO<sub>2</sub> with water, increases with decreasing temperature
- The mass transfer coefficient in the absorption of CO<sub>2</sub> with NaOH in solution increases directly with temperature.
- The combined method of titration and pH measurement allows monitoring the behavior of the different ionic species that can be generated during the absorption of CO<sub>2</sub> in alkaline solutions.

#### 6. References

- Beltrán, F. J. (2003). *Ozone reaction kinetics for water and wastewater systems*. Lewis Publishers.
- Centi, G., & Perathoner, S. (2009). Opportunities and prospects in the chemical recycling of carbon dioxide to fuels. *Catalysis Today*, 148(3–4), 191–205. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2009.07.075>

- Cotton, F. A. et al. (1999). *Advanced inorganic chemistry* (6a ed.). Wiley.
- Danckwerts, P. V., & Kennedy, A. M. (1958). The kinetics of absorption of carbon dioxide into neutral and alkaline solutions. *Chemical Engineering Science*, *8*(3–4), 201–215. [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(58\)85027-7](https://doi.org/10.1016/0009-2509(58)85027-7)
- Fogler, H. S. (2008). *Elementos de ingeniería de las reacciones químicas* (4a ed.). México: PEARSON EDUCACIÓN.
- Ganapathy, H., Shooshtari, A., Dessiatoun, S., Ohadi, M. M., & Alshehhi, M. (2015). Hydrodynamics and mass transfer performance of a microreactor for enhanced gas separation processes. *Chemical Engineering Journal*, *266*, 258–270.
- Ganapathy, Harish, Al-hajri, E., & Ohadi, M. (2013). Mass transfer characteristics of gas – liquid absorption during Taylor flow in mini / microchannel reactors. *Chemical Engineering Science*, *101*, 69–80. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2013.06.005>
- Ganesh, I. (2016). Electrochemical conversion of carbon dioxide into renewable fuel chemicals – The role of nanomaterials and the commercialization. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, *59*, 1269–1297. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.01.026>
- Grzelka, J., Sobieszuk, P., Pohorecki, R., & Cygan, P. (2011). Determination of the interfacial area and mass transfer coefficients in the Taylor gas – liquid flow in a microchannel, *66*, 6048–6056. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2011.08.029>
- Heiszwolf, J. J., Kreutzer, M. T., Eijnden, M. G. Van Den, Kapteijn, F., & Moulijn, J. A. (2001). Gas – liquid mass transfer of aqueous Taylor flow in monoliths, *69*, 51–55.
- Holum, J. R. (1990). *Principios de fisicoquímica, química orgánica y química*. México: Limusa.
- Hurtado Alva, L. (2016). *Reactores capilares para fotosíntesis artificial*. Universidad Autónoma del Estado de México.
- Hurtado, L., Solís-Casados, D., Escobar-Alarcón, L., Romero, R., & Natividad, R. (2016). Multiphase photo-capillary reactors coated with TiO<sub>2</sub> films: Preparation, characterization and photocatalytic performance. *Chemical Engineering Journal*, *304*, 39–47. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.06.003>
- Hurtado, Lourdes, Natividad, R., & García, H. (2016). Photocatalytic activity of Cu<sub>2</sub>O supported on multi layers graphene for CO<sub>2</sub> reduction by water under batch and continuous flow. *Catalysis Communications*, *84*, 30–35.
- Mebrahtu, C., Krebs, F., Abate, S., Perathoner, S., Centi, G., & Palkovits, R. (2019). and Challenges, *178*, 85–103.
- Natividad, R., Kulkarni, R., Nuithitikul, K., Raymahasay, S., Wood, J., & Winterbottom, J. M. (2004). Analysis of the performance of single capillary and multiple capillary (monolith) reactors for the multiphase Pd-catalyzed hydrogenation of 2-butyne-1,4-diol. *Chemical Engineering Science*, *59*(22–23), 5431–5438. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2004.09.011>
- Ola, O., & Maroto-Valer, M. M. (2015). Review of material design and reactor engineering on TiO<sub>2</sub> photocatalysis for CO<sub>2</sub> reduction. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, *24*, 16–42. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2015.06.001>
- Palmer, D. A., & Van Eldik, R. (1983). The chemistry of metal carbonato and carbon dioxide complexes. *American Chemical Society*, *83*, 651–731.
- Perry, R. H., Green, D. W., & Maloney, J. O. (1992). *Manual del ingeniero químico* (6a ed.). McGraw-Hill.

- Pohorecki, R., & Moniuk, W. (1988). Kinetics of reaction between carbon dioxide and ions in aqueous electrolyte solutions. *Chemical Engineering Science*, 43(7), 1677–1684.
- Savage, D. W., Astarita, G., & Joshi, S. (1980). Chemical absorption and desorption of carbon dioxide from hot carbonate solutions. *Chemical Engineering Science*, 35, 1513–1522.
- Shehzad, N., Tahir, M., Johari, K., & Murugesan, T. (2018). A critical review on TiO<sub>2</sub> based photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction system: Strategies to improve efficiency, 26(May), 98–122. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2018.04.026>
- Shim, J.-G., Lee, D. W., Lee, J. H., & Kwak, N.-S. (2016). Experimental study on capture of carbon dioxide and production of sodium bicarbonate from sodium hydroxide. *Environmental Engineering Research*, 21, 297–303.
- Skoog, D. R. (2014). *Fundamentals of analytical chemistry* (9th ed.). CENGAGE Learning.
- Yang, H., Zhang, C., Gao, P., Wang, H., Li, X., Zhong, L., Sun, Y. (2017). A review of the catalytic hydrogenation of carbon dioxide into value-added hydrocarbons. *Catalysis Science and Technology*, 7(20), 4580–4598. <https://doi.org/10.1039/c7cy01403a>

**Reduction of CO<sub>2</sub> photocatalyzed by Cu-TiO<sub>2</sub>-based catalysts: a review****Reducción de CO<sub>2</sub> foto catalizada por catalizadores basados en Cu-TiO<sub>2</sub>: una revisión**

PEÑA, Rosaura†, HURTADO, Lourdes\*\*, ROMERO, Rubi and NATIVIDAD, Reyna\*

\*Universidad Autónoma del Estado de México, Joint Research Center in Sustainable Chemistry UAEM-UNAM, Mexico.

\*\*Universidad Autónoma del Estado de México, Unidad Académica Profesional Acolman, Mexico.

ID 1<sup>st</sup> Author: Rosaura, Peña / ORC ID: 0000-0001-9184-8477, CVU CONACYT ID: 239954ID 1<sup>st</sup> Co-author: Lourdes, Hurtado / ORC ID: 0000-0001-9892-9528, CVU CONACYT ID: 368065ID 2<sup>nd</sup> Co-author: Rubi, Romero / ORC ID: 0000-0001-9163-7936, CVU CONACYT ID: 121454ID 3<sup>rd</sup> Co-author: Reyna, Natividad / ORC ID: 0000-0001-8978-1066, CVU CONACYT ID: 87755

DOI: 10.35429/JCPE.2021.24.8.22.33

Received January 25, 2021; Accepted June 30, 2021

**Abstract**

The continuous combustion of non-renewable fossil fuels and the depletion of the natural resources from which they come and, consequently, the continuous increase of carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) emissions into the atmosphere are intensifying the search for the conversion of carbon dioxide to fuels and value-added chemicals, with the main objective of reducing emissions and creating renewable and sustainable energy sources. In this sense, there is a lot of interest in the photocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> with H<sub>2</sub>O, mainly using solar energy, which is a renewable source with a continuous and easily available light supply. Recent progress in this area has focused on the development of promising photocatalysts, primarily based on TiO<sub>2</sub>. In this context, this article analyzes: (i) the role of CO<sub>2</sub> in the treatment of problems related to energy and global warming, (ii) the fundamental knowledge of the photocatalytic reduction of CO<sub>2</sub>, (iii) the role of the catalysts of copper-doped TiO<sub>2</sub> in the photocatalytic transformation CO<sub>2</sub>; as well as (iv) emerging and crucial opportunities for future research employing Cu-TiO<sub>2</sub> photocatalysts; mentioning the most up-to-date relevant references.

**CO<sub>2</sub>, photocatalytic reduction, Cu-TiO<sub>2</sub>**

**Citation:** PEÑA, Rosaura, HURTADO, Lourdes, ROMERO, Rubi and NATIVIDAD, Reyna. Reduction of CO<sub>2</sub> photocatalyzed by Cu-TiO<sub>2</sub>-based catalysts: a review. Journal of Chemical and Physical Energy. 2021. 8-24:22-33.

**Resumen**

La combustión continua de combustibles fósiles no renovables y el agotamiento de los recursos naturales de los que provienen y, en consecuencia, el aumento continuo de las emisiones de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) a la atmósfera están intensificando la búsqueda de la conversión del dióxido de carbono a combustibles y químicos de valor agregado, el objetivo principal es reducir las emisiones y crear fuentes de energía renovables y sostenibles. Es un tema muy activo en el área de investigación y desarrollo, hay mucho interés en la reducción fotocatalítica de CO<sub>2</sub> con H<sub>2</sub>O, principalmente empleando energía solar, la cual es una fuente renovable con suministro de luz continuo y fácilmente disponible. El progreso reciente en esta área se ha centrado en el desarrollo de fotocatalizadores prometedores, primordialmente basados en TiO<sub>2</sub>. En este contexto, este artículo analiza (i) el papel del CO<sub>2</sub> en el tratamiento de problemas relacionados con la energía y el calentamiento global, (ii) el conocimiento fundamental de la reducción fotocatalítica de CO<sub>2</sub>, (iii) el papel de los catalizadores de TiO<sub>2</sub> dopados con cobre en la transformación fotocatalítica de CO<sub>2</sub>, así como (iv) oportunidades emergentes y cruciales para la investigación futura empleando fotocatalizadores con Cu-TiO<sub>2</sub>, haciendo mención de las referencias relevantes más actualizadas.

**CO<sub>2</sub>, reducción fotocatalítica, Cu-TiO<sub>2</sub>**

\* Correspondence to the Author (Email: rnatividadr@uaemex.mx)

† Researcher contributing as first author



### Introduction

It is well known that global warming has become a serious problem for the ecological balance of planet Earth, since due to this phenomenon, the climate of each of the existing ecosystems has changed; giving rise to major meteorological anomalies such as hurricanes, tornadoes and droughts; as well as the destruction of ecosystems (extinction of species), melting of the polar ice caps, floods, among others. This phenomenon is caused by the greenhouse effect, a natural mechanism by which the planet's atmosphere stores heat from the sun, as well as an excessive deforestation occasioned by population growth that requires greater consumption of food and habitable places (Tan, Lu, Xu, & Luo, 2012). The greenhouse effect is due to the presence of some gases that can absorb a large amount of the energy emitted by solar radiation, known as greenhouse gases (GHG). These gases, such as carbon dioxide (CO<sub>2</sub>), water vapor (H<sub>2</sub>O), methane (CH<sub>4</sub>), ozone (O<sub>3</sub>), nitrogen oxides (NO<sub>x</sub>), chlorofluorocarbons (CFCs) contribute significantly to the global warming of the atmosphere (Ganesh, 2016); the energy in the form of light and radiation coming from the sun, which bounces off the earth's surface and should go out into space, does not return completely because pollutant gases avoid that, and they return part of this energy to the surface, similar to the walls of a greenhouse look like (Ming, De Richter, Liu, & Caillol, 2014). Between these gases, CO<sub>2</sub> and water vapor are found in greater quantity in the atmosphere, that is why they are considered the main cause of this warming (Ambrožová et al., 2018; Singhal, Ali, Vorontsov, Pendem, & Kumar, 2016b; Tasbihi et al., 2019; Vu, Nguyen, Kaliaguine, & Do, 2017). Since 1750, anthropogenic activities have produced an increased in atmospheric carbon dioxide concentrations by 40%, from 280 ppm in 1750 to around 400 ppm in recent years, and it is very likely that this will continue to increase in the forthcoming years since developing countries are still moving forward of industrialization (Singhal et al., 2016b; Tasbihi et al., 2018). It was even predicted that the CO<sub>2</sub> content could reach 750 ppm and the global average temperature could rise between 5.5 and 8.3°C (Shehzad, Tahir, Johari, & Murugesan, 2018).

In this regard, at the international level, various actions in various agreements such as the Kyoto Protocol have been taken, the Copenhagen Agreement and the Cancun Agreements of the United Nations Framework Convention on Climate Change (UNFCCC), the organ of the Organization of the United Nations (UN) responsible for the climate on the planet. All those efforts, taken together, laid the foundation for the 2015 Paris Climate Change Conference, which is officially known as the 21<sup>st</sup> Conference of the Parties (COP21) to engage nations to work together and reduce CO<sub>2</sub> emissions by 50%, also to limit the increase in the global average temperature to less than 2°C, by the year 2050. In order to achieve this objective, the reduction of CO<sub>2</sub> emissions is mandatory. The development of alternative energy sources to replace fossil fuels is mainly focused on the development of cleaner energy sources, without carbon emissions, such as turbines driven by water and wind and solar energy, the problem with these renewable energy sources is the intermittent nature of the energy produced (Mebrahtu et al., 2019). Furthermore, there is an urgent need to find a solution to mitigate, store or convert the CO<sub>2</sub> produced or emitted in order to keep the level of atmospheric CO<sub>2</sub> at least constant (Singhal et al., 2016b). Although there are several applications for this greenhouse gas, the amount used is minimal and does not contribute to decrease the amount of gas present in the atmosphere. Urea, salicylic acid and polycarbonates, ethylene, propylene, carbonates and polycarbonates are some of the compounds currently produced from CO<sub>2</sub> (Centi & Perathoner, 2009), in addition, it is used as a refrigerant in the preservation of food, a carbonating agent in beverages, a supercritical solvent, as inert medium, and a pressurizing and neutralizing agent (Ganesh, 2016).

Between strategic routes proposed to maintain the level of CO<sub>2</sub> emissions are:

- 1) Mitigation of CO<sub>2</sub> emissions,
- 2) Capture and storage of CO<sub>2</sub> (CCU) and,
- 3) CO<sub>2</sub> transformation.

Concerning mitigation of the CO<sub>2</sub> emissions, different actions pursue to minimize them. Among these actions are the establishment of environmental regulations and the limitation of vehicular circulation, amongst others applicable for discharges that come from large facilities for instance the cement, metal, bioethanol, oil refining and petrochemical industries, power plants for the production of electricity, medium sources such as industrial and commercial buildings and from small sources such as transport. These actions have been insufficient though, because it is also necessary to improve energy efficiency and promote the use of renewable energy (Li et al., 2018). As for the second strategic route, its goal is to generate value-added chemical products, its importance lies in the fact that it can alleviate the dependence on fossil fuels to produce energy and at the same time promote technical sinks in the carbon cycle; its disadvantages are that the process generates high costs associated with the storage, transportation and consumption of energy. For now, new technologies for capture and sequestration (CCU) are being developed in saline aquifers, in oil and gas fields, and the use of mineral carbonation technology in situ. For the third and final strategy, there are great challenges to convert CO<sub>2</sub> into fuels and value-added chemicals, mainly because its conversion to carbon-based fuels requires a large amount of energy to break the bond since the molecule is chemically stable due to its carbon-oxygen bonds (C=O bond enthalpy of +805 kJ/mol). The environmental and economic benefits can be very favorable, using biological reduction, electrochemical reduction, photo-reduction catalytic, thermo-catalysis, photo-electroreduction, etc. (Ganesh, 2016; Ola, Maroto-Valer, & Mackintosh, 2013).

Biological and photo-electrocatalytic processes are at an earlier stage, particularly, which need to be studied for a medium and long term. The photocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> into renewable fuels and chemical products is considered a viable path for sustainable development and to alleviate both problems, environmental and energetic, because it can use solar energy to reduce atmospheric or sequestered CO<sub>2</sub> and at the same time generate useful chemicals as sources of energy (Tasbihi et al., 2019; Xiong et al., 2018).

From recent research results, CO<sub>2</sub> can be used to produce methanol from synthesis gas (a mixture of carbon monoxide and hydrogen CO+H<sub>2</sub>) using it instead of CO. In the reduction of CO<sub>2</sub> through various synthesis routes, the formation of fuels such as ethanol, methane or hydrogen, and of other short-chain organic chemicals such as methanol, formaldehyde and acetic acid and even formic acid have been observed, although this last is generated mainly through electro-reduction.

The main variables that determine the selectivity towards some of these products, during CO<sub>2</sub> reduction, are the nature of the catalyst in the case of photo-reduction, the electrodes in the case of electro-reduction and photo-electroreduction, in addition to the reducing agent and the configuration of the reactor.

The objective of this review is to analyze some of the basics and results reported in the literature regarding the carbon dioxide conversion photocatalyzed by Cu and TiO<sub>2</sub>-based materials. Therefore, in the first section the basics of heterogeneous photocatalysis is given and in the next section the catalysts used to conduct the reduction of CO<sub>2</sub> by photocatalysis, are summarized. In the other sections, the most studied variables, are analyzed and the results are presented.

#### Heterogeneous photocatalysis: overview

Chemical reactions are classified in various ways, the scheme that facilitates the design of chemical reactors is to consider the number of phases that are implicit in the reaction, resulting in the classification of homogeneous and heterogeneous reactions. There is a homogeneous reaction when it is carried out in the presence of a single phase, when there are two or more phases it is a heterogeneous reaction (Levenspiel, 1998). The catalyst, according to the International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), is a material that modifies the speed of a reaction and does not alter the Gibbs free energy in the reaction; another of its characteristics is that it can be recovered after each catalytic cycle, in addition to the fact that it does not affect the equilibrium configuration of the original reaction system.

The main characteristics of a good catalyst are activity and selectivity, together with reproducibility, thermal and mechanical stability, and the ability to be easily regenerated. One of the pillars of modern chemical and energy industries is heterogeneous catalysis, whereby a reaction in the gas or liquid phase is carried out on a solid catalyst, the design of active and robust catalytic processes is the ultimate goal. When the suspension of a particular catalyst (generally semiconductor materials) is irradiated with natural or artificial light, the process is known as heterogeneous photocatalysis. Unlike "conventional" catalysis (using transition metals, organocatalysis, or Lewis acid catalysis), photocatalysis proceeds through the transfer of electrons or energy to generate reactive substrates or reagent intermediates rather than reducing the transition state energy. For nearly fifty years, redox photocatalysis has found widespread utility in the areas of carbon dioxide reduction, water splitting, and solar cell materials.

Ideally, the design of materials that have self-regeneration of active sites is sought for critical catalytic processes such as biomass improvement, CO<sub>2</sub> reduction and light activation of alkanes. This is due to the increasing demand for energy, chemicals, food and also to the worldwide increase in anthropogenic CO<sub>2</sub> emissions.

Photocatalysis is a process that is based on the direct or indirect absorption of visible or ultraviolet radiant energy by a solid photocatalyst, generally a semiconductor. When the photocatalyst is irradiated with light that has an energy greater than the energy of the bandwidth of the photocatalyst (band gap), the semiconductor absorbs the photons, which are excited and are promoted from the valence band (BV) to the conduction band, (BC), generating positive holes ( $h^+$ ) and electrons ( $e^-$ ). The generated holes ( $h^+$ ) can oxidize electron donors, while electrons in BV are capable of reducing electron acceptors through single electron transfer. Then, a photocatalyst is a substance that can be activated by the adsorption of a photon increasing the reaction rate without being consumed. This material should be a semiconductor.

The excited electrons, in the photocatalytic process, are transferred to the reducible species, while the catalyst accepts electrons from the oxidizable species that will occupy the holes. In this way, the net flow of electrons will be zero and the catalyst remains unaltered, in other words, the electrons and holes react until reaching a steady state when the disappearance of electrons and holes is equal to the speed of generation of electrons and holes due to lighting (Hurtado, Natividad, & Garcia, 2016). Therefore, for photocatalysis to take place, three components are necessary:

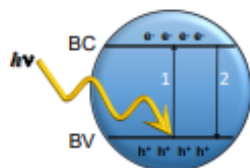
- photons emitted with an appropriate wavelength,
- catalytic surface of a semiconductor, and
- the oxidizing or reducing agent.

#### Photocatalysts for CO<sub>2</sub> reduction

Since Inoue et. al. published the first report on the photo-reduction of CO<sub>2</sub> in organic compounds, in 1979, a great variety of photocatalysts have been developed and studied for the photo-reduction of CO<sub>2</sub> (Olowoyo et al., 2018; Shi et al., 2018; Vu et al., 2017). There are different types of semiconductors; however, not all of them can be used in photocatalytic reactions. It has been reported that the most appropriate photocatalysts must be stable both in chemical terms and with respect to lighting and without toxic constituents, in addition, the type of chemical species to be oxidized or reduced must be considered. Metal oxides are widely accepted as photocatalysts due to their semiconducting nature and the possibility of doping their structure to reduce the bandgap energy or to efficiently separate the hole-electron pairs.

During the last years, the photocatalytic conversion of CO<sub>2</sub> has been studied using many types of photocatalysts such as ZnO, ZrO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and SiO<sub>2</sub>, among many others (Artz et al., 2018; Ola & Maroto-Valer, 2015; Sohn, Huang, & Taghipour, 2017). However, the quantum efficiency and yields of the products in photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction remain low and require further study (Halder et al., 2018).

Among the most extensively investigated photocatalysts, and one of the most important semiconductors in photocatalysis is titanium dioxide ( $\text{TiO}_2$ ), most of the research on the photo-reduction of  $\text{CO}_2$  is linked to this material, this is due to its numerous advantages including low cost, high availability, zero toxicity, long-term stable (against photo-corrosion and chemical corrosion), thermally stable, antibacterial effect, and strong oxidative potential under lighting (Sohn et al., 2017). However, although  $\text{TiO}_2$  has several unique properties, its practical application is limited due to its low quantum yield, and its energy bandgap (for the anatase phase 3.2 eV, rutile 3.0 eV and brookite 3.4 eV). The low photoactivity is due to the fact that this material can only be excited with light with an energy greater than 3.2 eV; that is, radiation at a wavelength of 380 nm or less (ultraviolet light) is required, which represents between 2 and 5% of solar radiation; the other challenge is to improve the useful life of the hole-electron pairs, which is very short (Edelmannová et al., 2018; Tahir, Tahir, Aishah, Amin, & Alias, 2016); that is, after excitation (arrow 1, Figure 1) there is a rapid recombination of the photogenerated charge carriers from the valence band towards the conduction band (the  $e^-$  electron returns from the conduction band to the  $h^+$  hole formed in the valence band rapidly (arrow 2, Figure 1); both disadvantages, bandgap and rapid recombination, directly affect catalytic efficiency.



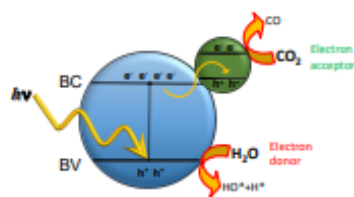
**Figure 1.** Schematic representation of the recombination of the hollow-electron pair ( $h^+ - e^-$ ) in a photo-excitation process (BC: conduction band, BV: valence band)  
Source: "Elaborated by the author"

Due to this fact, studies are carried out so that  $\text{TiO}_2$  can be activated in the visible light spectrum with modifications of optical and electronic properties to include a decrease in bandgap and increase the useful life of the hollow-electron pair (suppression of recombination).

The photocatalytic activity of  $\text{TiO}_2$  towards visible light can be increased by doping it with organic and inorganic compounds such as photosensitizers, combining semiconductors with different energy levels (Edelmannová et al., 2018; Singhal et al., 2016b), or by doping metals and non-metals. These modifications are necessary to trap the hole or the electron to carry out the desired reaction, thus, the electronic trap photo-generated by metal impregnated on the surface of the semiconductor can delay the recombination process. Noble metals are generally used as co-catalysts (Ni, Shen, Li, Ma, & Zhai, 2017), serving as electron traps to suppress the recombination rate of photogenerated charges. Au, Ag, Cu, Ni, and especially Pt are considered efficient in improving the photoactivity and selectivity of  $\text{TiO}_2$  in the sunlight spectrum. In this sense, copper has been reported as an efficient dopant to improve the photo-activity of  $\text{TiO}_2$  in the selective reduction of  $\text{CO}_2$ , copper has attracted attention due to its economic viability and high availability, low toxicity and good photo-activity.

#### Photocatalytic reduction of carbon dioxide with $\text{TiO}_2$ doped with copper

The incorporation of copper ions ( $\text{Cu}^0$ ,  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ) in  $\text{TiO}_2$  could lead to stimulate the transfer of electrons between the metal / semiconductor junction to improve photo-activity (Jin, Luo, Zan, & Peng, 2017; Ratcliff et al., 2018). Specifically, copper oxide ( $\text{CuO}$ ) has become interesting for the formation of photocatalysts with heterojunction structures due to its availability, good stability and its absorption of visible light; is a typical p-type semiconductor compound with a monoclinic structure and narrow bandgap ( $E_{bg} = 1.2 - 2.0$  eV), it has exhibited a wide range of potential technological applications such as biosensors, gas sensors, electrode materials, superconductors, photovoltaics, photoconductors and photocatalytic uses. Inserting  $\text{CuO}$  into the  $\text{TiO}_2$  structure can cause an increase in photocatalytic activity, because an internal electric field is created, which promotes separation of electron holes and slows down the recombination of the charge carrier. In the presence of an electron donor (reducing agent), the  $\text{CO}_2$  reduction reaction is performed instead of the hollow-electron pair recombination (Figure 2).



**Figure 2** Schematic representation of the deceleration of the recombination of the hollow-electron pair in TiO<sub>2</sub> (blue sphere) by means of the introduction of copper species (green sphere) in its structure (for the generation of CO) (BC: conduction band, BV: valence band)  
Source: "Elaborated by the author"

In general, copper species that act as co-catalysts have been incorporated into TiO<sub>2</sub> by impregnation, microemulsion, sol-gel, and plating methods. Active species and their sizes are difficult to control during the synthesis and its treatment processes, therefore, the optimal amount of Cu loading varies from one methodology to another, and the active species are still under investigation (Ni et al., 2017).

Although many studies have reported that co-catalysts are capable of improving the photocatalytic efficiency of TiO<sub>2</sub>, mainly in wastewater treatment or in advanced oxidation processes, their effect on the selectivity of the product in the reduction of CO<sub>2</sub> is still debated (Xiong et al., 2017) as well as the reaction mechanisms (Kavil et al., 2017). The possible products of the reduction and oxidation reactions in the photoconversion of CO<sub>2</sub> with water are: methane, methanol, hydrogen, ethanol, formaldehyde and / or formic acid (Cheng, Yang, Chen, Zhu, & Liao, 2017) although ethylene has also been reported in other processes (Ola & Maroto-Valer, 2015). Table 1 contains a short list of possible reactions (conditions: pH 7, 1 atm, 25 ° C).

Reacción
$TiO_2 + h\nu \rightarrow e_{cb}^- + h_{vb}^+$ (1)
$2H_2O + 4h_{vb}^+ \rightarrow O_2 + 4H^+$ (2)
$CO_2 + 2H^+ + 2e_{cb}^- \rightarrow HCOOH$ (3)
$CO_2 + 2H^+ + 2e_{cb}^- \rightarrow CO + H_2O$ (4)
$CO_2 + 4H^+ + 4e_{cb}^- \rightarrow HCHO + H_2O$ (5)
$CO_2 + 6H^+ + 6e_{cb}^- \rightarrow CH_3OH + H_2O$ (6)
$CO_2 + 8H^+ + 8e_{cb}^- \rightarrow CH_4 + H_2O$ (7)

**Table 1** CO<sub>2</sub> photoreduction reactions

ISSN: 2410-3934  
ECORFAN® All rights reserved.

In general, several steps of synergistic transfer of protons and electrons (possessing individual activation energies) must be accomplished, and this is where the challenge lies in the design of the catalyst and the diverse combination of process variables in order to increase performance and induce selectivity towards some of the products.

Next, a condensate of some of the investigations carried out in recent years in which copper precursors supported on various materials have been used to carry out the photoreduction of CO<sub>2</sub> is presented. In Table 2, it can be seen that various combinations of technology have been assessed to achieve a common goal, the reduction of CO<sub>2</sub>. Likewise, Table 2 lists investigations that have used catalysts with copper in their structure.

In the first place, in terms of the methodology to support Cu compounds in different supports, each investigation differs; even, in the same research, various methodologies for the preparation of catalysts with copper are reported, like in Nogueira et al., 2020, or variables that influence their preparation are still studied, such as in Camarillo, Tostón, Martínez, Jiménez, & Rincón, 2018. Nogueira et al., 2020 reported the preparation of its CuO nanoparticles by three different techniques: solvothermal, coprecipitation and direct calcination, obtaining the highest methane production with solvothermal synthesis. Camarillo et al., 2018 used a hydrothermal technique with two titanium precursors (titanium tetraisopropoxide and diisopropoxytitanium bis-acetylacetonate), two alcohols (ethanol and isopropanol) and a copper precursor (Cu (II) acetylacetonate), the catalysts produced showed better catalytic activity compared to the commercial reference catalyst Degussa P-25, in addition to the methane and CO production rates obtained with TTIP-isopropanol-Cu 1% by weight (1.493 μmol / gh and 9.913 μmol / gh, respectively).

PEÑA, Rosaura, HURTADO, Lourdes, ROMERO, Rubi and NATIVIDAD, Reyna. Reduction of CO<sub>2</sub> photocatalyzed by Cu-TiO<sub>2</sub>-based catalysts: a review. Journal of Chemical and Physical Energy. 2021

Catalyst	Reductor	Reaction products	Reference
CuO	H <sub>2</sub> O	Methane 16.7 μmol/ g h	Nogueira et al., 2020
Cu/TiO <sub>2</sub>	KOH 0.2M	Methane Ethylene Methanol Acetone 0.3 μmol/g h 0.04 μmol/ g h 19.7 μmol/ g h 31 μmol/ g h	Olowoyo et al., 2018
Cu(II) tetra(4-carboxyphenyl) porphyrin/ TiO <sub>2</sub>	Water steam	Methane CO 16 μmol/g h 3 μmol/g h	Wang et al., 2018
CuO/ TiO <sub>2</sub> powder	H <sub>2</sub> / H <sub>2</sub> O	Methane CO 7 μmol/g h 35 μmol/g h	Edelmannová et al., 2018
CuO/ TiO <sub>2</sub> powder	H <sub>2</sub> O	Methanol Methane 47 μmol/ g h 3 μmol/ g h	Spadaro, Azusa, Negro, & Palola, 2018
CuO/ NaTiO <sub>3</sub>	isopropanol	Methanol 1322 μmol/ g h	Xiang et al., 2018
Cu nano-particles/ g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> nano-sheets	KHCO <sub>3</sub> 0.1M	CO 49.43 μmol/g h	Shi et al., 2018
Pu/TiO <sub>2</sub> , Cu/TiO <sub>2</sub> powder	NaOH 0.2M	Methane H <sub>2</sub> CO 2 μmol/ g h 13.8 μmol/ g h 1 μmol/ g h	Ambrožová et al., 2018
Cu (Sn)/TiO <sub>2</sub> , Cu (NH <sub>4</sub> )TiO <sub>2</sub> nano-composites	Water steam	CO 0.9 μmol	Deskins, 2018
Cu/TiO <sub>2</sub> (Cu <sup>2+</sup> and CuO) powder	NaOH 0.2M	Methane H <sub>2</sub> CO 2.5 μmol/g h 2.2 μmol/g h 1 μmol/g h	Tasbihi et al., 2017
Cu/TiO <sub>2</sub> nano-particles	Water steam	Methane CO 1.5 μmol/g h 9.9 μmol/g h	Cananillo, Tostón, Martínez, Jiménez, & Rincón, 2018
Cu-C/TiO <sub>2</sub> nano-particles, C/TiO <sub>2</sub> , P-25	NaOH 0.2M	Methanol 518 μmol/g h	Kavil et al., 2017
Cu P <sub>2</sub> -HCa <sub>2</sub> Ta <sub>2</sub> O <sub>10</sub> Perovskite nano-sheets	Water steam	Ethanol Methanol 113 μmol/g h 7.4 μmol/g h	Vu, Nguyen, Kalingsma, & Do, 2017
Cu <sup>2+</sup> -TiO <sub>2</sub> (TiO <sub>2</sub> nano-tubes)	Water steam	Methanol Ethanol 36.1 μmol/g h 79.1 μmol/g h	Cheng, Yang, Chen, Zhu, & Liao, 2017

ISSN: 2410-3934  
ECORFAN® All rights reserved.

Pt and Cu <sub>2</sub> O NPs/ TiO <sub>2</sub> nano-crystals	Water steam	Methane CO O <sub>2</sub> 0.99 μmol/g 0.4 μmol/g h 2.2 μmol/g h	Xiong et al., 2017
Cu-TiO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O/ Na <sub>2</sub> S	Hydrogen CO HCOOH 313.2 μmol/ g h 2.8 μmol/ g h 25.7 μmol/ g h	Gonell, Puga, Julián-López, García, & Corra, 2016
Cu-NPs/TiO <sub>2</sub>	Water steam	Hydrogen CO HCOOH 452 μmol/g h 334 μmol/g h NC	Singhal, Ali, Vatsarov, Pandey, & Kumar, 2016
Cu <sub>2</sub> O/ Graphene multilayer	H <sub>2</sub> O (pH 12)	Hydrogen Ethanol O <sub>2</sub> HCOOH 2031 μmol/g h 545 μmol/g h traces traces	Hartado, Navaridad, & García, 2016
Cu / ZnO / TiO <sub>2</sub>	NaOH 0.2M	Methane 153 μmol/g	Pardalos, Salas, & Rosendo, 2016

**Table 2** Recent research on photocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> using catalysts with Cu and TiO<sub>2</sub>

Other synthesis methods reported are sono-hydrothermal (Olowoyo et al., 2018), incipient impregnation (Gonell et al., 2016; Spadaro et al., 2018), in-situ reduction (Jiang, Katsumata, Hong, Yamaguchi, & Nakata, 2018), hydrothermal microwave (Camarillo, Tostón, Martínez, & Jiménez, 2017; Shi et al., 2018), calcination-reduction (Singhal et al., 2016a) and one of the most reported, the sol-gel method (Ambrožová et al., 2018; Kavil et al., 2017; Ratcliff et al., 2018; Tasbihi et al., 2017).

In 2013, Kondratenko, Mul, Baltrusaitis, Larrazábal, & Pérez-Ramírez reported that the preparation of Cu-promoted TiO<sub>2</sub> catalysts greatly affects performance: impregnation leads to less active materials compared to those prepared by sol-gel methods, with methanol being the main product. However, a direct relationship between the method of preparation and the yield or selectivity towards some of the products formed is still uncertain.

PEÑA, Rosaura, HURTADO, Lourdes, ROMERO, Rubi and NATIVIDAD, Reyna. Reduction of CO<sub>2</sub> photocatalyzed by Cu-TiO<sub>2</sub>-based catalysts: a review. Journal of Chemical and Physical Energy. 2021

The copper loading has been one of the most studied variables, with a loading from 0 to 5%, observing that when a greater amount of copper is deposited, the catalytic activity is lower (Tasbihi et al., 2017). Camarillo, Tostón, Martínez, & Jiménez, 2017 reported that the best methane and CO production rates were obtained with a 1% Cu loading and not with a 3%. It has been shown that Cu species have a high capacity to absorb CO<sub>2</sub> molecules to facilitate their subsequent activation and avoid reoxidation, thereby increasing methane production. Cheng et al., indicate that the methanol and ethanol yields increased with the Cu<sup>2+</sup> load, but decreased when the concentration exceeded 0.02M (1.5% wt). Ratcliff et al., 2018 reported the best catalytic activity towards CO with a load of 3% Cu/TiO<sub>2</sub>. The decrease in the photocatalytic activity of Cu/TiO<sub>2</sub> with high Cu loading is probably due to the decrease of the active sites of the surface due to an excessive deposition of Cu clusters, although these Cu clusters can act as the recombination centers for holes and electrons (Ni et al., 2017), a total dispersion in the TiO<sub>2</sub> is required for the light to pass through the catalyst.

Regarding the reducing agent, copper-containing catalysts have been used in both liquid and gas phase reactions (hydrogenation); hydrogenation of carbon dioxide to hydrocarbons is possible, but requires a high consumption of H<sub>2</sub> and therefore is less interesting. In liquid phase, the most preferred reducing agent is water or water vapor, although water is an ideal electron donor, the reduction of CO<sub>2</sub> by water is less favorable and slower than the photocatalytic reduction of water to hydrogen, since the reduction potential from H<sub>2</sub>O to H<sub>2</sub> is much smaller than the reduction potential from CO<sub>2</sub> to CO<sup>2-</sup> and CO<sub>2</sub> reduction requires 6-8 e<sup>-</sup> with more negative reduction potential than just the 2 e<sup>-</sup> required for water reduction to generate H<sub>2</sub> (Camarillo et al., 2017). There are various authors such as Ambrožová et al., 2018; Kavil et al., 2017; Olowoyo et al., 2018; Shi et al., 2018; Tasbihi et al., 2017 who opted for the use of alkaline solutions rather than only water, due to the benefit provided by the use of hydroxide salts by increasing the amount of substrate in solution (CO<sub>2</sub>) in the form of carbonate or bicarbonate ions.

Olowoyo et al., 2018 studied the effect of different bases including K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, NaOH, KOH and the base concentration; the best catalytic performance (19.6 μmol/g h of methanol) was observed with the use of 0.2M KOH. Kavil et al., 2017 also studied the effect of the addition of NaOH on the yield of the methanol produced, it was observed that the formation of methanol under alkaline conditions was greater than under acidic or neutral conditions, the highest yield of methanol (518.6 μmol/g h) was obtained with the 0.2M NaOH solution.

Finally, the content of the reaction products column in Table 2, which is the one of greatest interest due to its relationship with the main topic of this publication: the formation of organic chemical products. It should be noted that there has been a greater focus on products generated in the gas phase such as: methane, methanol, hydrogen, CO; and not towards the possible products that could be reduced or found in the liquid phase such as: formic acid, acetic acid, formaldehyde, methanol, ethanol. There are few publications reporting production of formic acid by photocatalysis, although, there is large interest on the conversion of carbon dioxide to formic acid, but the availability of efficient technologies to use formic acid as energy carrier, as well as the toxic character of formic acid limit the attention. Singhal et al., 2016b carried out the photo-catalytic division of formic acid to confirm that the generation of hydrogen comes as a result of the photo-catalytic division of acids/formic formats formed during the reduction of CO<sub>2</sub> and that it is also related to the reduction of CO<sub>2</sub> to CO. Ratcliff et al., 2018 detected as the main product CO and a small amount of CH<sub>4</sub>, the decrease in methane production over time was attributed to a possible oxidation with O<sub>2</sub> towards CO<sub>2</sub>. Slamet et. al. found that the photocatalysis promoted by CuO showed a better performance than the materials promoted by the species Cu<sup>0</sup> and Cu<sup>+1</sup> (Olowoyo et al., 2018). Ratcliff et al. stated in 2018, that Cu based catalysts prevail in their studies due to their high selectivity and fewer undesired by-products. Kavil et al., 2017 reported the formation of methanol by TiO<sub>2</sub> photocatalysts in a CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O system, the formation of the alcohol was quite high on Cu-C/TiO<sub>2</sub> compared to that on both P25-TiO<sub>2</sub> and C/TiO<sub>2</sub>.

The performance of the products in the photocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> remains low and requires more studies, Cheng et al., 2017 reports that their yields were improved with the increase in the reaction temperature, since the photocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> and water vapor is an endothermic process and therefore higher temperature can accelerate the reaction rate naturally, furthermore, increasing the temperature is beneficial for the desorption process of the products from the surface of the photocatalyst. On the other hand, regarding the reaction mechanism on the Cu-TiO<sub>2</sub> catalytic surfaces, it has been reported that the photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction process begins with the adsorption of CO<sub>2</sub> molecules on the surface of the Cu/TiO<sub>2</sub> photocatalyst, and can take place on the TiO<sub>2</sub> photocatalyst surface, the Cu surface or at the Cu-TiO<sub>2</sub> interface (Singhal et al., 2016a) and that the next step is the dissociation of the HOCO to separately form the adsorbed hydroxyl group and the carbon monoxide; however, it has not yet been proven and remains a limited and controversial topic.

Therefore, various combinations can still be made to improve selectivity, yield, and understand or demonstrate the reaction mechanism for photocatalytic transformation of CO<sub>2</sub>, which is still a subject of study and debate.

#### Thanks

Rosaura Peña thanks the National Council of Science and Technology (CONACyT) for the financial support through scholarship No. 239954 to conduct doctoral studies.

#### Conclusions

The area of research on the conversion of carbon dioxide into valuable fuels and chemicals remains very popular. This article recognizes the use of CO<sub>2</sub> as a direct raw material to produce fuels via photocatalytic reduction on different species of copper over TiO<sub>2</sub> synthesized in different ways, with different copper contents on the support and different reducing agents. There is still limited information on how these aspects affect the yield and selectivity of the reaction. This review briefly analyzes the current state of art of various options for converting carbon dioxide into fuel with an emphasis on photocatalytic aspects using photocatalysts containing copper on titanium dioxide.

ISSN: 2410-3934  
ECORFAN® All rights reserved.

This review of the literature reveals that there are still imprecise aspects of the use of copper in TiO<sub>2</sub> substrates; further research to understand the impact of operating conditions on the photocatalytic reaction may be helpful for photocatalyst design, process optimization, and photoreactor design parameters. The use of copper-TiO<sub>2</sub> induced photocatalysis for complex CO<sub>2</sub> conversion remains a promising path, as this catalyst can be activated by solar energy under relatively mild conditions to form valuable products. Despite recent advances, the expected improvement required for scalable fuel production has yet to be achieved. For this reason, the development and synthesis of new photocatalysts with greater stability, selectivity and efficiency require improvements in the synthesis processes that allow a better control of the physicochemical properties of the photocatalyst, the implementation of analytical methods such as spectroscopy of surface area and volume is also of great importance to obtain valuable information on the main stages of photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction and to understand in more detail the reaction mechanism: limiting reaction rate steps, formation and stability of intermediate reaction products on the surface, adsorption and desorption of reactants and products and in this way propose the modification of photocatalysts and the design of photoreactors that play a fundamental role in the overall performance of the process.

#### References

- Ambrožová, N., Reli, M., Šihor, M., Kušrowski, P., Wu, J. C. S., & Kočí, K. (2018). Copper and platinum doped titania for photocatalytic reduction of carbon dioxide. *Applied Surface Science*, 430, 475–487. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.06.307>
- Artz, J., Müller, T. E., Thenert, K., Kleinekorte, J., Meys, R., Sternberg, A., ... Leitner, W. (2018). Sustainable Conversion of Carbon Dioxide: An Integrated Review of Catalysis and Life Cycle Assessment. *Chemical Reviews*, 118(2), 434–504. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00435>
- Camarillo, R., Tostón, S., Martínez, F., & Jiménez, C. (2017). Improving the photo-reduction of CO<sub>2</sub> to fuels with catalysts synthesized under high pressure: Cu / TiO<sub>2</sub>, (September). <https://doi.org/10.1002/jctb.5477>
- PEÑA, Rosaura, HURTADO, Lourdes, ROMERO, Rubi and NATIVIDAD, Reyna. Reduction of CO<sub>2</sub> photocatalyzed by Cu-TiO<sub>2</sub>-based catalysts: a review. *Journal of Chemical and Physical Energy*. 2021



Camarillo, R., Tostón, S., Martínez, F. Jiménez, C., & Rincón, J. (2018). Improving the photo-reduction of CO<sub>2</sub> to fuels with catalysts synthesized under high pressure: Cu/TiO<sub>2</sub>. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 93(5), 1237–1248. <https://doi.org/10.1002/jctb.5477>

Centi, G., & Perathoner, S. (2009). Opportunities and prospects in the chemical recycling of carbon dioxide to fuels. *Catalysis Today*, 148(3–4), 191–205. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2009.07.075>

Cheng, M., Yang, S., Chen, R., Zhu, X., & Liao, Q. (2017). ScienceDirect Copper-decorated TiO<sub>2</sub> nanorod thin films in optofluidic planar reactors for efficient photocatalytic reduction of CO<sub>2</sub>. *International Journal of Hydrogen Energy*, 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.01.126>

Deskins, N. A. (2018). Photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction by highly dispersed Cu sites on TiO<sub>2</sub>, 7(1). <https://doi.org/10.1117/1.JPE.7.012004>. Downloaded

Edelmannová, M., Lin, K., Wu, J. C., Troppová, I., Čapek, L., & Kočí, K. (2018). Photocatalytic hydrogenation and reduction of CO<sub>2</sub> over CuO/TiO<sub>2</sub> photocatalysts. *Applied Surface Science*. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.05.123>

Ganesh, I. (2016). Electrochemical conversion of carbon dioxide into renewable fuel chemicals – The role of nanomaterials and the commercialization. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 59, 1269–1297. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.01.026>

Gonell, F., Puga, A. V., Julián-López, B., García, H., & Corma, A. (2016). Copper-doped titania photocatalysts for simultaneous reduction of CO<sub>2</sub> and production of H<sub>2</sub> from aqueous sulfide. *Applied Catalysis B: Environmental*, 180, 263–270. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.06.019>

Halder, A., Kilianová, M., Yang, B., Tyo, E. C., Seifert, S., Pucek, R., ... Vajda, S. (2018). Highly efficient Cu-decorated iron oxide nanocatalyst for low pressure CO<sub>2</sub> conversion. *Applied Catalysis B: Environmental*, 225(November 2017), 128–138. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.11.047>

ISSN: 2410-3934  
ECORFAN® All rights reserved.

Hurtado, L., Natividad, R., & García, H. (2016). Photocatalytic activity of Cu<sub>2</sub>O supported on multi layers graphene for CO<sub>2</sub> reduction by water under batch and continuous flow. *Catalysis Communications*, 84, 30–35.

Jiang, H., Katsumata, K., Hong, J., Yamaguchi, A., & Nakata, K. (2018). Applied Catalysis B: Environmental Photocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> on Cu<sub>2</sub>O-loaded Zn-Cr layered double hydroxides. *Applied Catalysis B: Environmental*, 224(September 2017), 783–790. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.11.011>

Jin, J., Luo, J., Zan, L., & Peng, T. (2017). One-Pot Synthesis of Cu-Nanocluster-Decorated Brookite TiO<sub>2</sub> Quasi-Nanocubes for Enhanced Activity and Selectivity of CO<sub>2</sub> Photoreduction to CH<sub>4</sub>. *ChemPhysChem*, 18(22), 3230–3239. <https://doi.org/10.1002/cphc.201700563>

Kavil, Y. N., Shaban, Y. A., Al Farawati, R. K., Orif, M. I., Zobidi, M., & Khan, S. U. M. (2017). Photocatalytic conversion of CO<sub>2</sub> into methanol over Cu-C/TiO<sub>2</sub> nanoparticles under UV light and natural sunlight. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 347, 244–253. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2017.07.046>

Kondratenko, E. V., Mul, G., Baltrusaitis, J., Larrazábal, G. O., & Pérez-Ramirez, J. (2013). Status and perspectives of CO<sub>2</sub> conversion into fuels and chemicals by catalytic, photocatalytic and electrocatalytic processes. *Energy and Environmental Science*, 6(11), 3112–3135. <https://doi.org/10.1039/c3ee41272e>

Li, W., Wang, H., Jiang, X., Zhu, J., Liu, Z., Guo, X., & Song, C. (2018). A short review of recent advances in CO<sub>2</sub> hydrogenation to hydrocarbons over heterogeneous catalysts. *RSC Advances*, 8(14), 7651–7669. <https://doi.org/10.1039/c7ra13546g>

Mebrahtu, C., Krebs, F., Abate, S., Perathoner, S., Centi, G., & Palkovits, R. (2019). and Challenges, 178, 85–103.

Ming, T., De Richter, R., Liu, W., & Caillol, S. (2014). Fighting global warming by climate engineering: Is the Earth radiation management and the solar radiation management any option for fighting climate change. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 31, 792–834. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2013.12.032>

PEÑA, Rosaura, HURTADO, Lourdes, ROMERO, Rubi and NATIVIDAD, Reyna. Reduction of CO<sub>2</sub> photocatalyzed by Cu-TiO<sub>2</sub>-based catalysts: a review. *Journal of Chemical and Physical Energy*. 2021

- Ni, D., Shen, H., Li, H., Ma, Y., & Zhai, T. (2017). Synthesis of high efficient Cu/TiO<sub>2</sub> photocatalysts by grinding and their size-dependent photocatalytic hydrogen production. *Applied Surface Science*, 409, 241–249. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.03.046>
- Nogueira, A. E., da Silva, G. T. S. T., Oliveira, J. A., Torres, J. A., da Silva, M. G. S., Carmo, M., & Ribeiro, C. (2020). Unveiling CuO role in CO<sub>2</sub> photoreduction process – Catalyst or reactant? *Catalysis Communications*, 137(October 2019). <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2020.105929>
- Ola, O., & Maroto-Valer, M. M. (2015). Review of material design and reactor engineering on TiO<sub>2</sub> photocatalysis for CO<sub>2</sub> reduction. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 24, 16–42. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2015.06.001>
- Ola, O., Maroto-Valer, M. M., & Mackintosh, S. (2013). Turning CO<sub>2</sub> into valuable chemicals. *Energy Procedia*, 37, 6704–6709. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2013.06.603>
- Olowoyo, J. O., Kumar, M., Dash, T., Saran, S., Bhandari, S., & Kumar, U. (2018). Self-organized copper impregnation and doping in TiO<sub>2</sub> with enhanced photocatalytic conversion of H<sub>2</sub>O and CO<sub>2</sub> to fuel. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43(42), 19468–19480. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.08.209>
- Paulino, P. N., Salim, V. M. M., & Resende, N. S. (2016). Applied Catalysis B: Environmental Zn-Cu promoted TiO<sub>2</sub> photocatalyst for CO<sub>2</sub> reduction with H<sub>2</sub>O under UV light. *Applied Catalysis B, Environmental*, 185, 362–370. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.12.037>
- Ratcliff, A., Danckwerts, P. V., Street, P., Moniuk, W., Ganapathy, H., Shooshtari, A., ... Sunden, B. (2018). Photocatalytic hydrogenation and reduction of CO<sub>2</sub> over CuO/TiO<sub>2</sub> photocatalysts. *Applied Surface Science*, 377(March), 297–303. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.05.123>
- Shehzad, N., Tahir, M., Johari, K., & Murugesan, T. (2018). A critical review on TiO<sub>2</sub> based photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction system: Strategies to improve efficiency, 26(May), 98–122. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2018.04.026>
- Shi, G., Yang, L., Liu, Z., Chen, X., Zhou, J., & Yu, Y. (2018). Applied Surface Science Photocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> to CO over copper decorated g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanosheets with enhanced yield and selectivity. *Applied Surface Science*, 427, 1165–1173. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.08.148>
- Singhal, N., Ali, A., Vorontsov, A., Pendem, C., & Kumar, U. (2016a). Applied Catalysis A: General Efficient approach for simultaneous CO and H<sub>2</sub> production via photoreduction of CO<sub>2</sub> with water over copper nanoparticles loaded. *Applied Catalysis A, General*, 523, 107–117. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2016.05.027>
- Singhal, N., Ali, A., Vorontsov, A., Pendem, C., & Kumar, U. (2016b). Efficient approach for simultaneous CO and H<sub>2</sub> production via photoreduction of CO<sub>2</sub> with water over copper nanoparticles loaded TiO<sub>2</sub>. *Applied Catalysis A: General*, 523, 107–117. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2016.05.027>
- Sohn, Y., Huang, W., & Taghipour, F. (2017). Applied Surface Science Recent progress and perspectives in the photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction of Ti-oxide-based nanomaterials. *Applied Surface Science*, 396, 1696–1711. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.11.240>
- Spadaro, L., Arena, F., Negro, P., & Palella, A. (2018). Sunfuels from CO<sub>2</sub> exhaust emissions: Insights into the role of photoreactor configuration by the study in laboratory and industrial environment. *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*, 26(February), 445–453. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2018.05.010>
- Tahir, M., Tahir, B., Aishah, N., Amin, S., & Alias, H. (2016). Applied Surface Science Selective photocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> by H<sub>2</sub>O / H<sub>2</sub> to CH<sub>4</sub> and CH<sub>3</sub>OH over Cu-promoted In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / TiO<sub>2</sub> nanocatalyst, 389, 46–55. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.06.155>

- Tan, J., Lu, Y. C., Xu, J. H., & Luo, G. S. (2012). Mass transfer performance of gas-liquid segmented flow in microchannels. *Chemical Engineering Journal*, 181–182, 229–235. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.11.067>
- Tasbihi, M., Fresno, F., Simon, U., Villar-García, I. J., Pérez-Dieste, V., Escudero, C., & de la Peña O'Shea, V. A. (2018). On the selectivity of CO<sub>2</sub> photoreduction towards CH<sub>4</sub> using Pt/TiO<sub>2</sub> catalysts supported on mesoporous silica. *Applied Catalysis B: Environmental*, 239(July), 68–76. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.08.003>
- Tasbihi, M., Ko, K., Troppová, I., Edelmánová, M., Reli, M., Libor, Č., & Schomäcker, R. (2017). Photocatalytic reduction of carbon dioxide over Cu / TiO<sub>2</sub> photocatalysts, 2.
- Tasbihi, M., Schwarze, M., Edelmánová, M., Spöri, C., Strasser, P., & Schomäcker, R. (2019). Photocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> to hydrocarbons by using photodeposited Pt nanoparticles on carbon-doped titania. *Catalysis Today*, (July), 8–14. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.10.011>
- Vu, N., Nguyen, C., Kaliaguine, S., & Do, T. (2017). Reduced Cu / Pt – HCa<sub>2</sub>Ta<sub>3</sub>O<sub>10</sub> Perovskite Nanosheets for Sunlight-Driven Conversion of CO<sub>2</sub> into Valuable Fuels, 1700048, 1–11. <https://doi.org/10.1002/adsu.201700048>
- Wang, L., Duan, S., Jin, P., She, H., Huang, J., Lei, Z., ... Wang, Q. (2018). Anchored Cu(II) tetra(4-carboxylphenyl)porphyrin to P25 (TiO<sub>2</sub>) for efficient photocatalytic ability in CO<sub>2</sub> reduction. *Applied Catalysis B: Environmental*, 239(March), 599–608. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.08.007>
- Xiang, T., Xin, F., Zhao, C., Lou, S., Qu, W., Wang, Y., ... Yin, X. (2018). Fabrication of nano copper oxide evenly patched on cubic sodium tantalate for oriented photocatalytic reduction of carbon dioxide. *Journal of Colloid and Interface Science*, 518, 34–40. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2018.01.109>
- Xiong, Z., Kuang, C. C., Lin, K. Y., Lei, Z., Chen, X., Gong, B., ... Wu, J. C. S. (2018). Enhanced CO<sub>2</sub> photocatalytic reduction through simultaneously accelerated H<sub>2</sub> evolution and CO<sub>2</sub> hydrogenation in a twin photoreactor. *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*, 24(November 2017), 500–508. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2018.02.006>
- Xiong, Z., Lei, Z., Kuang, C., Chen, X., Gong, B., Zhao, Y., ... Wu, J. C. S. (2017). Applied Catalysis B: Environmental Selective photocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> into CH<sub>4</sub> over Pt-Cu<sub>2</sub>O TiO<sub>2</sub> nanocrystals: The interaction between Pt and Cu<sub>2</sub>O cocatalysts, 202, 695–703. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.10.001>

## 4.2 Caracterización de catalizadores TiO<sub>2</sub> y 4% Cu-TiO<sub>2</sub>

Una vez preparados los catalizadores en polvo y en película, inicialmente, se consideró realizar su caracterización con el propósito de estudiar tanto la morfología y estructura cristalina, así como sus propiedades ópticas; sin embargo, por las condiciones de contingencia sanitaria iniciadas en marzo del 2020, el tiempo para realizar estas caracterizaciones completamente fue insuficiente. Se determinó el contenido de cobre en los catalizadores en polvo, difracción de rayos X y microscopía electrónica de transmisión, los resultados se reportan a continuación.

### 4.2.1 Contenido de Cu en los catalizadores

El contenido de cobre en el catalizador Cu-TiO<sub>2</sub> en polvo, que se preparó con una concentración teórica de 4% en peso de Cu, se determinó empleando la técnica de espectroscopia de emisión atómica de plasma acoplado por inducción (ICP-AES) que se utiliza ampliamente para la cuantificación de especies metálicas en muestras de diversa procedencia. Se logró obtener un contenido de cobre de 3.75% en peso, mostrando una diferencia de 6.25% respecto a la concentración teórica (4%), la cual es aceptable en esta metodología de preparación de catalizadores.

Tabla 8. Contenido de Cu y Ti en el catalizador en polvo

Muestra	Cu ppm	Ti ppm	Cu %	Ti %
TiO <sub>2</sub> -Cu 4%	37547.8	29871.2	3.75	2.99

### 4.2.2 Difracción de Rayos X en los catalizadores en polvo

La Figura 12 muestra los patrones de difracción de rayos X para las muestras sintetizadas por la metodología sol-gel incluyendo el TiO<sub>2</sub> (muestra c), la muestra que corresponde a un polvo obtenido a partir del gel que se empleó para la impregnación interna de los capilares con 4% Cu-TiO<sub>2</sub> (muestra b), y la muestra correspondiente al catalizador 4% Cu-TiO<sub>2</sub> empleado para la reacción en suspensión (muestra a).

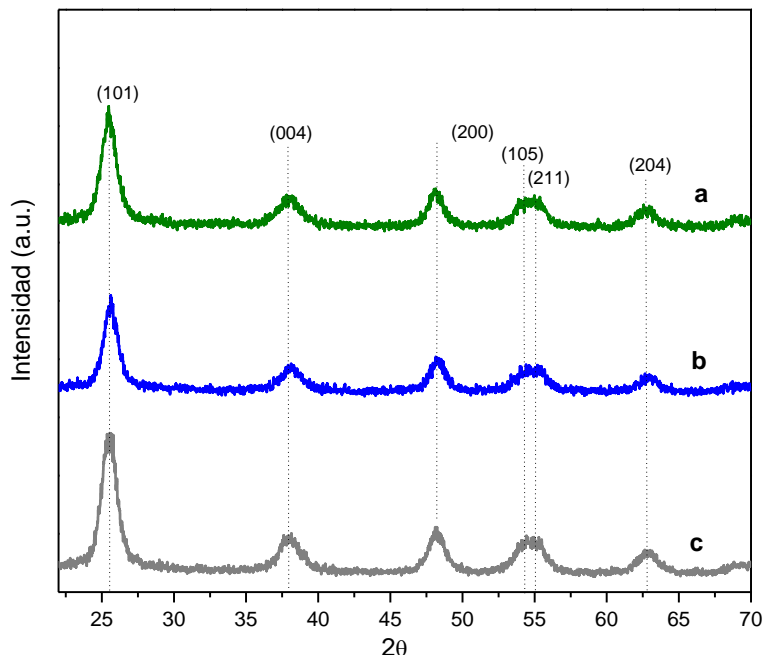


Figura 12. Patrones de difracción de rayos X para las muestras: a) 4% Cu-TiO<sub>2</sub> (el gel de esta muestra fue empleado para la impregnación de los capilares), b) 4% Cu-TiO<sub>2</sub> y c) TiO<sub>2</sub>.

En cada una de estas muestras se puede distinguir claramente reflexiones en los ángulos 25, 38, 48, 54, 55 y 63° aproximadamente, correspondientes a los planos (1 0 1), (0 0 4), (2 0 0), (1 0 5), (2 1 1) y (2 0 4) característicos de la fase anatasa, la fase típicamente activa de muestras a base de TiO<sub>2</sub>. Lo cual sugiere que la carga de cobre al 4% sobre el TiO<sub>2</sub> tiene un impacto nulo en la estructura cristalina de este último. Sin embargo, al evaluar la actividad catalítica de los materiales, se presume la presencia del metal (cobre), al obtener mayor producción de ácido fórmico en las muestras 4% Cu-TiO<sub>2</sub> en polvo o impregnadas dentro del capilar que con el catalizador TiO<sub>2</sub> (sin carga metálica) como se aprecia en las Figuras 19 y 23. Asimismo, el incremento del tamaño de cristal, calculado a partir de la ecuación de Scherrer, es un indicio del dopaje de TiO<sub>2</sub> con el cobre, los tamaños de cristal calculados se muestran en Tabla 9, se aprecia que el TiO<sub>2</sub> sin dopar exhibe el menor tamaño de cristal. Por otro lado, la intensidad del pico de difracción (1 0 1), en la Figura 12, disminuye para las muestras dopadas, en comparación con la muestra de TiO<sub>2</sub> puro (muestra c). Una observación detallada del pico (1 0 1) lleva a detectar un ligero cambio a grados 2θ más bajos con respecto a la muestra de TiO<sub>2</sub>, que es consecuencia de la incorporación de iones metálicos en la red cristalina del TiO<sub>2</sub>.

Tabla 9. Tamaño de cristal de los catalizadores por difracción de rayos X

Muestra		Tamaño de cristal promedio (nm)
a	4% Cu-TiO <sub>2</sub> (para capilar)	7.4
b	4% Cu-TiO <sub>2</sub> (polvo)	7.3
c	TiO <sub>2</sub>	6.9

#### 4.2.3 Microscopía Electrónica de Transmisión (MET)

La Figura 13 presenta la micrografía para la muestra de TiO<sub>2</sub> a escala de 50 nm, con su patrón de difracción de electrones de área seleccionada (SAED) como inserto, y la escala de 2 nm. En la imagen a 50 nm se observan los cristales de anatasa con tamaño promedio de cristal de aproximadamente 7-10 nm. El tamaño del cristal concuerda razonablemente con el calculado a partir de los datos de difracción de rayos X (tamaño de cristal promedio de 6.9 nm) para el plano cristalino de anatasa (1 0 1).

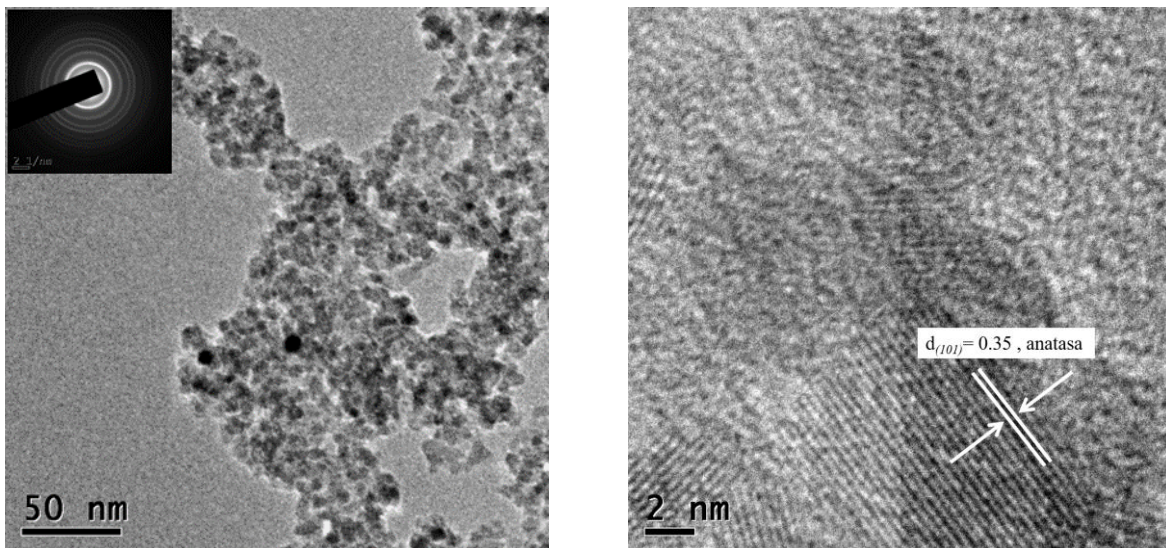


Figura 13. Micrografía de transmisión de la muestra de TiO<sub>2</sub> a) 50 nm con patrón SAED y b) 10 nm.

En la Figura 14 se presenta la micrografía para la muestra de 4% Cu-TiO<sub>2</sub> a escala de 50 y 10 nm. En esta imagen se observan los cristales de anatasa con tamaño promedio de cristal de aproximadamente 7-10 nm. Al igual que en la muestra TiO<sub>2</sub>, el tamaño de cristal concuerda con el

calculado a partir de los datos de difracción de rayos X (tamaño de cristal promedio de 7.3 nm) para el plano cristalino (101). Adicionalmente, en la figura, se puede observar una dispersión completa de los átomos de cobre en el TiO<sub>2</sub>.

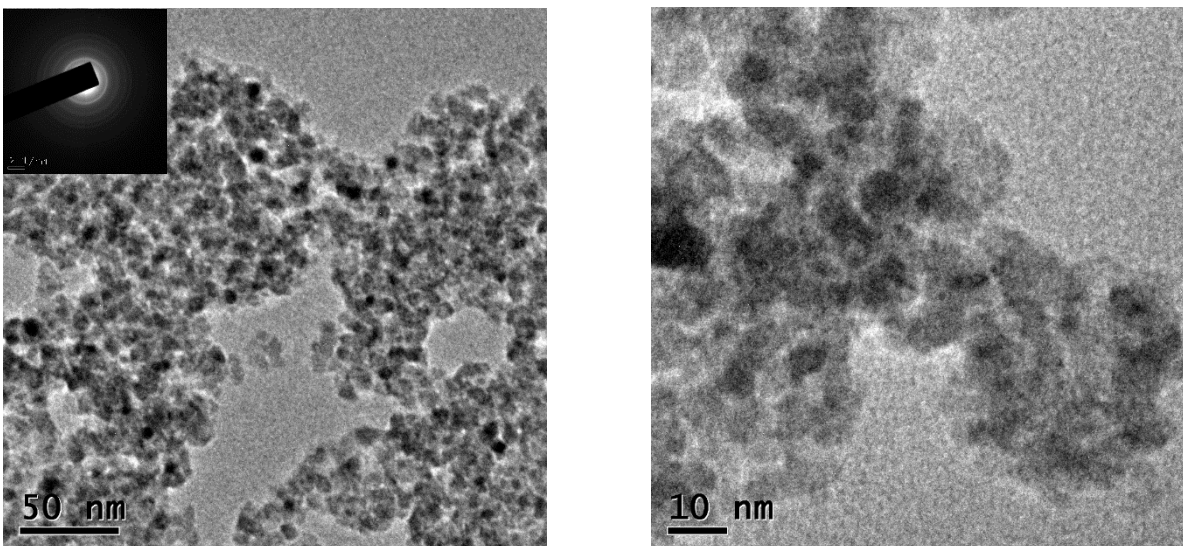


Figura 14. Micrografía de transmisión de la muestra 4% Cu-TiO<sub>2</sub> a) 50 nm con patrón SAED y b) 10 nm.

El patrón de difracción de electrones de área seleccionada (SAED) en el recuadro de la Figura 13 muestra una secuencia de anillos de Debye consistente con planos cristalinos de fase anatasa. La muestra no dopada exhibió anillos con mayor definición (Figura 13) que los anillos de la muestra cargada con cobre (Figura 14), lo cual se atribuye a que el dopaje con iones retrasa la transición de la fase cristalina. Se pudo determinar que la distancia interplanar entre las franjas paralelas es de aproximadamente 0.35 nm, que corresponde al crecimiento cristalino preferencial para el plano (1 0 1) de la fase activa anatasa de TiO<sub>2</sub> ( $d_{(101)} = 0.35$  nm) [97].

### 4.3 Efecto del catalizador en la absorción de CO<sub>2</sub> en NaOH 0.5M

Independientemente de la evaluación de la actividad fotocatalítica de los catalizadores empleando el reactor capilar, en los experimentos de absorción de CO<sub>2</sub>, se agregaron aquellos que incluyen el uso de los catalizadores a emplear para la reducción del CO<sub>2</sub> con radiación UV, con la intención de determinar si la introducción de esta variable (longitud de onda = 254 nm) tiene efecto en la absorción máxima del CO<sub>2</sub>. Los resultados de estos experimentos se obtuvieron por análisis volumétrico, empleando el capilar de 3 mm de diámetro interno y 300 mm de longitud con la solución de hidróxido de sodio 0.5 M.

En la Figura 15 se muestra el perfil de absorción de CO<sub>2</sub> usando el catalizador TiO<sub>2</sub> con radiación UV (254 nm), y se compara con el perfil obtenido sin emplear el catalizador ni luz UV, se puede observar que no hay diferencia alguna entre ambos comportamientos, consiguiendo la misma cantidad de CO<sub>2</sub> absorbida en la solución de NaOH 0.5 en el equilibrio (479.9 mol/m<sup>3</sup>). Asimismo, el pH se mantuvo análogo al introducir el catalizador en el sistema. Por lo que, aunque se realice la reacción de reducción fotocatalítica del CO<sub>2</sub>, la presencia del fotocatalizador TiO<sub>2</sub> en presencia de luz UV no impacta en la cantidad absorbida de CO<sub>2</sub> o en el pH, que implica que la formación de especies de CO<sub>2</sub> en solución se mantiene inalterada (ver Figura 16).

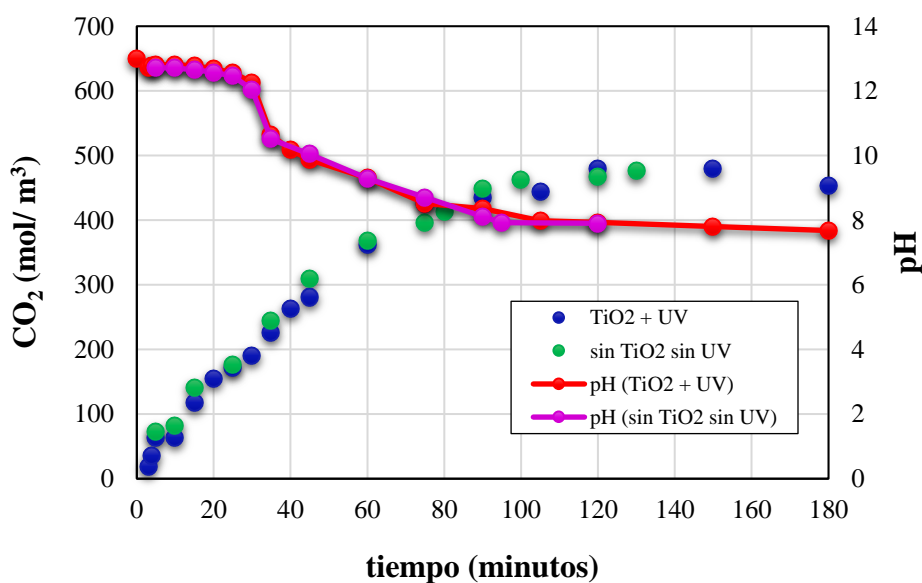


Figura 15. Uso de catalizador TiO<sub>2</sub> para la absorción de CO<sub>2</sub> en NaOH 0.5 M a 25°C



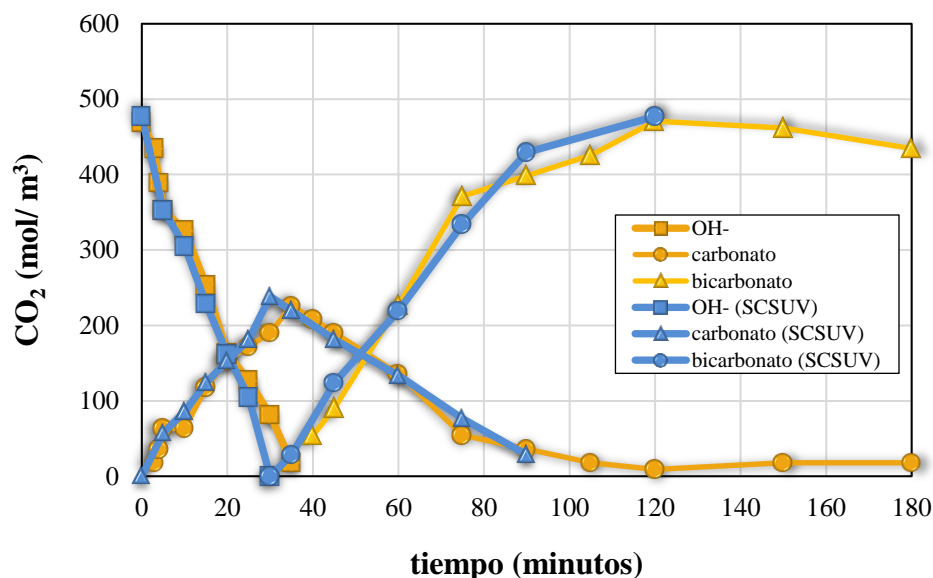


Figura 16. Uso de catalizador  $\text{TiO}_2$  para la absorción de  $\text{CO}_2$  en  $\text{NaOH}$  0.5 M a  $25^\circ\text{C}$  (SCSUV=sin catalizador y sin luz UV)

Los resultados del uso del catalizador  $\text{Cu-TiO}_2$ , así como el uso de éste en conjunto con radiación UV (254nm) se muestran en la Figura 17, se observa que entre el perfil de concentraciones obtenido sin el uso de catalizador y sin luz UV y el perfil usando el catalizador  $\text{Cu-TiO}_2$  no hay diferencia alguna tanto en el ascenso de la curva como en el estado estacionario, obteniendo una diferencia de 11% en la concentración de  $\text{CO}_2$  absorbido en el equilibrio (466.8 vs 416.5  $\text{mol/m}^3$ ). Aparentemente, con el uso del catalizador y adicionando luz UV se obtiene un perfil muy similar a las otras dos curvas; sin embargo, al inicio del perfil se observa un incremento en la concentración de  $\text{CO}_2$  respecto a las otras dos curvas, lo que pudiera atribuirse a la foto-activación del catalizador, no obstante, al transcurrir el tiempo las curvas se vuelven casi idénticas. La medición de pH es idéntica para cada punto monitoreado en los tres experimentos, lo cual indica que al adicionar el catalizador  $\text{Cu-TiO}_2$  a la fase acuosa, la cantidad de especies de  $\text{CO}_2$  formadas en la solución de  $\text{NaOH}$  0.5 M tiene el mismo comportamiento.

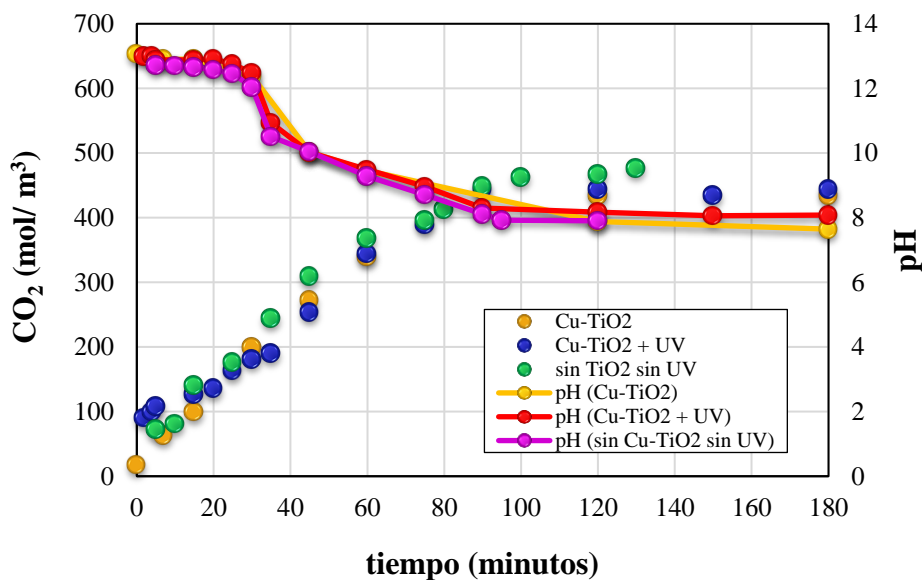


Figura 17. Absorción de CO<sub>2</sub> y perfil temporal de pH en NaOH 0.5M a 25°C en presencia de catalizador (Cu-TiO<sub>2</sub>)

#### 4.4 Actividad foto-catalítica en suspensión en el reactor capilar

Como exploración inicial, las muestras obtenidas a los 5, 60 y 300 minutos empleando el fotocatalizador Cu-TiO<sub>2</sub>, (obtenidas durante el monitoreo del efecto del catalizador durante la absorción de CO<sub>2</sub> (sección anterior)), se inyectaron en el cromatógrafo de líquidos operando las condiciones cromatográficas reportadas en la sección de anexos. Se observó la presencia de un pico en el mismo tiempo de retención del ácido fórmico con un rendimiento de 12 μmol/ g de catalizador.

Esas mismas muestras fueron analizadas por espectroscopía de infrarrojo (IR). Se observó la señal correspondiente a la absorción de CO<sub>2</sub>, que pertenece a la vibración del grupo carbonilo (C=O) presente en la banda de 1630 cm<sup>-1</sup> aproximadamente. Se observaron señales adicionales en el espectro, las cuales van incrementando en el transcurso del tiempo, que nos indican la transformación evidente del CO<sub>2</sub> hacia otros compuestos (Figura 18), como las de 1368 y 1058 cm<sup>-1</sup>.

Las señales en la banda de 3000 y 2921  $\text{cm}^{-1}$ , presentes en las muestras de 60 y 300 minutos, corresponden a enlaces C-C o C=C, en este número de onda la muestra de 5 minutos difiere de las otras dos ya que estas señales no están presentes, por lo que existe evidencia por IR de la formación de nuevas especies.

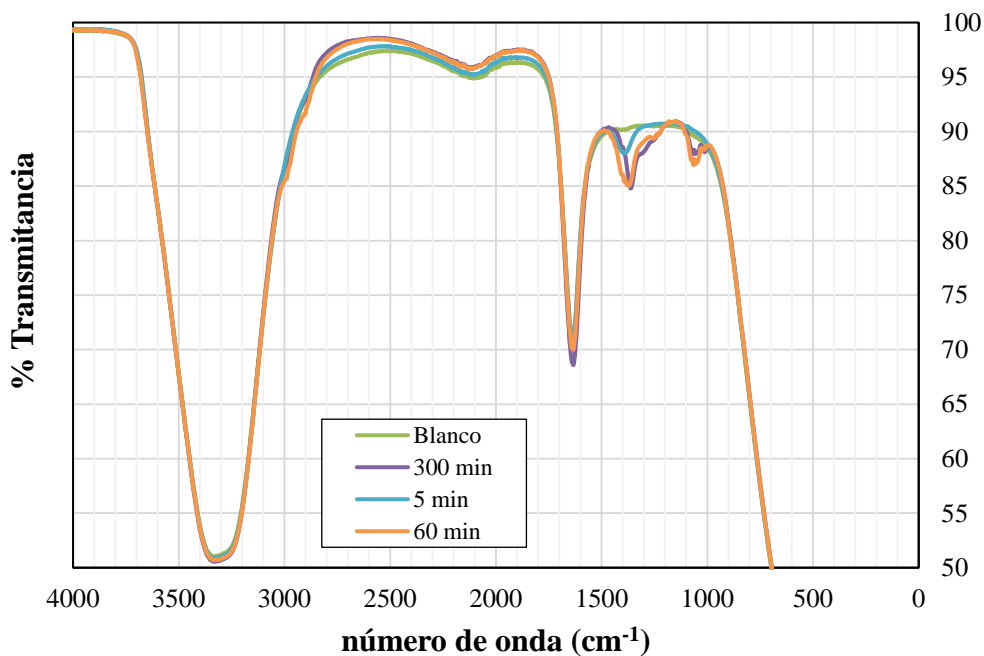


Figura 18. Espectro IR de las muestras obtenidas durante la absorción de  $\text{CO}_2$

Dado que se observó la formación de ácido fórmico en tiempos cortos, y su posterior desaparición, las muestras de reacción se tomaron en los tiempos que se indican en la Tabla 10. Cada una de ellas se inyectó al cromatógrafo HPLC para cuantificar la cantidad de ácido fórmico obtenida.

Tabla 10. Tiempo de monitoreo de la reacción para la formación de  $\text{HCOOH}$

# muestra	tiempo, segundos
1	0
2	8
3	30
4	60
5	300
6	600
7	900
8	1800
9	3000

#### 4.4.1 Efecto del tipo de catalizador

Se empleó  $\text{TiO}_2$  y  $\text{Cu-TiO}_2$  en suspensión con  $\text{NaOH}$  0.5M para llevar a cabo la reacción, la cual se realizó irradiando con luz UV y sin ella. Los resultados se muestran en la Figura 19, se puede apreciar que cuando se emplea solo la catálisis, el  $\text{HCOOH}$  no se forma con el catalizador  $\text{TiO}_2$  y con el  $\text{Cu-TiO}_2$  se forman hasta  $1477 \mu\text{mol}/\text{g}_{\text{cat}} \text{ h}$  (punto máximo en la segunda muestra), confirmando que este último catalizador puede activarse con luz visible. Al emplear fotocatalisis, el catalizador  $\text{TiO}_2$  logra activarse y formar  $255 \mu\text{mol}/\text{g}_{\text{cat}} \text{ h}$ , mientras que con  $\text{Cu-TiO}_2$  el incremento en la generación de  $\text{HCOOH}$  es mínimo (incremento a  $1743 \mu\text{mol}/\text{g}_{\text{cat}} \text{ h}$ ).

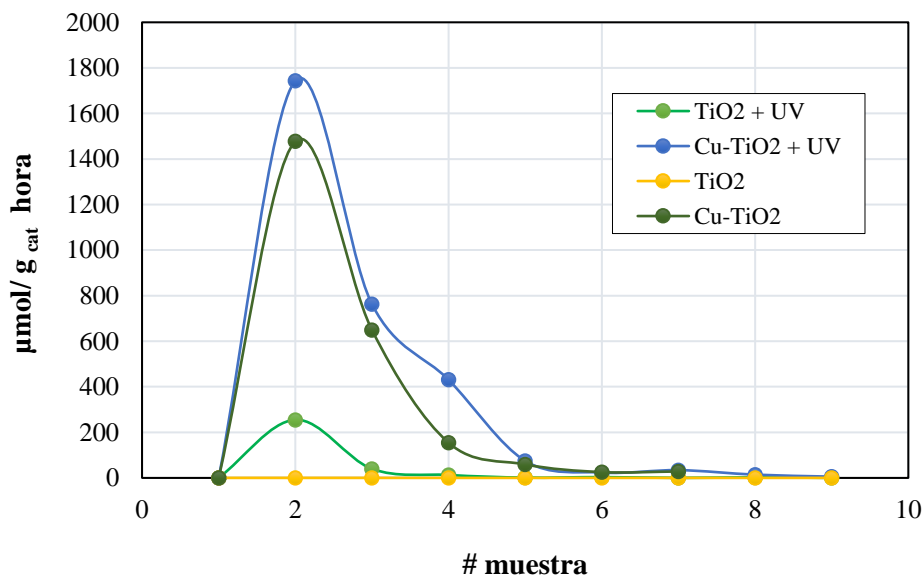


Figura 19. Efecto del tipo de catalizador.

#### 4.4.2 Efecto de la concentración de catalizador $\text{Cu-TiO}_2$

Se llevó a cabo la reacción modificando la concentración del catalizador  $\text{Cu-TiO}_2$ , de 0, 0.25, 0.5 y 1 g/L. Las Figuras 20 y 21 indican que el proceso efectivamente se encuentra influenciado por la concentración de catalizador pues su presencia en el sistema de reacción con una mayor o menor concentración repercute en la cantidad formada de ácido fórmico. Al incrementar la concentración disminuye la cantidad de  $\text{HCOOH}$  formada cuando no hay presencia de luz UV. En presencia de luz UV, la cantidad formada de  $\text{HCOOH}$  incrementa directamente proporcional a la concentración del catalizador. Este comportamiento muestra que se requiere activar el catalizador para que las

partículas fotoexcitadas promuevan la reducción del CO<sub>2</sub>, ya que a mayor concentración de catalizador las partículas activas incrementan.

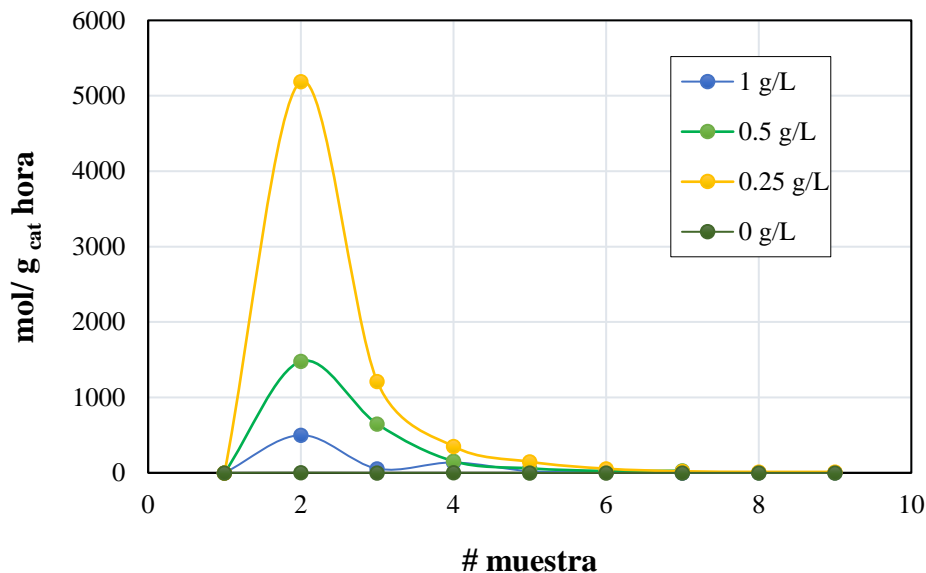


Figura 20. Efecto de la concentración de catalizador Cu-TiO<sub>2</sub> en suspensión durante la catálisis.

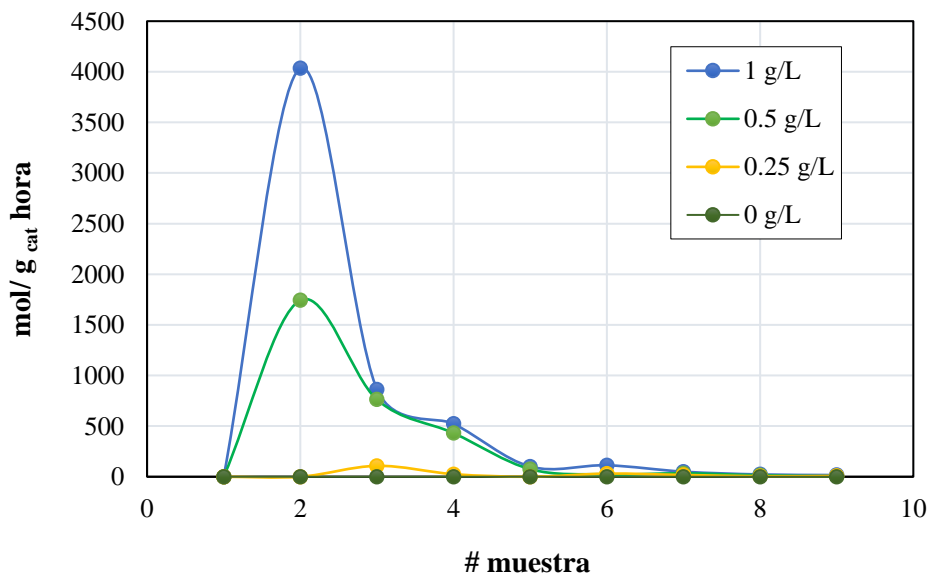


Figura 21. Efecto de la concentración de catalizador Cu-TiO<sub>2</sub> en suspensión durante la fotocatalisis.

### 4.4.3 Efecto de la longitud de onda ( $\lambda$ )

Conociendo que el fotocatalizador Cu-TiO<sub>2</sub> puede ser activado con luz visible, se estudió el efecto de la longitud de onda en la reacción de reducción fotocatalítica de CO<sub>2</sub> empleando el fotocatalizador Cu-TiO<sub>2</sub>, es notorio que esta variable tiene una gran influencia en la formación del ácido fórmico. Se logra la mayor producción de HCOOH en el experimento realizado a 368 nm a los 30 segundos de reacción (3100  $\mu\text{mol/g}_{\text{cat}} \text{ h}$ ) (Figura 22). Por otro lado, aunque se logre la activación del catalizador a 254 nm la producción de HCOOH fue menor que a 368 nm (1743  $\mu\text{mol/g}_{\text{cat}} \text{ h}$ ), se conoce que esta longitud de onda (254 nm) tiene un alto poder oxidante lo que pudiera explicar porque la cantidad de HCOOH detectada es más baja, o incluso que se esté empleando como intermediario para la formación de otros compuestos orgánicos y que la velocidad de consumo sea mayor que la velocidad de generación del HCOOH.

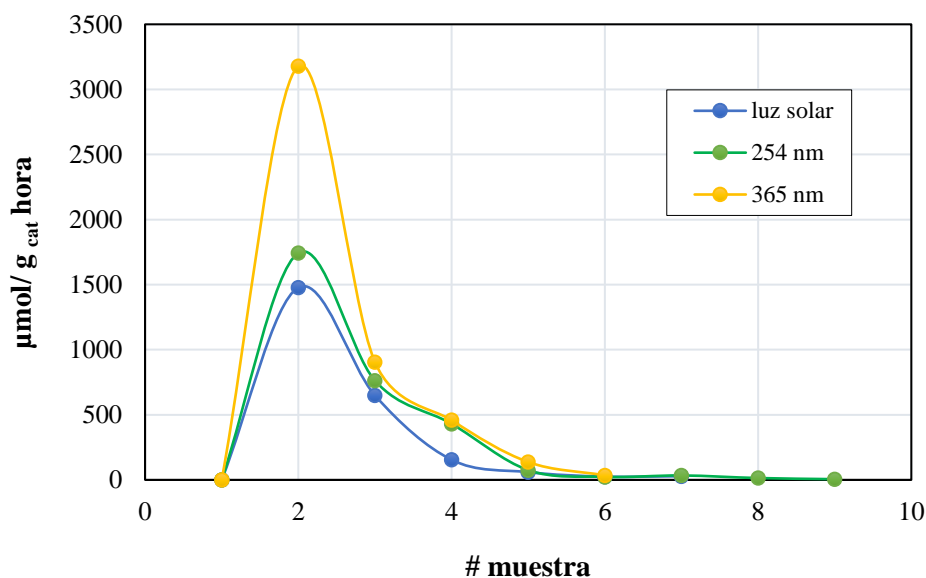


Figura 22. Efecto de la longitud de onda en el rendimiento catalítico del ácido fórmico

### 4.5 Actividad fotocatalítica en el reactor capilar impregnado con Cu-TiO<sub>2</sub>

La Figura 23 muestra los resultados obtenidos empleando el capilar impregnado con película de Cu-TiO<sub>2</sub>. Se observa generación de HCOOH a niveles mayores a los reportados en la bibliografía, por lo que es una alternativa de reactor para llevar a cabo la reducción de CO<sub>2</sub>.

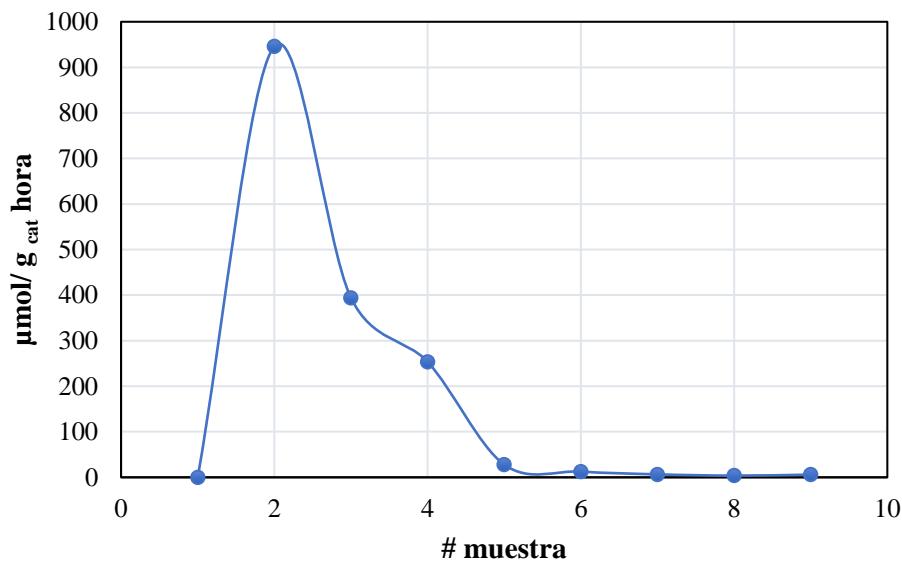


Figura 23. Actividad fotocatalítica para la generación de ácido fórmico en el reactor capilar impregnado con Cu-TiO<sub>2</sub>

#### 4.6 Mecanismo de reacción

Una vez evidenciada la transformación de CO<sub>2</sub> hacia HCOOH empleando el fotocatalizador Cu-TiO<sub>2</sub> en el reactor capilar surge la pregunta acerca de qué es lo que sucede en el transcurso de este proceso. Lo cual se puede explicar, haciendo uso del esquema propuesto en la Figura 24. Inicialmente, el CO<sub>2</sub> en fase gaseosa se hace fluir por la tubería hasta ingresar al reactor capilar, en donde entra en contacto con la fase acuosa, como el gas es puro, la resistencia en la *fase gaseosa* se desprecia ( $C_{Ag} \approx C_{Ai}$ ), considerando únicamente la resistencia en la fase líquida, una vez que el CO<sub>2</sub> se encuentra en solución, en la *fase líquida* se llevan a cabo las reacciones con el NaOH para obtener los iones carbonato, bicarbonato, e incluso ácido carbónico, así en el seno del líquido se encuentran esas especies ( $C_{Ab}$ ). Al mismo tiempo puede ocurrir que el CO<sub>2</sub> o alguna de esas especies se adsorban en la superficie del *catalizador Cu-TiO<sub>2</sub>* y se difundan a los sitios activos disponibles, una vez que reaccionan con las partículas foto-excitadas para generar el producto reducido (HCOOH) los productos se desorben del catalizador. En el catalizador se hace incidir luz ( $h\nu$ ) con la energía necesaria para excitar a los electrones de la banda de valencia (BV), los cuales se dirigen a la banda de conducción (BC), una vez formados estos sitios, se combinan con la especie donadora de electrones, en el esquema y en este caso representado por H<sub>2</sub>O, que genera un

radical  $\text{OH}^-$  y un protón  $\text{H}^+$  el cual se emplea para finalizar la reducción, el  $\text{CO}_2$  o aceptor de electrones se combina con el  $e^-$  de la banda de conducción para reducirse y generar la especie reducida ( $\text{HCOOH}$ ).

El conocimiento de lo que ocurre en la fotocatalisis aún es limitado y controversial, el esquema de la Figura 21 sugiere cómo podría ocurrir la formación del ácido fórmico. La adsorción de  $\text{CO}_2$  en la superficie del catalizador, disminuye la barrera energética para activar la molécula, esto ocurre debido a que la transferencia de 1  $e^-$  para enlazarse a la superficie del catalizador dobla la molécula y modifica su estructura lineal. Varios investigadores proponen que esta captura de 1  $e^-$  de la banda de conducción es el primer paso en el mecanismo de la reacción. Los huecos generados, normalmente son captados por el  $\text{H}_2\text{O}$  o iones  $\text{OH}^-$  u otro agente reductor como lo es  $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$  o  $\text{CH}_3\text{OH}$ , formando radicales  $\text{OH}^-$  y protones  $\text{H}^+$ . Los iones bicarbonato y ácido carbónico también pueden formar el radical formiato y un ión hidroxilo el cual participa entreteniéndolo algún hueco disponible evitando el decaimiento de los  $e^-$  foto-excitados presentes en la banda de conducción. El carbonato y el bicarbonato actúan como secuestradores de huecos ( $h^+$ ) y mejoran la actividad fotocatalítica.



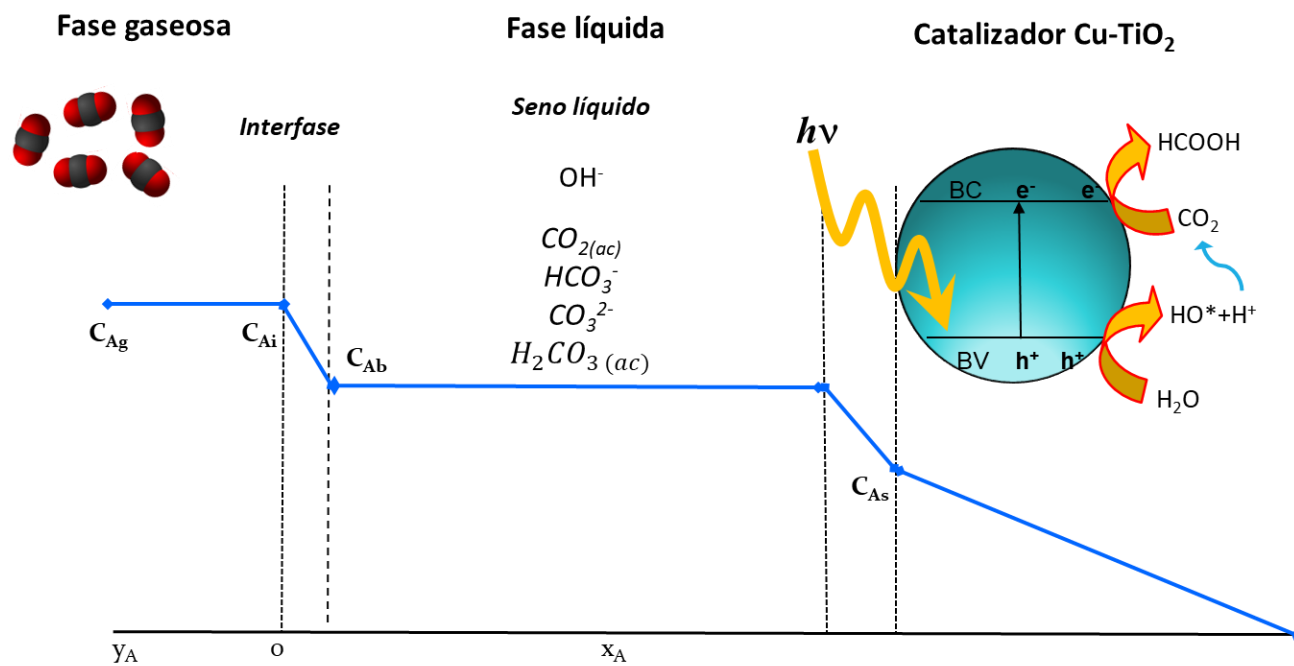


Figura 24. Proceso de absorción y reacción de CO<sub>2</sub> en la fase líquida para la generación de ácido fórmico empleando el catalizador Cu-TiO<sub>2</sub>

# **CAPÍTULO 5**

## **CONCLUSIONES**

## 5. CONCLUSIONES

Considerando los resultados obtenidos, se realizan las siguientes conclusiones:

- Se demostró actividad fotocatalítica en el reactor capilar de cuarzo recubierto en la pared interna con Cu-TiO<sub>2</sub> durante el proceso de reducción de CO<sub>2</sub>.
- Al emplear el catalizador Cu-TiO<sub>2</sub> 4% en suspensión en la reducción de CO<sub>2</sub> se detectó la formación de ácido fórmico mediante HPLC e IR.
- El ácido fórmico fue el compuesto orgánico identificado como producto del proceso de reducción fotocatalítica de CO<sub>2</sub>.
- La actividad fotocatalítica del TiO<sub>2</sub> en suspensión en el proceso de reducción de CO<sub>2</sub> para la producción de ácido fórmico es menor que la del catalizador 4% Cu-TiO<sub>2</sub> en suspensión.
- La producción máxima de ácido fórmico fue de 4033 μmol /g<sub>cat</sub> h cuando la reacción fue fotocatalizada por Cu-TiO<sub>2</sub> con una concentración de 1g/L, a 25°C y empleando una solución de NaOH 0.5M como agente reductor y captador de huecos.
- La longitud de onda de 254 nm es adecuada para la activación de los catalizadores TiO<sub>2</sub> y 4% Cu-TiO<sub>2</sub>.
- Existe mayor absorción de CO<sub>2</sub> agregando el NaOH 0.5M en solución acuosa, que empleando únicamente agua.
- El valor del coeficiente volumétrico de transferencia de masa, en la absorción de CO<sub>2</sub> con agua (absorción física), aumenta al disminuir la temperatura, ya que al disminuir la temperatura, la velocidad de difusión del gas es mayor.

- El coeficiente de transferencia de masa en la absorción de  $\text{CO}_2$  con NaOH en solución aumenta directamente con la temperatura, porque en este caso interviene la constante de velocidad de reacción y no solamente la velocidad de difusión, como en el caso de la absorción física.
- El método combinado de titulación y medición de pH permite monitorear el comportamiento de las diferentes especies iónicas que se pueden generar durante la absorción de  $\text{CO}_2$ .
- La producción de ácido fórmico empleando el fotocatalizador Cu-TiO<sub>2</sub> y NaOH 0.5 M a 0.5g/L es mayor empleando una longitud de onda de 365 nm que la de 254nm.
- La producción de ácido fórmico es directamente proporcional a la concentración del agente reductor y captador de huecos NaOH en solución.

# **CAPÍTULO 6**

## **RECOMENDACIONES**

## 6. RECOMENDACIONES TRABAJO FUTURO

Con la experimentación realizada en este trabajo de investigación, y como seguimiento de este trabajo; a futuro, se recomiendan los siguientes puntos:

1. Optimizar el control del flujo de gas al ingreso del reactor capilar, mediante el uso de un medidor de flujos bajos de CO<sub>2</sub>.
2. Optimizar las condiciones de reacción con la finalidad de incrementar la cantidad producida de ácido fórmico empleando el fotocatalizador Cu-TiO<sub>2</sub> en combinación con el reactor capilar (por ejemplo, manteniendo el pH constante).
3. Escalar el proceso empleando varios capilares para incrementar la generación de ácido fórmico.
4. Estudiar el efecto del agente reductor en fase gaseosa en lugar de emplearlo en fase líquida, como un reactor continuo.
5. Estudiar el efecto de la temperatura en la formación del ácido fórmico en la reacción de reducción de CO<sub>2</sub> al emplear el reactor capilar, ya que en el proceso de absorción de CO<sub>2</sub> se observó un efecto favorable al disminuir de 25°C a 10°C.
6. Se requiere mayor indagación del mecanismo de reacción al emplear los catalizadores Cu-TiO<sub>2</sub> en el reactor capilar, ya que el ácido fórmico generado tiende a disminuir después de cierto tiempo, indicando que se está transformando en otro producto orgánico, tal vez metanol, o metano.

# **CAPÍTULO 7**

## **REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] F. Gonell, A. V. Puga, B. Julián-López, H. García, and A. Corma, “Copper-doped titania photocatalysts for simultaneous reduction of CO<sub>2</sub> and production of H<sub>2</sub> from aqueous sulfide,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 180, pp. 263–270, 2016.
- [2] M. B. Ross *et al.*, “Designing materials for electrochemical carbon dioxide recycling,” *Nat. Catal.*, vol. 2, no. 8, pp. 648–658, 2019.
- [3] M. Höök and X. Tang, “Depletion of fossil fuels and anthropogenic climate change-A review,” *Energy Policy*, vol. 52, pp. 797–809, 2013.
- [4] N. Vu, C. Nguyen, S. Kaliaguine, and T. Do, “Reduced Cu/ Pt – HCa<sub>2</sub>Ta<sub>3</sub>O<sub>10</sub> Perovskite Nanosheets for Sunlight-Driven Conversion of CO<sub>2</sub> into Valuable Fuels,” vol. 1700048, pp. 1–11, 2017.
- [5] G. Shi, L. Yang, Z. Liu, X. Chen, J. Zhou, and Y. Yu, “Applied Surface Science Photocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> to CO over copper decorated g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanosheets with enhanced yield and selectivity,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 427, pp. 1165–1173, 2018.
- [6] N. Ambrožová, M. Reli, M. Šihor, P. Kuśtrowski, J. C. S. Wu, and K. Kočí, “Copper and platinum doped titania for photocatalytic reduction of carbon dioxide,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 430, pp. 475–487, 2018.
- [7] H. Xie, J. Wang, K. Ithisuphalap, G. Wu, and Q. Li, “Recent advances in Cu-based nanocomposite photocatalysts for CO<sub>2</sub> conversion to solar fuels,” *J. Energy Chem.*, vol. 26, no. 6, pp. 1039–1049, 2017.
- [8] Z. Xiong *et al.*, “Enhanced CO<sub>2</sub> photocatalytic reduction through simultaneously accelerated H<sub>2</sub> evolution and CO<sub>2</sub> hydrogenation in a twin photoreactor,” *J. CO<sub>2</sub> Util.*, vol. 24, no. November 2017, pp. 500–508, 2018.
- [9] J. Tan, Y. C. Lu, J. H. Xu, and G. S. Luo, “Mass transfer performance of gas-liquid segmented flow in microchannels,” *Chem. Eng. J.*, vol. 181–182, pp. 229–235, 2012.
- [10] I. Ganesh, “Electrochemical conversion of carbon dioxide into renewable fuel chemicals – The role of nanomaterials and the commercialization,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 59, pp. 1269–1297, 2016.
- [11] M. Tasbihi, M. Schwarze, M. Edelmannová, C. Spöri, P. Strasser, and R. Schomäcker, “Photocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> to hydrocarbons by using photodeposited Pt



- nanoparticles on carbon-doped titania,” *Catal. Today*, no. July, pp. 8–14, 2019.
- [12] T. Ming, R. De Richter, W. Liu, and S. Caillol, “Fighting global warming by climate engineering: Is the Earth radiation management and the solar radiation management any option for fighting climate change,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 31, pp. 792–834, 2014.
- [13] N. Singhal, A. Ali, A. Vorontsov, C. Pendem, and U. Kumar, “Efficient approach for simultaneous CO and H<sub>2</sub> production via photoreduction of CO<sub>2</sub> with water over copper nanoparticles loaded TiO<sub>2</sub>,” *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 523, pp. 107–117, 2016.
- [14] M. Tasbihi *et al.*, “On the selectivity of CO<sub>2</sub> photoreduction towards CH<sub>4</sub> using Pt/TiO<sub>2</sub> catalysts supported on mesoporous silica,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 239, no. July, pp. 68–76, 2018.
- [15] N. Shehzad, M. Tahir, K. Johari, and T. Murugesan, “A critical review on TiO<sub>2</sub> based photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction system : Strategies to improve efficiency,” vol. 26, no. May, pp. 98–122, 2018.
- [16] T. Covert, M. Greenstone, and C. R. Knittel, “Will we ever stop using fossil fuels?,” *J. Econ. Perspect.*, vol. 30, no. 1, pp. 117–138, 2016.
- [17] C. Mebrahtu, F. Krebs, S. Abate, S. Perathoner, G. Centi, and R. Palkovits, “and Challenges,” vol. 178, pp. 85–103, 2019.
- [18] G. Centi and S. Perathoner, “Opportunities and prospects in the chemical recycling of carbon dioxide to fuels,” *Catal. Today*, vol. 148, no. 3–4, pp. 191–205, 2009.
- [19] W. Li *et al.*, “A short review of recent advances in CO<sub>2</sub> hydrogenation to hydrocarbons over heterogeneous catalysts,” *RSC Adv.*, vol. 8, no. 14, pp. 7651–7669, 2018.
- [20] O. Ola, M. M. Maroto-Valer, and S. Mackintosh, “Turning CO<sub>2</sub> into valuable chemicals,” *Energy Procedia*, vol. 37, pp. 6704–6709, 2013.
- [21] P. Duarah, D. Haldar, V. S. K. Yadav, and M. Kumar, “Journal of Environmental Chemical Engineering Progress in the electrochemical reduction of CO<sub>2</sub> to formic acid : A review on current trends and future prospects,” *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 9, no. 6, p. 106394, 2021.
- [22] M. Sattari-najafabadi, M. N. Esfahany, Z. Wu, and B. Sunden, “Chemical Engineering & Processing : Process Intensi fication Mass transfer between phases in microchannels : A review,” *Chem. Eng. Process. Process Intensif.*, vol. 127, no. March, pp. 213–237, 2018.

- [23] H. Ganapathy, E. Al-hajri, and M. Ohadi, “Mass transfer characteristics of gas – liquid absorption during Taylor flow in mini / microchannel reactors,” *Chem. Eng. Sci.*, vol. 101, pp. 69–80, 2013.
- [24] O. Levenspiel, *Ingeniería de las reacciones químicas*, 2a edición. Reverté Ediciones, S.A. de C.V. México, 1998.
- [25] L. Hurtado, R. Natividad, and H. García, “Photocatalytic activity of Cu<sub>2</sub>O supported on multi layers graphene for CO<sub>2</sub> reduction by water under batch and continuous flow,” *Catal. Commun.*, vol. 84, pp. 30–35, Sep. 2016.
- [26] J. O. Olowoyo, M. Kumar, T. Dash, S. Saran, S. Bhandari, and U. Kumar, “Self-organized copper impregnation and doping in TiO<sub>2</sub> with enhanced photocatalytic conversion of H<sub>2</sub>O and CO<sub>2</sub> to fuel,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 43, no. 42, pp. 19468–19480, 2018.
- [27] J. Artz *et al.*, “Sustainable Conversion of Carbon Dioxide: An Integrated Review of Catalysis and Life Cycle Assessment,” *Chem. Rev.*, vol. 118, no. 2, pp. 434–504, 2018.
- [28] O. Ola and M. M. Maroto-Valer, “Review of material design and reactor engineering on TiO<sub>2</sub> photocatalysis for CO<sub>2</sub> reduction,” *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.*, vol. 24, pp. 16–42, 2015.
- [29] Y. Sohn, W. Huang, and F. Taghipour, “Applied Surface Science Recent progress and perspectives in the photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction of Ti-oxide-based nanomaterials,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 396, pp. 1696–1711, 2017.
- [30] A. Halder *et al.*, “Highly efficient Cu-decorated iron oxide nanocatalyst for low pressure CO<sub>2</sub> conversion,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 225, no. November 2017, pp. 128–138, 2018.
- [31] M. Edelmannová, K. Lin, J. C. Wu, I. Troppová, L. Čapek, and K. Kočí, “Photocatalytic hydrogenation and reduction of CO<sub>2</sub> over CuO/ TiO<sub>2</sub> photocatalysts,” *Appl. Surf. Sci.*, 2018.
- [32] M. Tahir, B. Tahir, N. Aishah, S. Amin, and H. Alias, “Applied Surface Science Selective photocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> by H<sub>2</sub> / H<sub>2</sub> to CH<sub>4</sub> and CH<sub>3</sub>OH over Cu-promoted In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ TiO<sub>2</sub> nanocatalyst,” vol. 389, pp. 46–55, 2016.
- [33] D. Ni, H. Shen, H. Li, Y. Ma, and T. Zhai, “Synthesis of high efficient Cu/TiO<sub>2</sub> photocatalysts by grinding and their size-dependent photocatalytic hydrogen production,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 409, pp. 241–249, 2017.

- [34] J. Moser, M. Grätzel, and R. Gally, "Inhibition of Electron-Hole Recombination in Substitutionally Doped Colloidal Semiconductor Crystallites," *Helv. Chim. Acta*, vol. 70, no. 6, pp. 1596–1604, 1987.
- [35] A. Ratcliff *et al.*, "Photocatalytic hydrogenation and reduction of CO<sub>2</sub> over CuO/ TiO<sub>2</sub> photocatalysts," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 377, no. March, pp. 297–303, 2018.
- [36] J. Jin, J. Luo, L. Zan, and T. Peng, "One-Pot Synthesis of Cu-Nanocluster-Decorated Brookite TiO<sub>2</sub> Quasi-Nanocubes for Enhanced Activity and Selectivity of CO<sub>2</sub> Photoreduction to CH<sub>4</sub>," *ChemPhysChem*, vol. 18, no. 22, pp. 3230–3239, 2017.
- [37] Z. Xiong *et al.*, "Applied Catalysis B : Environmental Selective photocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> into CH<sub>4</sub> over Pt-Cu<sub>2</sub>O TiO<sub>2</sub> nanocrystals : The interaction between Pt and Cu<sub>2</sub>O cocatalysts," vol. 202, pp. 695–703, 2017.
- [38] Y. N. Kavil, Y. A. Shaban, R. K. Al Farawati, M. I. Orif, M. Zobidi, and S. U. M. Khan, "Photocatalytic conversion of CO<sub>2</sub> into methanol over Cu-C/TiO<sub>2</sub> nanoparticles under UV light and natural sunlight," *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 347, pp. 244–253, 2017.
- [39] E. Karamian and S. Sharifnia, "On the general mechanism of photocatalytic reduction of CO<sub>2</sub>," *J. CO<sub>2</sub> Util.*, vol. 16, pp. 194–203, 2016.
- [40] M. Cheng, S. Yang, R. Chen, X. Zhu, Q. Liao, and Y. Huang, "Copper-decorated TiO<sub>2</sub> nanorod thin films in optofluidic planar reactors for efficient photocatalytic reduction of CO<sub>2</sub>," *Int. J. Hydrogen Energy*, 2017.
- [41] O. Ola and M. M. Maroto-Valer, "Review of material design and reactor engineering on TiO<sub>2</sub> photocatalysis for CO<sub>2</sub> reduction," *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.*, vol. 24, pp. 16–42, 2015.
- [42] V. D. B. C. Dasireddy, "Scalable combustion synthesis of copper-based perovskite catalysts for CO<sub>2</sub> reduction to methanol : Reaction structure-activity relationships , kinetics , and stability," vol. 250, 2022.
- [43] A. E. Nogueira *et al.*, "Unveiling CuO role in CO<sub>2</sub> photoreduction process – Catalyst or reactant?," *Catal. Commun.*, vol. 137, no. October 2019, 2020.
- [44] L. Wang *et al.*, "Anchored Cu(II) tetra(4-carboxylphenyl)porphyrin to P25 (TiO<sub>2</sub>) for efficient photocatalytic ability in CO<sub>2</sub> reduction," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 239, no. March, pp. 599–608, 2018.

- [45] L. Spadaro, F. Arena, P. Negro, and A. Palella, “Sunfuels from CO<sub>2</sub> exhaust emissions : Insights into the role of photoreactor configuration by the study in laboratory and industrial environment,” *J. CO<sub>2</sub> Util.*, vol. 26, no. February, pp. 445–453, 2018.
- [46] T. Xiang *et al.*, “Fabrication of nano copper oxide evenly patched on cubic sodium tantalate for oriented photocatalytic reduction of carbon dioxide,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 518, pp. 34–40, 2018.
- [47] H. Jiang, K. Katsumata, J. Hong, A. Yamaguchi, and K. Nakata, “Applied Catalysis B : Environmental Photocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> on Cu<sub>2</sub>O-loaded Zn-Cr layered double hydroxides,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 224, no. September 2017, pp. 783–790, 2018.
- [48] N. A. Deskins, “Photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction by highly dispersed Cu sites on TiO<sub>2</sub>,” vol. 7, no. 1, 2018.
- [49] M. Tasbihi *et al.*, “Photocatalytic reduction of carbon dioxide over Cu/ TiO<sub>2</sub> photocatalysts,” vol. 2, 2017.
- [50] R. Camarillo, S. Tostón, F. Martínez, and C. Jiménez, “Improving the photo-reduction of CO<sub>2</sub> to fuels with catalysts synthesized under high pressure : Cu/ TiO<sub>2</sub>,” no. September, 2017.
- [51] P. N. Paulino, V. M. M. Salim, and N. S. Resende, “Applied Catalysis B : Environmental Zn-Cu promoted TiO<sub>2</sub> photocatalyst for CO<sub>2</sub> reduction with H<sub>2</sub>O under UV light,” *Applied Catal. B, Environ.*, vol. 185, pp. 362–370, 2016.
- [52] R. Camarillo, S. Tostón, F. Martínez, C. Jiménez, and J. Rincón, “Improving the photo-reduction of CO<sub>2</sub> to fuels with catalysts synthesized under high pressure: Cu/TiO<sub>2</sub>,” *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, vol. 93, no. 5, pp. 1237–1248, 2018.
- [53] J. O. Olowoyo, M. Kumar, T. Dash, S. Saran, S. Bhandari, and U. Kumar, “ScienceDirect Self-organized copper impregnation and doping in TiO<sub>2</sub> with enhanced photocatalytic conversion of H<sub>2</sub>O and CO<sub>2</sub> to fuel,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 43, no. 42, pp. 19468–19480, 2018.
- [54] N. Singhal, A. Ali, A. Vorontsov, C. Pendem, and U. Kumar, “Applied Catalysis A : General Efficient approach for simultaneous CO and H<sub>2</sub> production via photoreduction of CO<sub>2</sub> with water over copper nanoparticles loaded,” *Applied Catal. A, Gen.*, vol. 523, pp. 107–117, 2016.
- [55] Y. N. Kavil *et al.*, “Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry

- Photocatalytic conversion of CO<sub>2</sub> into methanol over Cu-C / TiO<sub>2</sub> nanoparticles under UV light and natural sunlight,” *Journal Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 347, pp. 244–253, 2017.
- [56] E. V. Kondratenko, G. Mul, J. Baltrusaitis, G. O. Larrazábal, and J. Pérez-Ramírez, “Status and perspectives of CO<sub>2</sub> conversion into fuels and chemicals by catalytic, photocatalytic and electrocatalytic processes,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 6, no. 11, pp. 3112–3135, 2013.
- [57] M. Cheng, S. Yang, R. Chen, X. Zhu, and Q. Liao, “ScienceDirect Copper-decorated TiO<sub>2</sub> nanorod thin films in optofluidic planar reactors for efficient photocatalytic reduction of CO<sub>2</sub>,” *Int. J. Hydrogen Energy*, pp. 1–11, 2017.
- [58] L. Hurtado Alva, “Reactores capilares para fotosíntesis artificial,” Universidad Autónoma del Estado de México, 2016.
- [59] R. Natividad, R. Kulkarni, K. Nuithitikul, S. Raymahasay, J. Wood, and J. M. Winterbottom, “Analysis of the performance of single capillary and multiple capillary (monolith) reactors for the multiphase Pd-catalyzed hydrogenation of 2-butyne-1,4-diol,” *Chem. Eng. Sci.*, vol. 59, no. 22–23, pp. 5431–5438, 2004.
- [60] S. Maharjan, A. M. Elbaz, and W. L. Roberts, “Investigation on the formic acid evaporation and ignition of formic acid / octanol blend at elevated temperature and pressure,” *Fuel*, vol. c, no. November, p. 122636, 2021.
- [61] N. Mardini and Y. Bicer, “ScienceDirect Direct synthesis of formic acid as hydrogen carrier from CO<sub>2</sub> for cleaner power generation through direct formic acid fuel cell,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 46, no. 24, pp. 13050–13060, 2021.
- [62] L. Fan, Y. Lu, and H. Wang, “Electrochemical CO<sub>2</sub> reduction to high-concentration pure formic acid solutions in an all-solid-state reactor,” *Nat. Commun.*, pp. 1–9, 2020.
- [63] Q. Zhu *et al.*, “CO<sub>2</sub> reduction to formic acid via NH<sub>2</sub>-C@Cu<sub>2</sub>O photocatalyst in situ derived from amino modified Cu-MOF,” *J. CO<sub>2</sub> Util.*, vol. 54, no. August, p. 101781, 2021.
- [64] R. L. Camacho-mendoza and J. Cruz-borbolla, “Reaction mechanism for hydrogen production using the Pd<sub>4</sub> cluster and formic acid by DFT,” *Chem. Phys. Lett.*, vol. 755, no. July, p. 137794, 2020.
- [65] J. Guo, J. Tian, J. Deng, X. Yang, and B. Duan, “ScienceDirect Catalytic reduction of CO<sub>2</sub>

- by Al e Sn-CNTs composite for synthesizing formic acid,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 46, no. 58, pp. 29960–29971, 2021.
- [66] Q. Li, T. Huang, Z. Zhang, M. Xiao, H. Gai, and Y. Zhou, “Highly Efficient Hydrogenation of CO<sub>2</sub> to Formic Acid over Palladium Supported on Dication Poly ( ionic liquid ) s,” *Mol. Catal.*, vol. 509, no. May, p. 111644, 2021.
- [67] F. Conte, A. Tripodi, I. Rossetti, and G. Ramis, “Feasibility Study of the Solar-Promoted Photoreduction of CO<sub>2</sub> Energy Sources,” 2021.
- [68] P. Verma *et al.*, “Recent strategies for enhancing the catalytic activity of CO<sub>2</sub> hydrogenation to formate/ formic acid over Pd-based catalyst,” *J. CO<sub>2</sub> Util.*, vol. 54, no. August, p. 101765, 2021.
- [69] X. Guo, H. Zhang, H. Yang, Z. Bo, J. Yan, and K. Cen, “Single Ni supported on Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>O<sub>2</sub> for uninterrupted CO<sub>2</sub> catalytic hydrogenation to formic acid : A DFT study,” *Sep. Purif. Technol.*, vol. 279, no. August, p. 119722, 2021.
- [70] H. Zhang *et al.*, “Applied Catalysis B : Environmental An unprecedented hydride transfer pathway for selective photocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> to formic acid on TiO<sub>2</sub>,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 284, no. November 2020, p. 119692, 2021.
- [71] D. Giusi, C. Ampelli, C. Genovese, S. Perathoner, and G. Centi, “A novel gas flow-through photocatalytic reactor based on copper-functionalized nanomembranes for the photoreduction of CO<sub>2</sub> to C1-C2 carboxylic acids and C1-C3 alcohols,” *Chem. Eng. J.*, vol. 408, no. July 2020, p. 127250, 2021.
- [72] V. Nguyen and C. S. Wu, “Applied Catalysis A , General Recent developments in the design of photoreactors for solar energy conversion from water splitting and CO<sub>2</sub> reduction,” vol. 550, no. November 2017, pp. 122–141, 2018.
- [73] Z. Gao, C. Pan, C. Choi, and C. Chang, “Continuous-Flow Photocatalytic Microfluidic-Reactor for the Treatment of Aqueous Contaminants, Simplicity, and Complexity: A Mini-Review,” *Symmetry*, vol. 13, no. 2021, p. 1325, 2021.
- [74] G. Dong *et al.*, “Advanced oxidation processes in microreactors for water and wastewater treatment : Development , challenges , and opportunities,” *Water Res.*, vol. 211, p. 118047, 2022.
- [75] D. Cambi , C. Bottecchia, N. J. W. Straathof, V. Hessel, and T. No l, “Applications of Continuous-Flow Photochemistry in Organic Synthesis, Material Science, and Water

- Treatment,” *Chem. Rev.*, vol. 116, no. 17, pp. 10276–10341, 2016.
- [76] P. L. Suryawanshi, S. P. Gumfekar, B. A. Bhanvase, S. H. Sonawane, and M. S. Pimplapure, “A review on microreactors: Reactor fabrication, design, and cutting-edge applications,” *Chem. Eng. Sci.*, vol. 189, pp. 431–448, 2018.
- [77] S. Kim, D. H. Kim, W. Kim, Y. T. Cho, and N. X. Fang, “Additive Manufacturing of Functional Microarchitected Reactors for Energy, Environmental, and Biological Applications,” *Int. J. Precis. Eng. Manuf. - Green Technol.*, vol. 8, no. 1, pp. 303–326, 2021.
- [78] Y. Ren, *Advances in Microfluidic Technologies for Energy and Environmental Applications*. 2020.
- [79] M. Yew, Y. Ren, K. S. Koh, C. Sun, and C. Snape, “A Review of State-of-the-Art Microfluidic Technologies for Environmental Applications: Detection and Remediation,” *Glob. Challenges*, vol. 3, no. 1, p. 1800060, 2019.
- [80] R. Natividad, J. Cruz-Olivares, R. P. Fishwick, J. Wood, and J. M. Winterbottom, “Scaling-out selective hydrogenation reactions: From single capillary reactor to monolith,” *Fuel*, vol. 86, no. 9 SPEC. ISS., pp. 1304–1312, 2007.
- [81] L. Hurtado, D. Solís-Casados, L. Escobar-Alarcón, R. Romero, and R. Natividad, “Multiphase photo-capillary reactors coated with TiO<sub>2</sub> films: Preparation, characterization and photocatalytic performance,” *Chem. Eng. J.*, vol. 304, pp. 39–47, 2016.
- [82] L. Hurtado, R. Romero, and R. Natividad, “Multiphase photo-capillary reactors coated with TiO<sub>2</sub> films: preparation, characterization and photocatalytic performance,” *Chem. Eng. J.*, 2016.
- [83] J. J. Heiszwolf, M. T. Kreutzer, M. G. Van Den Eijnden, F. Kapteijn, and J. A. Moulijn, “Gas – liquid mass transfer of aqueous Taylor flow in monoliths,” vol. 69, pp. 51–55, 2001.
- [84] M. Ni, M. K. H. Leung, D. Y. C. Leung, and K. Sumathy, “A review and recent developments in photocatalytic water-splitting using TiO<sub>2</sub> for hydrogen production,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 11, no. 3, pp. 401–425, 2007.
- [85] R. Wang, B. Zhu, G. Zhang, and Y. Gao, “Theoretical study of CO<sub>2</sub> hydrogenation on Cu surfaces,” *J. Mol. Model.*, vol. 26, no. 8, 2020.
- [86] M. A. Ávila-López, E. Luévano-Hipólito, and L. M. Torres-Martínez, “CuO coatings on

- glass fibers: a hybrid material for CO<sub>2</sub> adsorption and photocatalytic reduction to solar fuels,” *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 31, no. 16, pp. 13957–13969, 2020.
- [87] M. L. Carreon, H. G. Carreon, J. Espino-valencia, and M. A. Carreon, “Photocatalytic degradation of organic dyes by mesoporous nanocrystalline anatase,” *Mater. Chem. Phys.*, vol. 125, no. 3, pp. 474–478, 2011.
- [88] J. Grzelka, P. Sobieszuk, R. Pohorecki, and P. Cygan, “Determination of the interfacial area and mass transfer coefficients in the Taylor gas – liquid flow in a microchannel,” vol. 66, pp. 6048–6056, 2011.
- [89] S. R. Skoog, Douglas A.; West, Donald M.; Holler, F. James; Crouch, *Fundamentos de Química Analítica, 9a. edición*. Cengage Learning.
- [90] H. S. Fogler, *Elementos de ingeniería de las reacciones químicas*, 4a ed. México: PEARSON EDUCACIÓN, 2008.
- [91] F. J. Beltrán, *Ozone reaction kinetics for water and wastewater systems*. Lewis Publishers, 2003.
- [92] R. A. T. O. Nijssing, R. H. Hendriksz, and H. Kramers, “Absorption of CO<sub>2</sub> in jets and falling films of electrolyte solutions, with and without chemical reaction,” *Chem. Eng. Sci.*, vol. 10, no. 1–2, pp. 88–104, 1959.
- [93] R. H. Perry, D. W. Green, and J. O. Maloney, *Manual del ingeniero químico*, 6a ed. McGraw-Hill, 1992.
- [94] L. Kucka, E. Y. Kenig, and A. Górak, “Kinetics of the gas-liquid reaction between carbon dioxide and hydroxide ions,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 41, no. 24, pp. 5952–5957, 2002.
- [95] P. V. Danckwerts and A. M. Kennedy, “The kinetics of absorption of carbon dioxide into neutral and alkaline solutions,” *Chem. Eng. Sci.*, vol. 8, no. 3–4, pp. 201–215, 1958.
- [96] R. Pohorecki and W. Moniuk, “Kinetics of reaction between carbon dioxide and ions in aqueous electrolyte solutions,” *Chem. Eng. Sci.*, vol. 43, no. 7, pp. 1677–1684, 1988.
- [97] O. Avilés-García, J. Espino-Valencia, R. Romero, J. L. Rico-Cerda, M. Arroyo-Albiter, and R. Natividad, “W and Mo doped TiO<sub>2</sub>: Synthesis, characterization and photocatalytic activity,” *Fuel*, vol. 198, pp. 31–41, 2017.



# ANEXOS

## ANEXOS

### A.1 Procedimiento para realizar el estudio hidrodinámico

Para llevar a cabo este estudio se realizaron los siguientes pasos:

- a) Verificar que la zona de trabajo y el material a emplear se encuentren limpios.
- b) Montar el sistema de absorción/reacción ilustrado en la Figura 10, asegurándose de que las conexiones se encuentren libres de fugas.
- c) Realizar un lavado previo con 60 mL de agua desionizada, haciendo recircular el agua, por medio de la bomba peristáltica, a través de las mangueras, conexiones y el reactor capilar. Al finalizar, desechar el agua de lavado.
- d) Iniciar el acondicionamiento del baño de temperatura hasta alcanzar la temperatura en estudio.
- e) Adicionar 60 mL del absorbente, regular la velocidad ajustando el flujo en la bomba.
- f) Abrir la válvula de alimentación de CO<sub>2</sub> al reactor y ajustar la velocidad, utilizando el medidor de flujo.
- g) Modificar los flujos de gas y líquido, uno a la vez, permitir estabilizar ambos flujos y registrar el régimen hidrodinámico observado en el reactor capilar.
- h) Cambiar la temperatura o el absorbente, una vez que se haya finalizado con el estudiado.
- i) Al finalizar el experimento cerrar la válvula de alimentación del gas, lavar el reactor (inciso c) y desconectar las mangueras y conexiones.
- j) Limpiar área de trabajo y el material empleado.

### A.2 Procedimiento para realizar la reacción de reducción fotocatalítica de CO<sub>2</sub>

Para llevar a cabo este estudio se realizaron los pasos a-e de la sección A1, continuando con lo siguiente:

- f) Adicionar 30 mg de catalizador en polvo al agente reductor e inmediatamente,
- g) Abrir la válvula de alimentación de CO<sub>2</sub> al reactor y ajustar la velocidad, utilizando el medidor de flujo.

- h) Encender la lámpara de radiación UV.
- i) Tomar una muestra de la fase líquida empleando una pipeta limpia (2 mL) y colocarla en un vial de vidrio de 2 mL. El muestreo se realizó desde 0 minutos hasta 4 horas.
- j) Cuantificar el contenido del compuesto formado en la fase líquida, por cromatografía de líquidos de alta resolución.
- k) Una vez finalizado el tiempo de muestreo, apagar la lámpara de radiación UV, apagar la bomba peristáltica, y cerrar la válvula de alimentación del gas.
- l) Separar el catalizador de la fase líquida mediante filtración.
- m) Lavar el reactor con agua desionizada.
- n) Realizar la disposición de los residuos de acuerdo a normas o procedimientos requeridos.
- o) Limpiar área de trabajo y lavar el material empleado.

### A.3 Condiciones del método HPLC para la determinación de ácido fórmico

Tabla 11. Condiciones cromatográficas para la determinación de ácido fórmico por HPLC

<b>Columna</b>	Aminex HPX-87H 300 x 7.8 mm Bio Rad
<b>Fase móvil</b>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 3mM 100%
<b>Modo</b>	isocrático
<b>Flujo</b>	0.5 mL/ min
<b>Temperatura de columna</b>	35°C
<b>Temperatura automuestreador</b>	4°C
<b>Longitud de onda</b>	205 nm
<b>Volumen de inyección</b>	20 µL

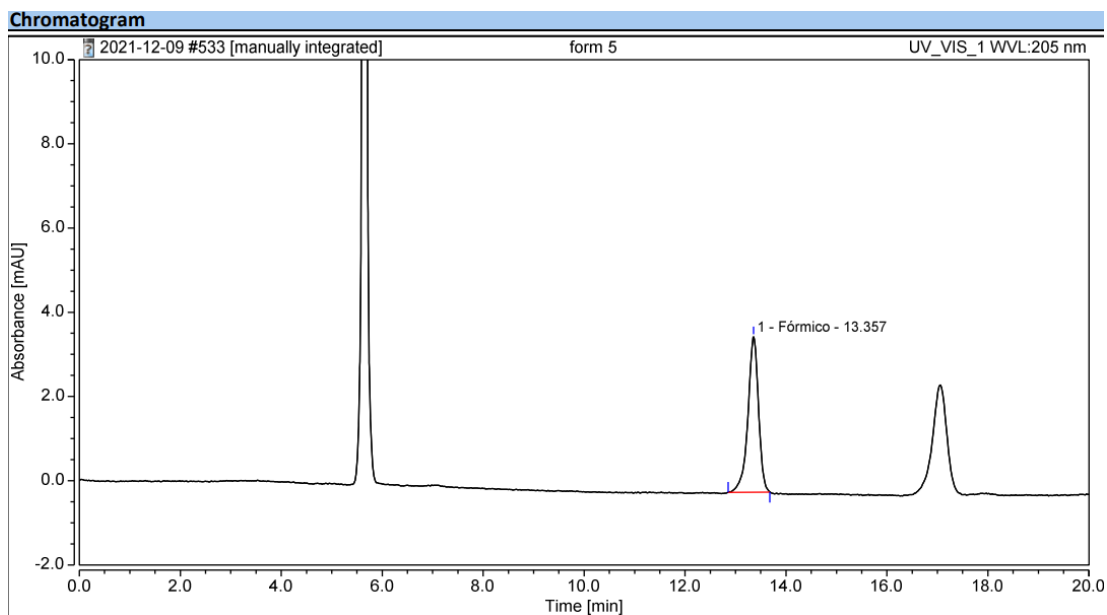


Figura 25. Cromatograma típico por HPLC de una inyección de ácido fórmico

#### A.4 Curva de calibración de ácido fórmico por HPLC

Tabla 12. Datos para la construcción de la curva de calibración de ácido fórmico, por HPLC

Concentración ácido fórmico (mol/L)	Área (mAU*min)
0	0
0.000198	1.6845
0.000396	3.391
0.000594	5.05
0.000792	6.6995
0.00099	8.3635

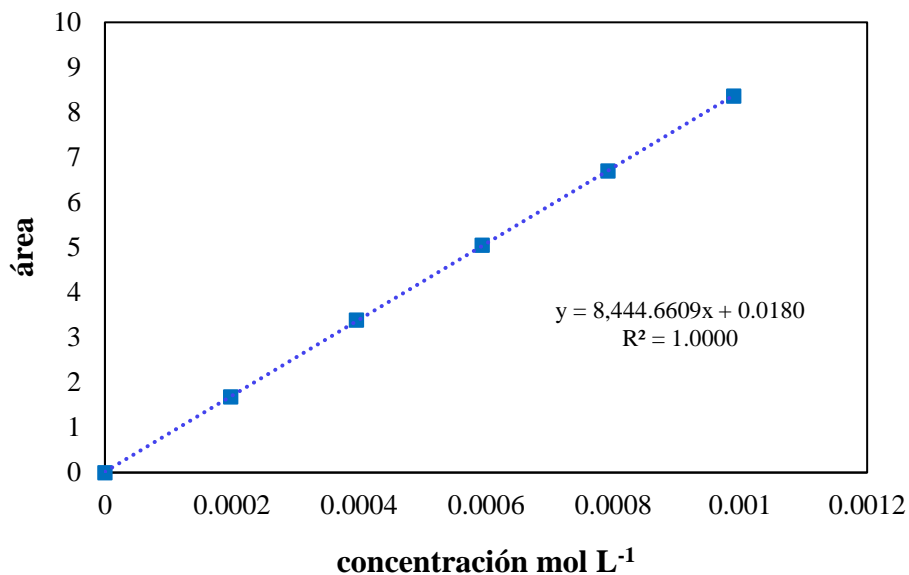


Figura 26. Curva de calibración para la cuantificación de ácido fórmico

#### Parámetros de la curva de calibración:

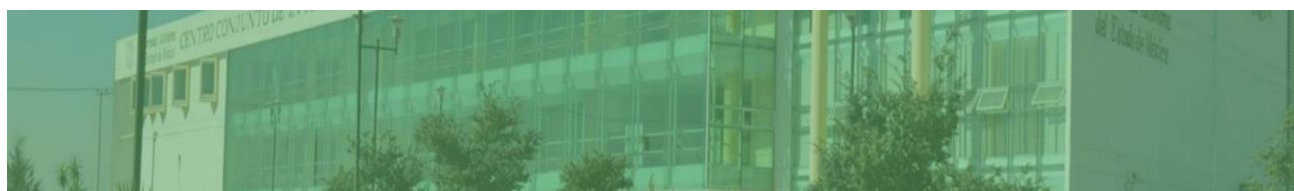
Coficiente de determinación: 1.0000

Pendiente: 8444.6609

Intercepto: 0.0180

## A.5 Participación en conferencias y como asesor externo en tesis de licenciatura

- 1) Conferencia “Absorción de CO<sub>2</sub>” en el XI Simposio Interno del CCIQS 2020.
- 2) Asesora externa en tesis de licenciatura “Absorción de CO<sub>2</sub> en capilares”.
- 3) Asesora externa en tesis de licenciatura “Absorción de CO<sub>2</sub> en una columna de burbujeo de flujo paralelo descendente”.



### El Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable UAEM-UNAM

---

Otorga la presente constancia a

*M. en C. Rosaura Peña Calixto*

Por su valiosa participación en XI Simposio Interno del CCIQS 2020  
realizado el 7 de diciembre del 2020 con la conferencia intitulada:

**"Absorción de CO<sub>2</sub>"**

Dr. Vojtech Jancik  
Coordinador



Windows  
Activación para activ



Universidad Autónoma del Estado de México

Facultad de Química  
Evaluación Profesional

A través de la Subdirección Académica de la Facultad de Química  
Otorga la

**CONSTANCIA A**  
**M. en C. Q. Rosaura Peña Calixto**

Como Asesor Externo del trabajo:

"Absorción de CO<sub>2</sub> en capilares.."

En la modalidad de: Tesis

Del pasante: Daniel Omar Morales Morales

Con No. de cuenta: 1111531

De la licenciatura: Ingeniero Químico

Fecha de la evaluación profesional: 22 de junio de 2020

Exhortándole a continuar cumpliendo como hasta ahora con profesionalismo su  
compromiso institucional.

Esta constancia ha sido avalada por los H.H. Consejos Académico y de Gobierno en las  
sesiones ordinarias del 29 y 30 de marzo de 2016.

**ATENTAMENTE**

"2020, Año del 25 Aniversario de los Estudios de Doctorado de la UAEM"

  
P.A.

**Dra. María Fernanda Ballesteros Rivas**

**Subdirectora Académica**



U. A. E. M.  
FACULTAD DE QUÍMICA  
SUBDIRECCIÓN ACADÉMICA

Toluca, México, 15 de junio de 2020

Facultad de Química de la UAEM,  
Paseo Colón Esq. Paseo Tollocan,  
Col. Residencial Colón. C.P. 50120.  
Toluca, Estado de México  
Tel. (722) 2175109 / 2173890  
fqim@uaemex.mx





8.4 Nombramiento de Asesor para la Evaluación Profesional

Procedimiento de Evaluación Profesional  
Facultad de Química  
Subdirección Académica  
Departamento de Evaluación Profesional

Versión: 1  
Fecha: 19/10/2016

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MÉXICO,  
a través del  
Área de Evaluación Profesional

Otorga el presente

**NOMBRAMIENTO**

A: M.C.Q. Rosaura Peña Calixto

Como Asesor Externo de Trabajo de Evaluación Profesional

LICENCIATURA: Ingeniero Químico

NOMBRE DEL PASANTE:

Salgado  
Apellido Paterno

Catarino  
Apellido Materno

Marco Antonio  
Nombre(s)

No. DE CUENTA: 1520669

OPCIÓN DE EVALUACIÓN PROFESIONAL: Tesis

TÍTULO DEL TRABAJO PARA EVALUACIÓN PROFESIONAL "Absorción de CO<sub>2</sub> en una columna de burbujeo de flujo paralelo-desendente."

Informando que se debe atender a lo establecido en el dictamen de revisión de protocolo (anexo 8.3) así mismo que el plazo para concluir el trabajo de Evaluación Profesional deberá apearse a lo establecido en el Reglamento Interno, así como las disposiciones aplicables del propio organismo académico.

ATENTAMENTE  
PATRIA, CIENCIA Y TRABAJO

"2020, Año del 25 Aniversario de los Estudios de Doctorado de la UAEM"

E.S.P. JACQUELINE MIRIAM REYES DELGADO  
JEFE DEL DEPARTAMENTO DE EVALUACIÓN PROFESIONAL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MÉXICO  
FACULTAD DE QUÍMICA  
SUBDIRECCIÓN ACADÉMICA  
DEPARTAMENTO DE EVALUACIÓN PROFESIONAL

Recibí original  
06 / Nov / 2020

Toluca, Mex 02 septiembre de 2020

DOCUMENTO CONTROLADO EN EL SITIO WEB DEL SGC, QUE SE ENCUENTRA DISPONIBLE EXCLUSIVAMENTE PARA LA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MÉXICO. PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL.