



UNIVERSIDADE DA CORUÑA
FACULTAD DE CIENCIAS

Grado en Química

Memoria del Trabajo de Fin de Grado

***EXPLORANDO LA FOTOSÍNTESIS ARTIFICIAL:
PROCESOS REDUCTIVOS SOBRE SUPERFICIES***

***EXPLORANDO A FOTOSÍNTESE ARTIFICIAL:
PROCESOS REDUTIVOS SOBRE SUPERFICIES***

***EXPLORING ARTIFICIAL PHOTOSYNTHESIS:
REDUCTIVE PROCESSES ON SURFACES***

**Directores: Moisés Canle López
María Isabel Fernández Pérez**

LAURA CARRAL SEOANE

Curso: 2015/2016 – Convocatoria: septiembre

Resumen

El aumento cada vez mayor de la concentración de CO₂ en todo el planeta preocupa enormemente por su implicación en el efecto invernadero y sus consecuencias. Por este motivo, en la actualidad existen varias líneas de investigación que buscan reducir su concentración en la atmósfera. Una de ellas es su transformación mediante fotorreducción bajo la luz solar en otros compuestos menos perjudiciales y que puedan resultar útiles; pero para ello es necesario sintetizar catalizadores activados por la luz solar que sean capaces de llevar a cabo dicha reacción con éxito, tarea relacionada con el área de la fotoquímica y fotocatalisis y en la que se centra este proyecto.

Así pues, en el presente Trabajo de Fin de Grado se llevó a cabo la síntesis y caracterización de nanopartículas de ZnO y ZnO funcionalizado con monoetanolamina (MEA) con el propósito de utilizarlas como fotocatalizadores para la reducción de CO₂ a otros derivados como CO, HCO₂H, HCHO, CH₃OH y CH₄; y comparar sus rendimientos.

Para caracterizar los productos obtenidos se utilizaron las siguientes técnicas: difracción de rayos X en polvo (DRX-P), fluorescencia de rayos X (FRX), espectroscopía de IR (FT-IR), microscopía electrónica de transmisión (MET) y de barrido (MEB), adsorción de N₂ y espectroscopía de reflectancia difusa UV-Vis (ERD). La composición de los gases resultantes de la fotorreducción fue seguida mediante cromatografía de gases (CG).

Se comprobó que ambos productos sintetizados se correspondían a nanopartículas de ZnO de estructura wurzita con un 98% de pureza y eran activados con la luz solar. Además, el producto funcionalizado efectivamente estaba enlazado covalentemente a la MEA y obtenía una mayor adsorción de N₂ frente al ZnO. El procedimiento, en su conjunto, apunta a la existencia de un proceso de fotorreducción de CO₂. Sin embargo, no fue posible llevar a cabo comparaciones entre la eficiencia de ambos catalizadores, dado que los productos esperados estaban por debajo del límite de detección.

Palabras clave: fotoquímica, fotocatalisis, fotorreducción, semiconductores, ZnO, CO₂, energía solar, química sostenible.

Resumo

O aumento cada vez maior da concentración de CO₂ en todo o planeta preocupa enormemente pola súa implicación no efecto invernadoiro e as súas consecuencias. Por este motivo, na actualidade existen varias liñas de investigación que buscan reducir a súa concentración na atmosfera. Unha delas é a súa transformación mediante fotorreducción baixo a luz solar noutros compostos menos prexudiciais e que poidan resultar útiles; pero para iso é necesario sintetizar catalizadores activados pola luz solar que sexan capaces de levar a cabo dita reacción con éxito, tarefa relacionada coa área da fotoquímica e fotocatalise e na que se centra este proxecto.

Así pois, no presente Traballo de Fin de Grao levouse a cabo a síntese e caracterización de nanopartículas de ZnO e ZnO funcionalizado con monoetanolamina (MEA) co propósito de utilizalas como fotocatalizadores para a redución de CO₂ a outros derivados como CO, HCO₂H, HCHO, CH₃OH e CH₄; e comparar os seus rendementos.

Para caracterizar os produtos obtidos utilizáronse as seguintes técnicas: difracción de raios X en po (DRX-P), fluorescencia de raios X (FRX), espectroscopia de IR (FT-IR), microscopia electrónica de transmisión (MET) e de varrido (MEV), adsorción de N₂ e espectroscopia de reflectancia difusa UV-Vis (ERD). A composición dos gases resultantes da fotorreducción foi seguida mediante cromatografía de gases (CG).

Comprobouse que ambos os produtos sintetizados correspondíanse a nanopartículas de ZnO de estrutura wurzita cun 98% de pureza e eran activados coa luz solar. Ademais, o produto funcionalizado efectivamente estaba enlazado covalentemente á MEA e obtiña unha maior adsorción de N₂ fronte ao ZnO. O procedemento, no seu conxunto, apunta á existencia dun proceso de fotorreducción de CO₂. Con todo, non foi posible levar a cabo comparacións entre a eficiencia dos dous catalizadores, dado que os produtos esperados estaban por baixo do límite de detección.

Palabras clave: fotoquímica, fotocatalise, fotorreducción, semiconductores, ZnO, CO₂, enerxía solar, química sustentable.

Summary

The worldwide increase of CO₂ concentration is highly worrying, due to its involvement in greenhouse effect and the corresponding consequences. For this reason, there are currently several research lines aiming to reduce CO₂ concentration in the atmosphere. One of these is its photoreductive transformation to less environmentally lesive (and more useful) compounds using sunlight. For this, it is necessary to use catalysts that may be photoactivated by sunlight and that are able to successfully perform this reaction. This is fully involved in the fields of photochemistry and photocatalysis for Green Chemistry purposes, the core of this project.

In this End of Degree Thesis we carried out the synthesis and characterization of ZnO and monoethanolamine (MEA)-functionalized ZnO nanoparticles, with the aim to used them as photocatalysts for the reduction of CO₂ to other derived molecules, such as CO, HCO₂H, HCHO, CH₃OH or, ideally, CH₄, and to compare their yields.

To characterize the obtained products we used the following techniques: X-ray powder diffraction (XRD), X-ray fluorescence (XRF), Fourier transformed IR spectroscopy (FT-IR), transmission electron microscopy (TEM) and scanning electron microscopy (SEM), N₂ adsorption and diffuse reflectance spectroscopy (DRS). The final gas composition after photoreductin was followed by gas chromatography (GC).

Both synthesized photocatalysts showed a wurzite ZnO structure, with 98% purity and were sunlight activated. Besides, the functionalized catalyst was covalently bonded to MEA and showed a higher N₂ adsorption as compared to ZnO. The procedure, as a whole, points to the existence of a photoreduction of CO₂. However, it was not possible to carry out efficiency comparisons between both catalysts, as the expected products were below detection limits.

Keywords: photochemistry, photocatalysis, photoreduction, semiconductors, ZnO, CO₂, solar fuels, Green Chemistry.

Índice

Capítulo 1. Introducción y objetivos	1
Capítulo 2. Antecedentes bibliográficos	2
2.1. Papel del CO ₂ en el cambio climático	2
2.2. Métodos para la captación de CO ₂ e iniciativas para su reducción	4
2.2.1. Captación de CO ₂ en la actualidad.....	4
2.2.2. Captura y almacenamiento de CO ₂	5
2.2.3. Transformación del CO ₂	7
2.3. Fotoquímica: introducción y aplicaciones	9
2.3.1. Fotoquímica.....	9
2.3.2. Aplicaciones: fotocatalisis a través de semiconductores	16
2.4. El semiconductor y fotocatalizador ZnO	20
2.5. Fotorreducción del CO ₂ en presencia de H ₂ O.....	21
2.6. Bibliografía	24
Capítulo 3. Materiales y métodos	27
3.1. Métodos para la síntesis de nanopartículas de ZnO	27
3.2. Síntesis del nanopolvo de ZnO y ZnO-MEA	28
3.2.1. Reactivos y disolventes	28
3.2.2. Material y equipos	28
3.2.3. Procedimiento experimental	29
3.3. Experimentos de fotorreducción de CO ₂	31
3.3.1. Reactivos y disolventes	31
3.3.2. Material y equipos	31
3.3.3. Procedimiento experimental	33
3.4. Caracterización del ZnO y ZnO-MEA	36
3.5. Análisis de las muestras gaseosas obtenidas tras la fotorreducción.....	40
3.6. Bibliografía	41
Capítulo 4. Resultados y discusión	42
4.1. Caracterización de los productos sintetizados	42
4.2. Resultados de la fotorreducción de CO ₂	46
Capítulo 5. Conclusiones. Conclusión. Conclusions.	49

Capítulo 1. Introducción y objetivos

El creciente aumento de la concentración de CO₂ en todo el planeta preocupa enormemente por la intensificación del efecto invernadero que provoca y su repercusión en el cambio climático. Por eso, en los últimos años se ha estado investigando cómo reducir la presencia de este gas en la atmósfera. Una de las líneas de investigación que ya se está probando es la captación y almacenamiento de CO₂ en las industrias donde se produce. Sin embargo, el peligro que entraña inyectar este gas a presión en el subsuelo mantiene abiertas otras líneas de investigación menos maduras como su transformación en otros compuestos no contaminantes y que puedan resultar interesantes económicamente, como el CH₄ que se puede utilizar como fuente de energía.

Para esta transformación del CO₂ se ha pensado en la utilización de energía solar, en lugar de otras fuentes dependientes de los combustibles fósiles que aumentarían las emisiones de este gas a la atmósfera. Por ello, las investigaciones en este campo se han centrado en el diseño y síntesis de fotocatalizadores inocuos para el medioambiente, según los principios de la química sostenible, que se activen con la luz solar y que sean capaces de reducir este gas eficientemente, y en las cuales se han obtenido prometedores resultados. Este tipo de reacciones se engloban dentro del área de la fotoquímica, la cual será profundizada en este estudio.

Por todo lo expuesto se ha diseñado el siguiente Trabajo de Fin de Grado cuyos objetivos son los siguientes:

- Profundizar en el conocimiento de la fotoquímica y diseño de fotocatalizadores.
- Sintetizar y caracterizar nanopartículas de ZnO y ZnO funcionalizado con monoetanolamina para utilizarlas como fotocatalizadores en la reducción de CO₂ puro y comprobar los resultados según los productos de la reacción obtenidos.
- Adquisición de las competencias del Trabajo de Fin de Grado como la búsqueda y selección de información bibliográfica, el trabajo en el laboratorio de forma autónoma y colaborativa; la destreza para plantear, discutir y comunicar hipótesis y resultados de los que extraer conclusiones; la expresión correcta utilizando la terminología científica y las TICs tanto oral como escrita; y valorar la importancia de la investigación, la innovación y el desarrollo tecnológico en el avance socioeconómico y cultural de la sociedad.

Capítulo 2. Antecedentes bibliográficos

2.1. Papel del CO₂ en el cambio climático

El dióxido de carbono, CO₂, es un gas incoloro, inodoro y necesario para la existencia de vida en la Tierra ya que es parte esencial del ciclo de carbono. Se trata de una molécula muy estable, y por tanto poco reactiva, apolar y lineal con una distancia entre los enlaces C=O de 116 pm.¹

Como bien es conocido, las concentraciones de CO₂, CH₄ y NO_x, todos ellos gases de efecto invernadero (GEI), han aumentado, sobre todo, por la utilización de combustibles fósiles, la deforestación y otras actividades humanas promovidas por el crecimiento económico y demográfico, y son actualmente muy superiores a los valores preindustriales.² Como consecuencia, en la atmósfera se ha incrementado la absorción de radiación infrarroja produciendo un efecto invernadero intensificado.

Aunque el CO₂ sea el GEI con una menor liberación de calor por kilogramo, es el gas más abundantemente emitido a la atmósfera, por lo que el porcentaje del efecto invernadero debido al CO₂, es con diferencia, el mayor de todos con un 63% como se puede ver en la figura 2.1.²

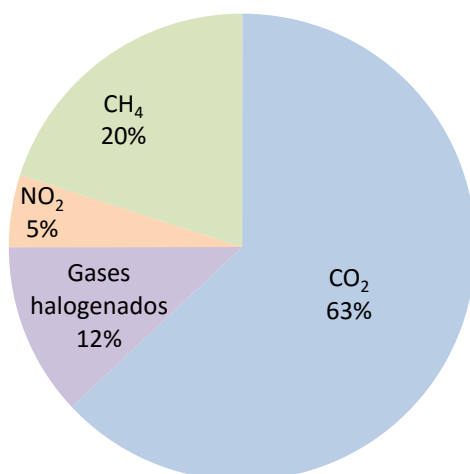


Figura 2.1. Gases de efecto invernadero (adaptado de UNFCCC, 2004b) y porcentaje de efecto invernadero causado según la cantidad.³

Entre las consecuencias del incremento del efecto invernadero destaca el aumento global de la temperatura, tanto en las zonas terrestres como en los océanos, y el aumento del nivel de los océanos y de su acidez.

Una clara prueba de este aumento en las concentraciones de CO₂ se refleja en que, este año 2016, es el primero en el que se han superado los valores de 400 ppm de CO₂ atmosférico durante todo el año en el observatorio de Mauna Loa (Hawái), considerado un lugar de referencia para el estudio de los gases de efecto invernadero debido a que es el centro meteorológico más antiguo del mundo, creado en 1958, año en el cual solo registraron alrededor de 315 ppm.⁴ En la figura 2.2 se muestra una gráfica expresada en partes por millón en volumen, donde se puede ver la evolución de la concentración de CO₂ en este observatorio desde marzo de 1958 hasta agosto de 2016 representada con una línea roja. Las fluctuaciones en la concentración a lo largo de un año se deben a que la biomasa aumenta su consumo de CO₂ durante las estaciones de primavera y verano.

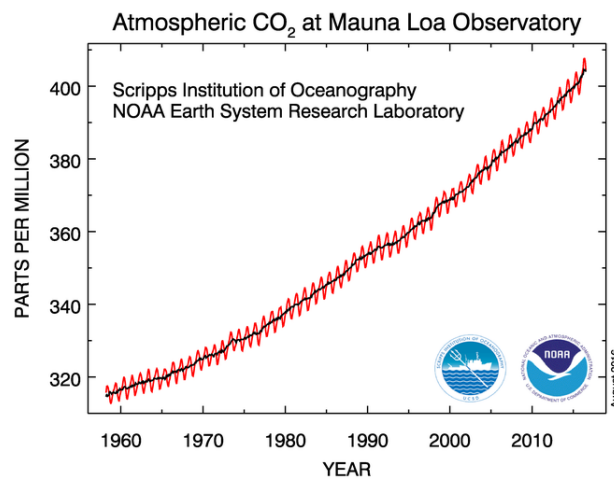


Figura 2.2. Evolución de la concentración de CO₂ medida en el observatorio de Mauna Loa.⁵

Otro ejemplo de este aumento en la concentración de CO₂ es visible en el Polo Sur, en mayo del 2016, por primera vez en más de 4 millones de años, se superaron los 400 ppm de este gas (figura 2.3).⁶

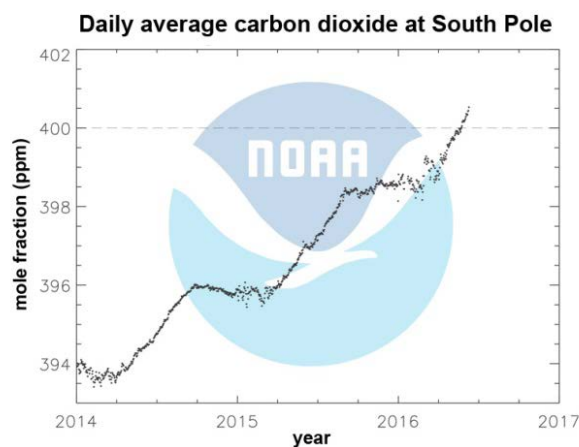


Figura 2.3. Concentraciones medias diarias desde 2014 en el polo sur medidas por la red de monitoreo de gases de efecto invernadero de NOAA.⁶

2.2. Métodos para la captación de CO₂ e iniciativas para su reducción

Por este motivo durante los últimos años se ha intentado reducir el CO₂ atmosférico de muchas formas. La mayor parte de los esfuerzos se han centrado en la captación, concentración, transporte y almacenamiento o fijación en el subsuelo. Sin embargo, también se están estudiando otras alternativas para su transformación y posterior aprovechamiento, en cuya línea de investigación se centra el presente Trabajo de Fin de Grado.

2.2.1. Captación de CO₂ en la actualidad

Hoy en día, la captación de CO₂ se utiliza para purificar los productos industriales como gases (por ejemplo el gas natural), acero, amoníaco o el petróleo; aunque desgraciadamente, en su mayoría después es emitido a la atmósfera. Por otra parte, esta necesidad de separar el CO₂ ha servido para que desde el siglo pasado se haya estudiado y mejorado esta técnica.

En 1930, R. R. Bottoms patentó el uso de alcoholaminas como absorbentes de gases ácidos como por ejemplo el H₂S, el SO₂ y el CO₂ generados en la industria y presentes en la mezcla de gases de combustión.⁷ La ventaja que presentaban las alcoholaminas es que su grupo hidroxilo reducía la presión de vapor e incrementaba la solubilidad en agua, mientras que el grupo amino aportaba la alcalinidad necesaria para que los gases ácidos se absorbieran. Dado que la trietanolamina (TEA) fue la primera alcoholamina en ser comercializada, se usó al principio para este fin. Sin embargo, tras la aparición en el mercado de otras alcoholaminas, se comprobó que la monoetanolamina (MEA), la dietanolamina (DEA), la metildietanolamina (MDEA) y la diisopropanolamina (DIPA) eran más estables y tenían una mayor capacidad de absorción que la TEA, la cual al ser una amina terciaria es menos reactiva.⁸

En la actualidad, la mayoría de las alcoholaminas empleadas para la captación mediante absorción química de CO₂ son estas cuatro, y se usan en distintas concentraciones en disolución acuosa dependiendo de la concentración de CO₂ y H₂S que tenga el gas a purificar. La más empleada desde hace más de sesenta años es la MEA debido a su alta cinética de reacción con el CO₂ y la baja presión parcial de CO₂ necesaria.²

Para ello, se hace burbujear el gas en la disolución acuosa de MEA consiguiendo que se absorba el CO₂. Después la disolución se calienta para destilarla, obteniéndose CO₂ en concentraciones del 99% y regenerándose la disolución de MEA, la cual es utilizada de nuevo. El principal inconveniente de este método para la captura de CO₂, es que este proceso de regeneración posee un coste energético muy elevado.

Es necesario aclarar que existen otros métodos de captación de CO₂ como los basados en la absorción física, la adsorción, la separación mediante membranas o la carbonatación-calcinación; pero sus desventajas frente a la absorción química con alcoholaminas provoca que su uso no esté tan extendido y se usen en condiciones muy concretas.

2.2.2. Captura y almacenamiento de CO₂

Para reducir las emisiones de CO₂ a la atmósfera, la captación y almacenamiento de dióxido de carbono (CAC, o por sus siglas en inglés, CCS, carbon capture storage) se está investigando como una posible alternativa. Consiste en la captación del CO₂, su concentración o compresión, transporte y almacenamiento en el subsuelo, en formaciones geológicas, de manera que el CO₂ no pueda regresar a la atmósfera. A mayores, una pequeña parte del CO₂ puede utilizarse para inyectarlo en pozos petrolíferos para potenciar su producción, o destinarlo a otros usos, como también se está haciendo hoy en día.

El propósito es llevarlo a cabo en las plantas industriales como plantas de refinamiento de gas natural e instalaciones de producción de amoníaco donde ya se aplica la captación de CO₂, y además, en centrales térmicas donde se emite gran cantidad de este gas. Sin embargo, su captación, compresión, transporte y almacenamiento supondría un elevado gasto energético lo que repercutiría en un mayor coste del producto final y la consecuente generación de más CO₂. Además, habría que tener en cuenta que los lugares de almacenamiento deben ser suficientes y seguros, de lo contrario todos los esfuerzos económicos y energéticos en favor del medio ambiente habrán sido en vano.⁹

Por eso, esta alternativa para reducir la emisión de CO₂ a la atmósfera aún está en sus inicios y existen varias plantas piloto a lo largo del mundo para mejorar esta tecnología. En España, destaca la Ciudad de la Energía o Ciuden (imagen 2.1), ubicada en Cubillos del Sil (León) puesta en marcha en 2011 por los organismos

públicos para estudiar esta tecnología.¹⁰ Otro ejemplo está en Canadá, donde en 2014 se puso en marcha la primera central térmica para la generación de electricidad, llamada Boundary Dam (imagen 2.2), que capturaba, concentraba y almacenaba hasta el 90% del CO₂ generado en un acuífero salino cercano. Dado que ya se están obteniendo resultados, la CAC se considera una solución razonable para reducir las emisiones de CO₂ a corto plazo; sin embargo, no es la mejor opción debido al riesgo que conlleva inyectar este gas en el subsuelo.



Imagen 2.1. Ciudad de la Energía, León, principal centro de investigación en CAC de España.¹⁰



Imagen 2.2. Boundary Dam, Canadá, central térmica que desarrolla CAC mediante absorción química con aminas.^{11, 12}

2.2.3. Transformación del CO₂

Frente al almacenamiento de CO₂, se está estudiando otra alternativa: su transformación en otro compuesto que no sea contaminante y/o que pueda resultar útil.

Actualmente existen empresas, como la española AlgaEnergy (imagen 2.3) la cual colabora con instituciones públicas, que utilizan y estudian las microalgas para la reducción del CO₂ ya que son uno de los organismos fotosintéticos más eficientes en utilizar la energía solar, para convertir el CO₂, en agua y biomasa. Se pretende que en un futuro se pueda utilizar la biomasa obtenida en la acuicultura, agricultura, nutrición, cosmética y generación de biocombustibles.¹³

Por otra parte, también se está estudiando la fotosíntesis artificial como alternativa al uso de algas u otros organismos fotosintéticos. Para ello se están investigando posibles catalizadores que utilicen la energía solar de manera limpia y eficiente para la reducción del CO₂ en hidrocarburos más útiles. La principal línea de investigación se basa en la utilización de semiconductores como catalizadores cuyo intervalo de energía entre la capa de valencia y de conducción sea del orden de la energía que puede proporcionar la luz visible.

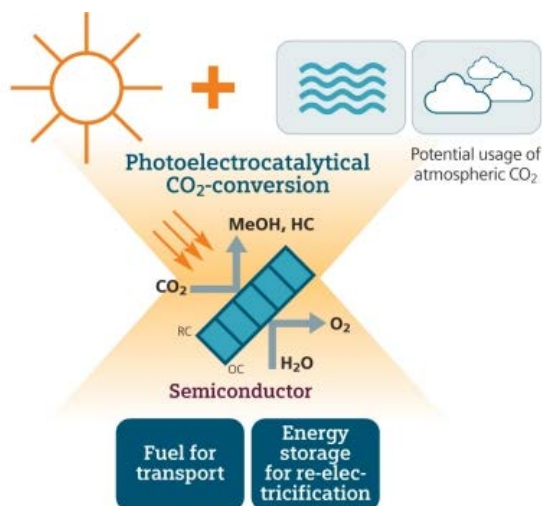


Imagen 2.3. A la izquierda se muestra parte de las instalaciones de AlgaEnergy en Cádiz donde las microalgas realizan la fotosíntesis¹³ y a la derecha se muestra un esquema explicativo de la fotosíntesis artificial mediante semiconductores.

Los primeros estudios sobre reducción del CO₂ utilizando semiconductores como fotocatalizadores fueron llevados a cabo por Inoue et al. en 1979.¹⁴ Utilizó TiO₂, ZnO, CdO, SiC y WO₃ suspendidos en forma de polvo en una disolución saturada de

CO₂ y los iluminó con una lámpara de Xe obteniendo pequeñas cantidades de ácido fórmico, formaldehído, metanol y metano.

Le siguieron otros muchos estudios centrados en la mejora de los fotocatalizadores para aumentar la eficiencia en la fotorreducción del CO₂¹⁵. Una de las alternativas ha sido la funcionalización con aminas, dado que, como se explicó anteriormente, ya se usan en la industria eficientemente para la captación del CO₂, intentando así, aumentar la baja afinidad entre el CO₂ y la superficie de los semiconductores. El aumento de esta afinidad se explica por la formación de carbamatos al reaccionar el grupo amino y el CO₂ según la reacción 2.1.



Por ejemplo, pueden citarse los estudios realizados por Tseng et al. en 2010¹⁶ o por Liao et al. en 2014¹⁷ sobre la funcionalización de la superficie del semiconductor TiO₂ con diferentes aminas.

Dentro de esta línea de investigación se centra el presente Trabajo de Fin de Grado donde se estudia la posibilidad de utilizar ZnO como fotocatalizador debido a su estabilidad, su bajo precio y a que no es tóxico. El objetivo es funcionalizarlo también con aminas, concretamente la monoetanolamina (MEA), y conseguir unos resultados lo suficientemente satisfactorios como para poder escalar el proceso. La idea se basa en el trabajo realizado por Liao et al. en 2015, en el cual se demostró que el nanopolvo de ZnO funcionalizado con MEA poseía una mayor capacidad de absorción química de CO₂ respecto al ZnO puro.¹⁸ Al mejorar este aspecto, se logró una mayor fotorreducción del CO₂, y como resultado, se aumentó la concentración de metano obtenida.

De este modo, la fotosíntesis artificial se plantea como una de las posibles futuras soluciones para reducir la concentración de CO₂ en el planeta y mitigar el cambio climático. Como principal ventaja, destaca la utilización directa de la energía solar, siendo por tanto, una tecnología limpia y sostenible, a diferencia de la captura y almacenamiento del CO₂. Sin embargo, su principal desventaja frente a la CAC, es que todavía está en sus fases iniciales de investigación.

No obstante, una prueba de que la reducción eficiente mediante fotocatalizadores es posible, se muestra en el estudio realizado por Zhao et al. en 2016; en el cual se logró una alta, activa y selectiva conversión de CO, mediante hidrogenación, en hidrocarburos distintos al metano.¹⁹ Como catalizador, se sintetizó

zinc metálico con capas de su correspondiente óxido y la reacción fue llevada a cabo bajo la irradiación de luz visible a temperatura ambiente. El siguiente paso es conseguir estos alentadores resultados utilizando CO_2 como materia prima.²⁰

2.3. Fotoquímica: introducción y aplicaciones

Para entender el mecanismo de reacción que tiene lugar durante la fotorreducción del CO_2 utilizando ZnO como semiconductor, es necesario comprender cómo funcionan las reacciones inducidas por la luz, dado que los principios en que se basan los procesos fotoquímicos son diferentes a aquellos en los que se fundamentan los procesos iniciados térmicamente (por acción de la temperatura, lo que normalmente se entiende por “reacciones químicas”).

2.3.1. Fotoquímica

La fotoquímica es la parte de la química que estudia las reacciones con cambio químico llevadas a cabo por la absorción de radiación electromagnética. Por otra parte, las reacciones sin cambio químico son objeto de estudio de la fotofísica.

Existen numerosas reacciones en la naturaleza que se llevan a cabo mediante este tipo de procesos, como por ejemplo la fotosíntesis, que fija el CO_2 en el ciclo del carbono, o las reacciones que tienen lugar en la atmósfera, como la formación de ozono a nivel estratosférico.

Radiación electromagnética

Maxwell demostró que la luz está formada por ondas electromagnéticas que constan de campos eléctricos y magnéticos oscilantes, cuyos vectores de campo eléctrico, E , y de campo magnético, B , son perpendiculares entre sí y a la dirección en la que viaja la onda (figura 2.4).

La longitud de onda, λ , es la diferencia que hay entre crestas o valles de una onda, y según ella se puede dividir el espectro electromagnético en diferentes regiones. La región de la luz visible (Vis) formada por las longitudes de onda comprendidas entre 400 y 800 nm es la responsable de los diferentes colores, y junto con la luz ultravioleta (UV), que abarca entre 200 y 400 nm, son las que provocan las diferentes reacciones fotoquímicas (figura 2.5). Que el proceso se active por acción de

la radiación Vis o UV depende de la energía del enlace, que tendrá que ser del orden o inferior a la energía aportada por cada fotón de la radiación correspondiente.

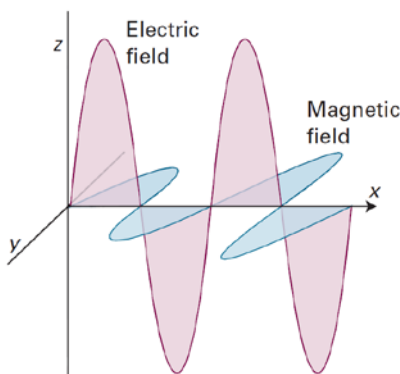


Figura 2.4. Representación de una onda electromagnética polarizada (el campo magnético en el plano xy y el campo eléctrico en el plano xz) que se propaga en la dirección del eje x.

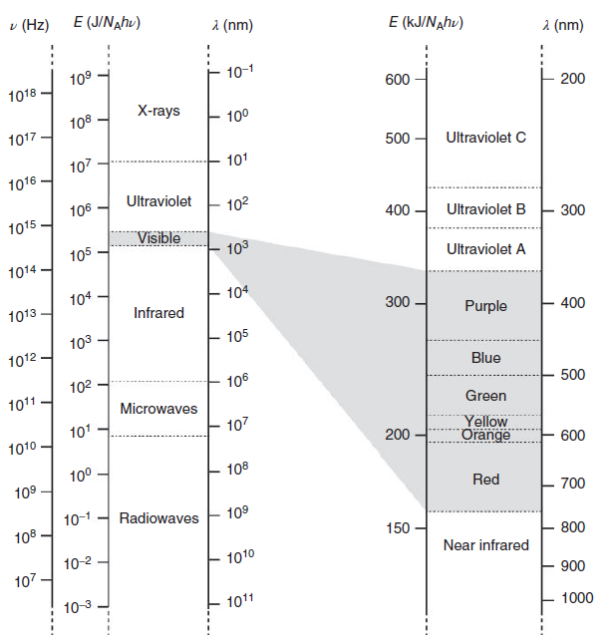


Figura 2.5. Regiones del espectro electromagnético con la región de la luz visible ampliada.²¹

La luz se puede comportar como una onda pero también como una partícula tal y como demostró Einstein en su estudio sobre el efecto fotoeléctrico. Indicó que la radiación también se comportaba como un flujo de partículas o fotones los cuales poseían una energía fija determinada por la longitud de onda (o frecuencia, ν) de la radiación. De esta manera, relacionó la radiación con el trabajo desarrollado por Planck sobre la teoría cuántica. Por tanto, la luz está formada por fotones que tienen asociada una onda electromagnética y cuya energía es $h\nu$ (donde h es la constante de Planck, $6,63 \cdot 10^{-34}$ J·s).

Absorción y emisión de radiación

A nivel atómico y molecular los niveles energéticos en la materia están cuantizados. Las especies solo pueden existir en determinados estados energéticos, y cualquier tránsito entre dos estados específicos requiere una determinada energía. Como consecuencia, sólo determinadas energías pueden ser absorbidas o emitidas.

Así pues, una molécula que está en un estado estacionario y que es expuesta a radiación electromagnética, puede absorber un fotón de frecuencia ν y originar una transición a un estado de energía superior, o excitado, si la frecuencia de la radiación cumple $E_n - E_m = h\nu$. Del mismo modo, una molécula en el estado estacionario n en ausencia de radiación puede experimentar espontáneamente una transición a un estado estacionario inferior, cuya frecuencia cumple $E_n - E_m = h\nu$.

Dependiendo la longitud de onda, o frecuencia, del fotón absorbido o emitido tendrán lugar transiciones entre determinados estados estacionarios. Esto se debe a que los estados electrónicos de una molécula están más espaciados que los estados vibracionales, los cuales a su vez están más espaciados que los rotacionales. Por este motivo, las transiciones entre estados electrónicos moleculares corresponden a la absorción en las regiones del UV y Vis. Cuando durante una transición, la energía es suficiente para producir la disociación (homolítica o heterolítica) tiene lugar un proceso fotoquímico. Las transiciones vibracionales corresponden a absorciones o emisiones en la región del infrarrojo (IR) y las transiciones rotacionales corresponden a absorciones o emisiones en la región de microondas (MW), todas ellas menos energéticas.

Reglas de selección

Las reglas de selección indican qué transiciones están permitidas o prohibidas dependiendo de las funciones de onda de los estados iniciales y finales. La probabilidad de absorción o emisión entre los estados estacionarios m y n (ecuación 2.1) depende de la existencia de un momento dipolar de transición no nulo:

$$\mu_{mn} = \int \varphi_m^* \hat{\mu} \varphi_n d\tau \quad \text{donde } \hat{\mu} = \sum_i Q_i r_i \quad (\text{ecuación 2.1})$$

Donde la integral se hace sobre todo el intervalo de coordenadas electrónicas y nucleares, y donde la suma se hace sobre todas las partículas con carga de la molécula. En la aproximación de Born-Openheimer, las funciones de onda y de estado estacionario son cada una de ellas el producto de las funciones de onda electrónica y

nuclear. $\hat{\mu}$ es el operador del momento dipolar eléctrico, el cual resulta de la interacción del campo eléctrico de la radiación electromagnética con las cargas de la molécula. r_i es el vector desplazamiento de la carga Q_i desde el origen. La integral μ_{mn} se denomina momento de transición (dipolar). En las parejas de estados para los cuales μ_{mn} es igual a cero, la probabilidad de transición radiativa es cero y se dice que la transición está prohibida, mientras que cuando $\mu_{mn} \neq 0$ está permitida. Los cambios permitidos en los números cuánticos del sistema constituyen las reglas de selección.²²

La regla de selección más importante en las transiciones electrónicas es la de la multiplicidad del espín: $\Delta S = 0$, es decir, el momento angular de espín total no puede cambiar durante la transición. Aunque las reglas de selección indiquen que hay ciertas transiciones prohibidas, algunas de ellas pueden ocurrir, aunque de manera mucho más débil que las permitidas.

Leyes de la fotoquímica

Una vez explicadas las reglas de selección, es necesario hablar, en especial, de las leyes que rigen a la fotoquímica.

- i. La primera ley de la fotoquímica, denominada *principio de activación química*, fue formulada por Grotthuss y Draper a principios del siglo XIX y afirmaba que “*solo la luz absorbida por una molécula puede producir un cambio fotoquímico en ella*”.
- ii. La evolución en la teoría cuántica permitió a Stark y Einstein desarrollar y modificar esta ley proponiendo la segunda ley, denominada *principio de activación cuántica* (1912), que establece que “*si una especie absorbe radiación, una partícula es excitada por cada cuanto de radiación absorbida*”.

Decaimiento de los estados excitados

Normalmente, una especie en un estado excitado muestra un comportamiento químico diferente al que tenía en su estado fundamental como consecuencia de su nueva distribución electrónica y el exceso energético adquirido. En fotoquímica (excitación electrónica), es importante tener en cuenta que las energías involucradas son del mismo orden que las energías de enlace, y también similares a las energías de activación de algunas reacciones. Existen varias vías o procesos por los cuales las especies excitadas electrónicamente pueden reaccionar o perder su exceso

energético. Estos procesos, de forma general, se pueden clasificar en radiativos y no radiativos, según haya o no emisión de radiación.

▪ **Procesos fotofísicos**

- No radiativos: el exceso energético se transfiere en forma de vibración, rotación, y translación (movimiento térmico).
 - *Transferencia energética intramolecular*: se origina un nuevo estado electrónico de la misma especie.
 - *Transferencia energética intermolecular*: se origina un nuevo estado electrónico en una nueva especie debido a la colisión con otra especie inicialmente excitada.
 - *Quenching físico o desactivación por colisión*: es un proceso colisional en el que el exceso energético es transferido a otro átomo o molécula que lo transforma en una excitación de los estados translacionales y vibracionales.
- Radiativos: la energía de activación se pierde emitiendo un fotón.
 - *Fluorescencia*: se trata de una emisión espontánea de la radiación debido a una transición electrónica en la cual no cambia el espín total electrónico, $\Delta S = 0$. Un tiempo de vida típico de un estado electrónico singlete excitado es de 10^{-8} s en ausencia de colisiones.²²
 - *Fosforescencia*: se trata de una emisión espontánea de la radiación debido a una transición electrónica en la cual hay un cambio en la multiplicidad de espín, $\Delta S \neq 0$. Al violar la regla de selección, la posibilidad de que ocurra este proceso es muy baja. El tiempo de vida del estado electrónico triplete excitado más bajo es generalmente de 10^{-3} a 1 s.²²

Estos procesos fotofísicos siguen una cinética de orden uno. Además, también se pueden representar mediante el *diagrama de Jablonski* (figura 2.6), en el cual las transiciones no radiativas se distinguen entre relajación vibracional, conversión interna o cruce entre estados en función de los estados iniciales y finales de la transición.

- ❖ *Relajación vibracional (VR, vibrational relaxation)*: la molécula pierde el exceso de energía vibracional y se relaja hasta el estado vibracional fundamental.
- ❖ *Conversión interna (IC, internal conversion)*: la transición tiene lugar entre dos estados de la misma multiplicidad.

- ❖ *Cruce entre sistemas (ISC, intersystem crossing)*: la transición tiene lugar entre dos estados de distinta multiplicidad.

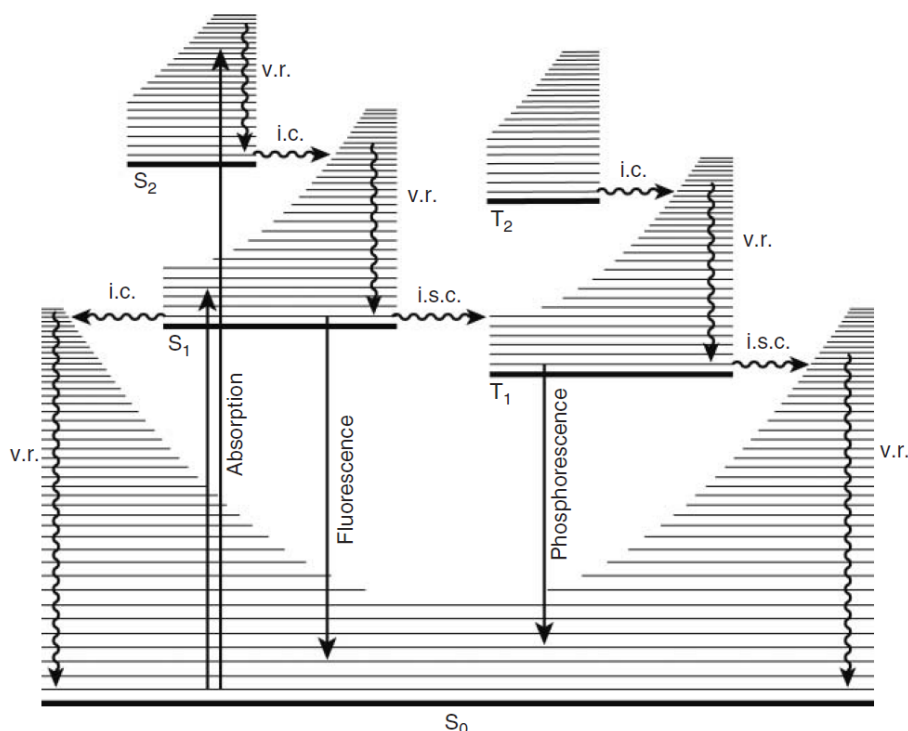


Figura 2.6. Diagrama de Jablonski en el que se supone que el estado fundamental es un singlete. En él, se muestran transiciones intramoleculares de decaimiento fotofísico, las rayas onduladas representan procesos no radiativos mientras que las rayas rectas son radiativos.²¹

▪ Procesos fotoquímicos

- *Disociación*: la energía del fotón emitido es suficiente para romper un enlace provocando la fragmentación de la molécula en dos nuevas especies.
- *Reacción directa o transferencia de carga*: la excitación es utilizada para inducir una reacción, bien por la superación de la barrera de activación o como consecuencia de la nueva disposición electrónica. Este proceso puede ser intermolecular o intramolecular.
- *Isomerización*: proceso intramolecular en el que hay una reorganización estructural, como por ejemplo reacciones de isomerización E-Z (cis-trans).
- *Ionización*: proceso similar a la disociación, pero se diferencia en que se forman dos fragmentos no neutros, un ion y un electrón.

Todos los procesos fotofísicos y fotoquímicos mencionados se encuentran resumidos en la figura 2.7.

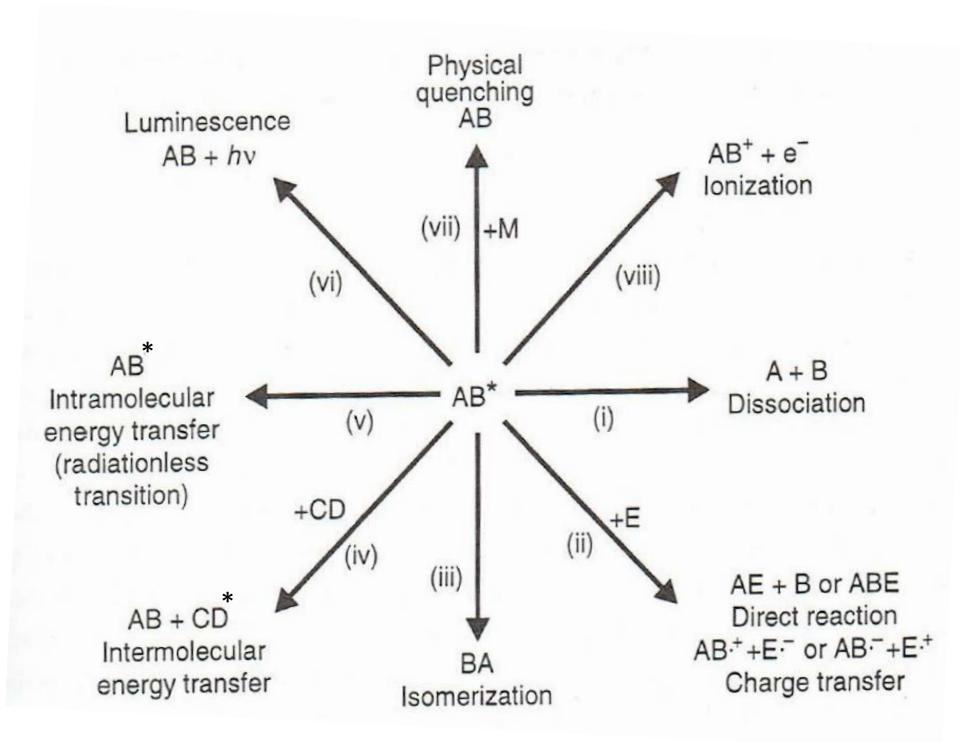


Figura 2.7. Diagrama de algunas de las rutas para perder la excitación electrónica causada por la absorción de un fotón. Uno o ambos de los productos de los procesos i, ii, iii pueden estar excitados. Dentro de los procesos luminiscentes se encuentran la fluorescencia y la fosforescencia debido a que emiten luz.²³

Explicados los procesos que tienen lugar en las reacciones fotoquímicas es necesario hablar de la absorbancia y el rendimiento cuántico, ya que estas medidas experimentales aportan valiosa información para su estudio.

Absorbancia

La absorción de radiación se puede medir cuantitativamente usando la ley de Lamber-Beer (ecuación 2.2).

$$\frac{I_t}{I_0} = 10^{-A} = 10^{-\epsilon Cd} \quad (\text{ecuación 2.2})$$

Donde I_t y I_0 son la intensidad de la luz transmitida y la luz incidente, A es la absorbancia, ϵ es el coeficiente de extinción molar, C es la concentración de la especie absorbente y d es la profundidad del absorbente por el que pasa la luz. Esta ley es importante porque permite determinar la concentración de la especie absorbente a partir de la absorbancia medida.

Rendimiento cuántico

El rendimiento cuántico, Φ , es el número de moléculas de reactivo consumidas o de producto formadas por fotón de luz absorbido (ecuación 2.3) y está relacionado con la velocidad del proceso, v , y la intensidad de la radiación absorbida, I_{abs} . Su valor oscila entre 0 y 10^6 y es un indicativo de la eficiencia de los procesos de desactivación.²²

$$\Phi = \frac{n^{\circ} \text{ de moléc. de reactivo consumidas o de producto formadas}}{n^{\circ} \text{ de fotones de luz absorbidos}} = \frac{v}{I_{abs}} \quad (\text{ecuación 2.3})$$

Si el rendimiento cuántico es mayor de uno sugiere que se producen procesos secundarios durante la desactivación o incluso reacciones en cadena. El rendimiento cuántico primario, Φ_p , es un término más útil y se refiere solo a los procesos de desactivación primario referidos en la figura 2.7. La suma de cada uno de los rendimientos cuánticos primarios debe ser uno (ecuación 2.4)

$$\Phi_f + \Phi_p + \Phi_{ISC} + \Phi_{IC} = 1 \quad (\text{ecuación 2.4})$$

2.3.2. Aplicaciones: fotocatalisis a través de semiconductores

Para llevar a cabo las reacciones fotoquímicas, la mejor fuente de radiación es la luz solar porque se trata de una energía limpia, sostenible, barata y abundante. De este modo, se practica una Química Verde, la cual se define, entre otros aspectos, como “métodos técnicas y estrategias para reducir o eliminar el uso o generación de peligrosas sustancias en el diseño, tratamiento y aplicación de productos químicos”²⁴, y que está revalorizándose debido a la necesidad de cuidar del planeta.

Por estos motivos, las aplicaciones de la fotoquímica están siendo cada vez más estudiadas, cabe destacar su uso en medicina o para la degradación de materia orgánica presente en contaminantes.

La radiación de la luz solar que llega a la superficie de la Tierra se compone mayormente de radiación ultravioleta (7%), visible (43%) e infrarroja(49%)²⁵ como se puede ver en la figura 2.8.

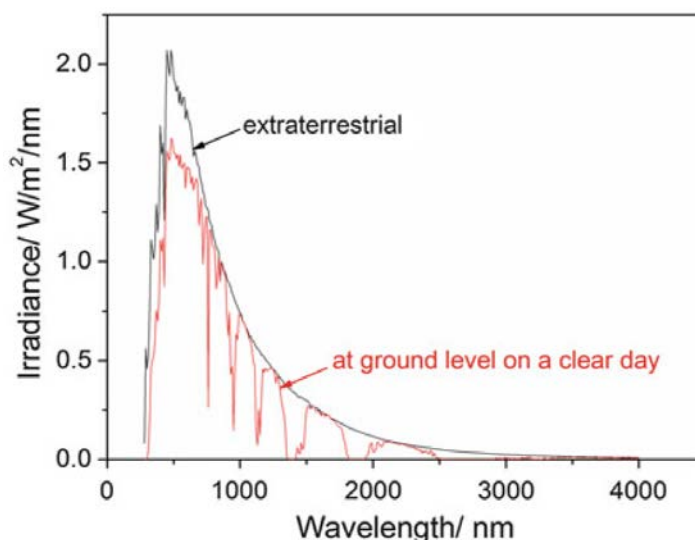


Figura 2.8. Intensidad de la radiación solar en la superficie terrestre y fuera de la atmósfera. Estos valores varían dependiendo del día del año, el clima y la contaminación.²⁶

En la tabla 2.1 se muestran valores de energías correspondientes a algunas longitudes de onda. Dado que la gran parte de la radiación solar se encuentra entre los 350 y 1000 nm, se puede decir que emite mayoritariamente entre 3,5 y 1,2 eV de energía, rango entre el que deben moverse las transiciones de excitación de los procesos fotoquímicos iniciados mediante luz solar.

λ (nm)	200 (UV)	400 (violeta)	700 (rojo)	1000 (IR)
$E_{\text{fotón}}$ (eV)	6,2	3,1	1,8	1,2
$N_A h\nu$ (kJ/mol)	598	299	171	120

Tabla 2.1. Valores de energías a diferentes longitudes de onda.²²

Para mejorar la eficiencia de las reacciones fotoquímicas el método más empleado hoy en día es el diseño, síntesis y utilización de semiconductores adaptados a las características de los reactivos.

Los semiconductores inorgánicos, como el TiO_2 , ZnO , Fe_2O_3 , CdS y ZnS , pueden provocar procesos redox inducidos por la luz debido a su estructura electrónica; la cual se caracteriza por una capa de valencia (VB, valence band) llena y separada, relativamente, por una pequeña energía de la banda de conducción (CB, conduction band). Esta separación entre las bandas es característica de cada semiconductor, y se denomina *gap*, E_g (figura 2.9).

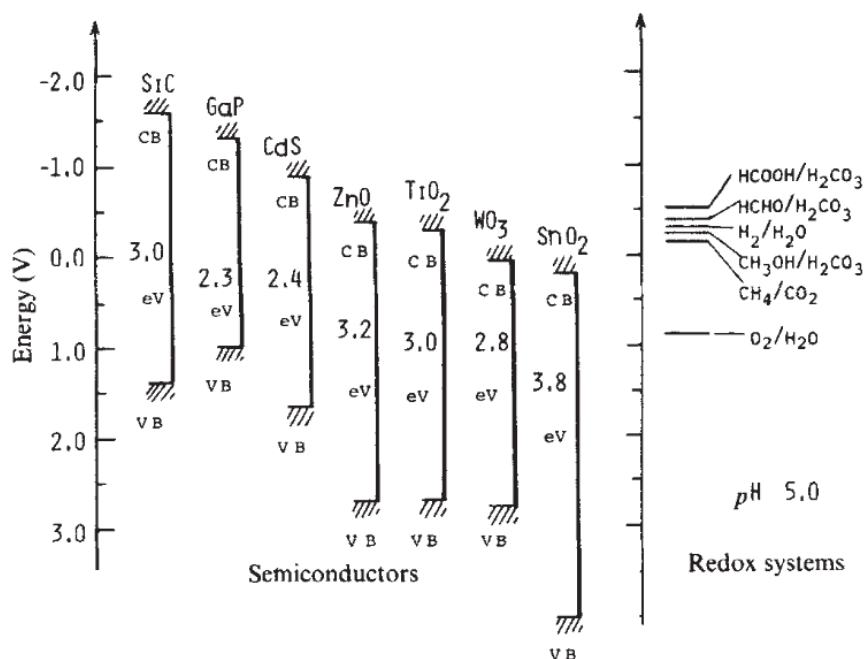


Figura 2.9. Esquema donde se muestra el *gap* de diferentes semiconductores frente a diferentes reacciones redox que podrían producir en disolución acuosa a pH 5.¹⁴

Cuando el semiconductor es iluminado por luz ($h\nu$) con una energía superior al *gap*, un electrón es promocionado de la banda de valencia hasta la de conducción, dejando de este modo, un hueco positivo, h^+ , en la banda de valencia y formando un par electrón-hueco (e^-h^+). La gran mayoría de los pares e^-h^+ se disipan en unos pocos picosegundos, neutralizándose y liberando energía. Sin embargo, unos pocos pares viven el tiempo suficiente para migrar a la superficie del semiconductor y provocar reacciones redox con las especies adsorbidas allí.²⁷

Los huecos en las bandas de valencia son potentes oxidantes (+1,0 hasta 3,5 V frente al electrodo normal de hidrógeno, NHE, *Normal Hydrogen Electrode*), dependiendo del semiconductor y del pH, mientras que los electrones de las bandas de conducción son buenos reductores (+0,5 hasta -1,5 V frente al NHE).²⁶

De los semiconductores inorgánicos, los más utilizados son el TiO₂ y el ZnO debido a su bajo precio, son inocuos, son químicamente inertes y su útil *gap* de energía.

En la actualidad se está estudiando el uso de nanopartículas en lugar de grandes cristales por dos motivos: aumenta la superficie del semiconductor y por tanto su capacidad catalítica al poder adsorber más moléculas; y el incremento en el *gap* y por tanto su potencial redox. Esto último se debe a que, al pasar de la escala macroscópica a la nanométrica, se produce la eliminación de átomos (y por tanto

también de orbitales) y las bandas dejan de ser continuas y empiezan a aparecer niveles de energía cuantizados (de ahí el término punto cuántico, *QD*, *quantum dot*); además también se eliminan los orbitales de los bordes de las bandas de valencia y/o de conducción aumentando así la brecha entre ambas bandas. Cuanto menor sea el tamaño de la partícula del semiconductor mayor será el *gap* como se muestra en la figura 2.10.

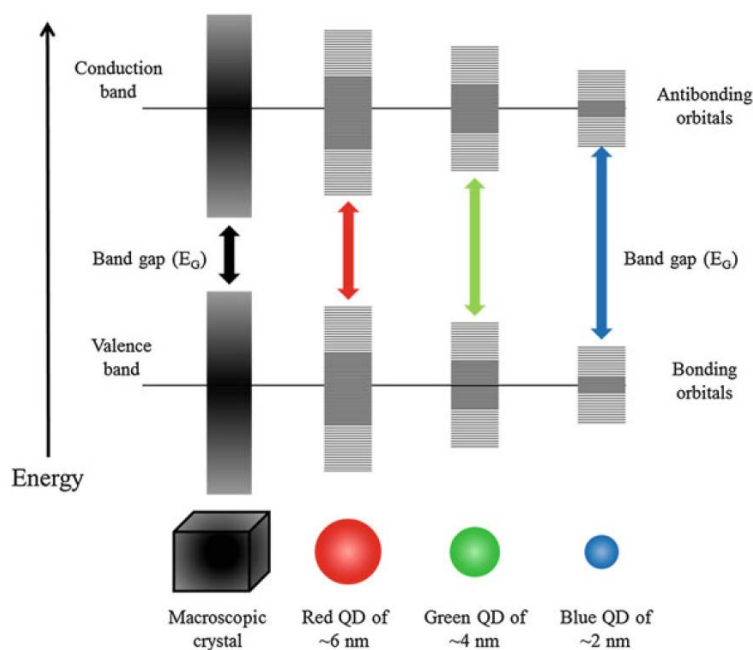


Figura 2.10. Esquema que representa el efecto del tamaño en las propiedades de los semiconductores. Los cambios van desde la escala macroscópica (niveles de energía continuos) hasta la escala nanométrica (niveles de energía cuantizados). La posición de las bandas no varía pero el *gap* aumenta al reducir el tamaño del semiconductor.²⁶

Las posibles aplicaciones de los semiconductores mediante reacciones fotoquímicas son muy variadas y extensas. Como ya se ha mencionado, uno de los campos más interesantes es su uso en la eliminación o degradación de contaminantes. Por ejemplo podrían utilizarse para purificar el aire en espacios cerrados, eliminar contaminantes orgánicos persistentes en aguas (como medicamentos) y tratar suelos contaminados. Además, hoy en día ya se están utilizando para cubrir superficies para que se limpien solas, no se empañen o incluso sean antibacterianas.²⁷

2.4. El semiconductor y fotocatalizador ZnO

Una vez explicados los principios de la fotoquímica y de la fotocatálisis es necesario describir el semiconductor que se utiliza en este Trabajo de Fin de Grado.

El ZnO es ampliamente utilizado como aditivo en plásticos, cerámicas, vidrio, cemento, lubricantes, pinturas, cosmética, adhesivos, selladores, pigmentos, alimentos, baterías, ferritas, retardantes de llama, en protectores solares y en cremas antisépticas. Además, en los últimos años también se está utilizando en aplicaciones como electrodos transparentes en pantallas LCD, en ventanas aislantes del calor y en la electrónica como en transistores o LEDs.

A temperatura ambiente el ZnO presenta un *gap* de 3,37 eV que correspondería a la energía de la radiación del ultravioleta cercano (368 nm).²⁹ Cristaliza principalmente de dos formas: la estructura hexagonal wurzita y la cúbica blenda. En ambas estructuras el Zn^{+2} está rodeado de cuatro iones O^{-2} formando un tetraedro y los iones O^{-2} están rodeados de la misma forma por los de Zn^{+2} .²⁶ En condiciones normales, la wurzita es la más estable (figura 2.11) y por eso es la predominante. Los parámetros de celda son $a = 0,3296$ nm y $c = 0,5206$ nm.²⁹

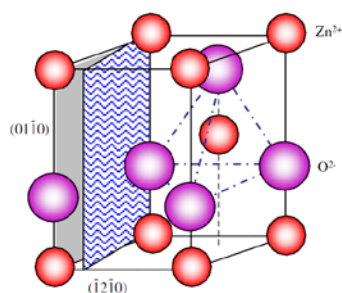


Figura 2.11. Celda unidad de la estructura wurzita.

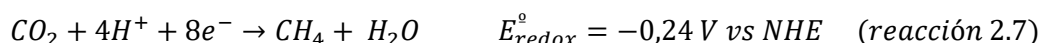
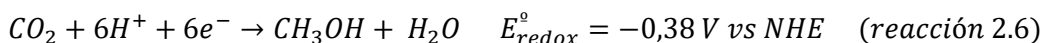
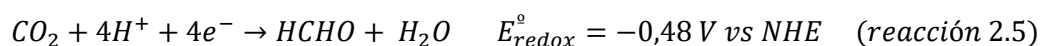
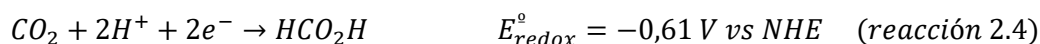
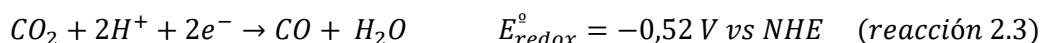
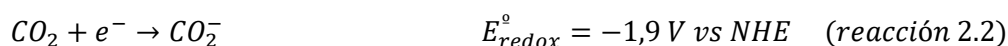
El ZnO es un polvo blanco amarillento, inodoro, con un densidad de $5,606$ g/cm³ y un punto de fusión de $1975^{\circ}C$. Es prácticamente insoluble en agua ($1,6$ mg/L a $30^{\circ}C$), pero es soluble en disoluciones de ácidos y bases diluídas.³⁰

A diferencia de otros óxidos metálicos desarrolla un color amarillo cuando es calentado. Este cambio reversible que depende de la temperatura se conoce como termocromismo. En este caso, el cambio de color se debe a la pérdida de algunos oxígenos de la red dejando un exceso de carga negativa (electrones). Estos electrones se pueden mover por la estructura al aplicar una diferencia de potencial. Cuando se enfría vuelve a su color blanco gracias a que recupera en su estructura los oxígenos que se habían desprendido.³¹

2.5. Fotorreducción del CO₂ en presencia de H₂O

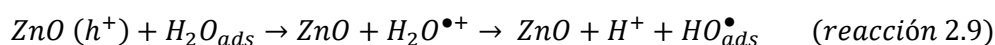
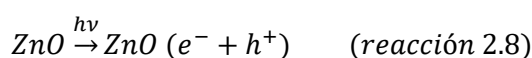
A continuación se describirán los procesos que tienen lugar durante la reducción del CO₂ utilizando como fotocatalizador el ZnO.

La reducción de un electrón del CO₂ requiere un alto potencial de reducción para que tenga lugar debido a que la especie que se forma, CO₂^{•-}, es muy inestable (reacción 2.2). La introducción de procesos multielectrónicos disminuye considerablemente el requisito energético necesario y aumenta la estabilidad de los productos formados (reacciones 2.3 - 2.7, los potenciales están referidos en disolución acuosa y pH 7).²⁶ Sin embargo, para ello es necesario disponer de catalizadores adecuados para gestionar los pasos de transferencia de múltiples pares e⁻-h⁺.

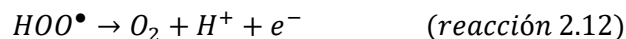
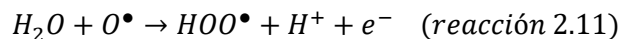


Dado que para que se reduzca el CO₂ tiene que oxidarse paralelamente otra especie, una buena elección es el agua ya que es abundante, barata, inocua, relativamente fácil de oxidar y se oxida también por un proceso multielectrónico. De este modo, el óxido de zinc fotocataliza la reacción de oxidación del agua (catálisis directa) y a su vez el agua reduce el dióxido de carbono (catálisis indirecta).

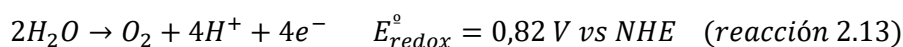
Para llevar a cabo la oxidación del agua, primeramente la radiación adecuada incide en el semiconductor generando pares e⁻-h⁺ (reacción 2.8). Estos huecos h⁺ son capaces de oxidar el agua adsorbida en la superficie del ZnO produciendo radicales hidroxilo, HO[•], (reacción 2.9)²⁷ altamente oxidantes.



Los radicales hidroxilo, HO•, continúan oxidándose en la superficie del semiconductor formando oxígeno según las reacciones 2.10 - 2.12.

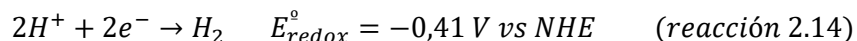


Durante el proceso de oxidación del agua se generan 4 e⁻ por cada molécula de H₂O (reacciones 2.8, 2.10, 2.11 y 2.12) necesarios para reducir el CO₂ como se resumen en la reacción 2.13.²⁶



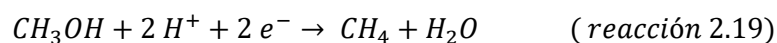
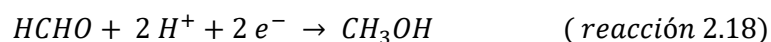
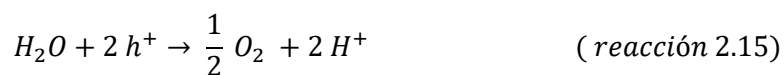
Paralelamente tienen lugar las reacciones 2.3 - 2.7 obteniéndose así diferentes hidrocarburos (monóxido de carbono, ácido fórmico, formaldehído, metanol y metano). El rendimiento de esta conversión depende de la capacidad que tenga el ZnO de oxidar al H₂O y ésta a su vez al CO₂.

Además también se produce la reducción de H⁺ a H₂ gas (reacción 2.14).



Por tanto durante el proceso el CO₂ y el H₂O pueden transformarse en H₂, O₂, HCOOH, HCHO, CH₃OH y CH₄.

Inoue et al. en 1979 a la vista de los resultados sugirieron que la conversión a metano era una reducción con varios pasos (y no directa) que seguía las reacciones 2.15 - 2.19.¹⁴



Un esquema de los procesos que tienen lugar se muestra en la figura 2.12.

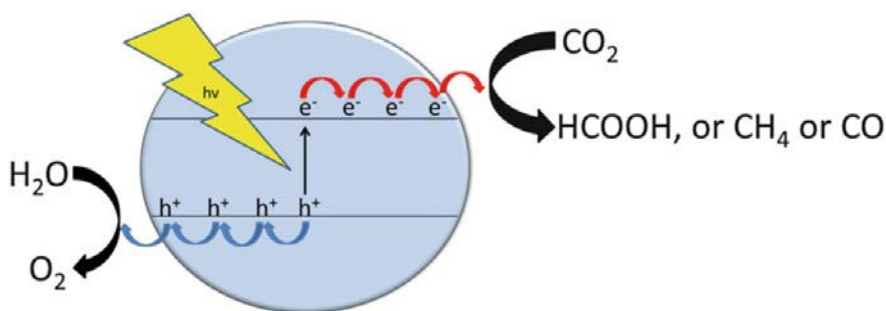


Figura 2.12. Esquema de la fotocatalisis de CO_2 en presencia de H_2O mediante un semiconductor.³¹

En este Trabajo de Fin de Grado para aumentar la eficiencia del proceso se utiliza ZnO en forma de nanopartículas (nanopolvo) y funcionalizado con MEA (la estructura de la sólido funcionalizado sería: $\text{ZnOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$). Como ya se ha explicado, al estar en forma de polvo aumenta la superficie donde se llevan a cabo las reacciones y se aumenta el *gap*; y además gracias a la MEA se lleva a cabo una absorción química (formación del carbamato descrita en la reacción 2.1) para mejorar la captación del CO_2 en la superficie. El esquema de este proceso en particular se muestra en la figura 2.13.

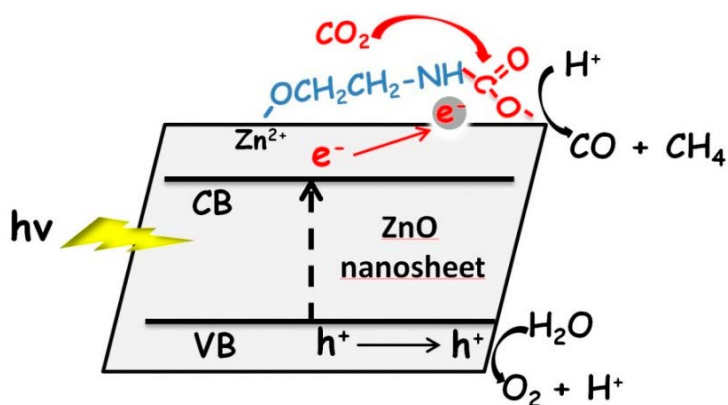


Figura 2.13. Esquema de la reducción de CO_2 utilizando como fotocatalizador nanopolvo de ZnO funcionalizado con MEA.¹⁸

2.6. Bibliografía

1. Housecroft, C. E.; Sharpe, A. G. *Inorganic Chemistry*, 3rd ed.; Pearson Education: Harlow, 2008.
2. Romeo, L. M.; Universidad de Zaragoza. *Captura y almacenamiento de CO₂*; Textos docentes (Universidad de Zaragoza); Prensas Universitarias de Zaragoza: Zaragoza, 2010.
3. UNFCCC, Convención Marco de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático Para comprender el cambio climático: Guía de la Convención Marco de la Naciones Unidas y el Protocolo de Kioto. *Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente (PNUMA) y la Secretaría sobre el Cambio Climático (CMNUCC)* 2002.
4. Betts, R. A.; Jones, C. D.; Knight, J. R.; Keeling, R. F.; Kennedy, J. J. El Niño and a record CO₂ rise. *Nature Climate Change*, **2016**. Advance online publication.
5. National Oceanic and Atmospheric Administration (U.S. Department of Commerce). Registro completo de la concentración mensual de CO₂ en el observatorio de Mauna Loa, Hawái. <http://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/full.html> [Consultada: 9/07/2016]
6. National Oceanic and Atmospheric Administration (U.S. Department of Commerce). South Pole is last place on Earth to pass global warming milestone. <http://www.noaa.gov/south-pole-last-place-on-earth-to-pass-global-warming-milestone> [Consultada: 22/08/2016]
7. Bottoms, R. R. EE.UU. Patent 486918, 1930.
8. Kohl, A. L.; Nielsen, R. B. *Gas Purification*, 5th ed.; Gulf Publishing Company: Houston, Texas, 1997.
9. Grupo Intergubernamental de Expertos sobre el Cambio Climático. *La captación y el almacenamiento de dióxido de carbono. Resumen para responsables de políticas y Resumen técnico*. Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente (PNUMA) y la Organización Meteorológica Mundial (OMM). **2005**.

10. Fundación Ciudad de la Energía. Instalaciones de Cubillos del Sil. <http://www.ciuden.es/index.php/es/tecnologias/instalaciones/cubillos> [Consultada: 9/07/2016]
11. Fairley, P. La primera central eléctrica que entierra CO₂ abre sus puertas. *MIT Technology Review*, **2014**.
12. SaskPower. Boundary Dam carbon capture project. <http://saskpowerccs.com/ccs-projects/boundary-dam-carbon-capture-project/> [Consultada: 9/07/2016]
13. AlgaEnergy. Instalaciones y Tecnología. <http://www.algaenergy.es/instalaciones-tecnologia/> [Consultada: 9/07/2016]
14. Inoue, T.; Fujishima, A.; Konishi, S.; Honda, K. Photoelectrocatalytic Reduction of Carbon-Dioxide in Aqueous Suspensions of Semiconductor Powders. *Nature*, **1979**, *277*, 637-638.
15. Roy, S. C.; Varghese, O. K.; Paulose, M.; Grimes, C. A. Toward Solar Fuels: Photocatalytic Conversion of Carbon Dioxide to Hydrocarbons. *ACS Nano*, **2010**, *4*, 1259-1278.
16. Tseng, C.; Chen, Y.; Wang, S.; Peng, Z.; Lin, J. 2-Ethanolamine on TiO₂ Investigated by in Situ Infrared Spectroscopy. Adsorption, Photochemistry, and Its Interaction with CO₂. *Journal Of Physical Chemistry C*. **2010**, *114*, 11835-11843.
17. Liao, Y.; Cao, S.; Yuan, Y.; Gu, Q.; Zhang, Z.; Xue, C. Efficient CO₂ Capture and Photoreduction by Amine-Functionalized TiO₂. *Chemistry-A European Journal*, **2014**, *20*, 10220-10222.
18. Liao, Y.; Hu, Z.; Gu, Q.; Xue, C. Amine-Functionalized ZnO Nanosheets for Efficient CO₂ Capture and Photoreduction. *Molecules*, **2015**, *20*, 18847-18855.
19. Zhao, Y.; Zhao, B.; Liu, J.; Chen, G.; Gao, R.; Yao, S.; Li, M.; Zhang, Q.; Gu, L.; Xie, J.; Wen, X.; Wu, L.; Tung, C.; Ma, D.; Zhang, T. Oxide-Modified Nickel Photocatalysts for the Production of Hydrocarbons in Visible Light. *Angewandte Chemie-International Edition*, **2016**, *55*, 4215-4219.
20. Welter, K. New photocatalyst shows promise for fuel production. *Royal Society of Chemistry*, **2016**.

21. Balzani, V.; Ceroni, P.; Juris, A. *Photochemistry and photophysics: concepts, research, applications*; Wiley-VCH: Weinheim, 2014.
22. Levine, I. N. *Principios de fisicoquímica*; McGraw Hill educación. McGraw Hill: México, 2014.
23. Wayne, C. E.; Wayne, R. P. *Photochemistry*; Oxford chemistry primers; Oxford University Press: Oxford, 1996; Vol. 39.
24. Anastas, P. T.; Warner, J. C. *Green chemistry theory and practice*; Oxford University Press: Oxford, 2000.
25. AEMET, Gobierno de España. Radiación solar. http://www.aemet.es/documentos/es/eltiempo/observacion/radiacion/Radiacion_Solar.pdf. [Consultada: 19/8/2016]
26. Evans, R. C.; Douglas, P.; Burrows, H. *Applied photochemistry*; Springer: Dordrecht, 2013.
27. Canle L, M.; Fernandez, M. I.; Martinez, C.; Santaballa, J. A. (Re)Greening photochemistry: using light for degrading persistent organic pollutants. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, **2012**, 11, 213-221.
28. Wang, Z. L. Zinc oxide nanostructures: growth, properties and applications. *Journal Of Physics: Condensed Matter*, **2004**, 16, 829-858.
29. Colmenares, J. C.; Xu, Y. *Heterogeneous photocatalysis from fundamentals to Green applications*; Springer: Berlín, 2016.
30. Patnaik, P. *Handbook of inorganic chemicals*; McGraw-Hill: New York, 2002.
31. Rayner-Canham, G. *Descriptive inorganic chemistry*; Freeman: New York, 1999.

Capítulo 3. Materiales y métodos

3.1. Métodos para la síntesis de nanopartículas de ZnO

Existen multitud de métodos para la preparación de nanopartículas de ZnO, como por ejemplo, el método del precursor organometálico, por microemulsión, por precipitación, método sol-gel con combustión y los métodos solvotermal e hidrotermal.¹ De los mencionados, los métodos sol-gel e hidrotermal son los más utilizados.

El método hidrotermal es la variante del método solvotermal que utiliza agua como disolvente. Se caracteriza por el uso de un recipiente cerrado donde se lleva a cabo la reacción. Este recipiente es calentado hasta el punto de ebullición del agua provocando el aumento de la presión en su interior, lo cual mejora la solubilidad de los reactivos y facilita que la reacción suceda en menos tiempo. Para la síntesis de nanopartículas de ZnO es una buena opción por su simplicidad operacional, capacidad de producción a gran escala, bajo coste y baja temperatura necesaria gracias al aumento de la presión. Esta última característica es su principal ventaja frente al método sol-gel.

Por otra parte, en el método sol-gel, a partir de una disolución de sales solubles que se hidrolizan y condensan en monómeros, se forma una suspensión coloidal (*sol*), la cual, al evaporar el disolvente, se concentra y polimeriza formando un *gel*. Las nanopartículas se obtienen tras calentar o calcinar este gel a altas temperaturas. Este método resulta interesante porque es barato, fiable, repetible y simple. Se obtienen nanopartículas de alta pureza y homogéneas.

En ambos métodos se pueden controlar las formas y dimensiones de las nanopartículas resultantes variando las condiciones del proceso como temperatura, tiempo, disolvente o reactivos. De este modo se pueden obtener diferentes tamaños de nanopartículas, nanodiscos, nanotubos, delgadas capas de ZnO y otras nanoestructuras.⁴

En el presente Trabajo de Fin de Grado se utilizó el método hidrotermal por la menor temperatura necesaria y menor número de pasos implicados. Para ello se siguió el procedimiento estipulado en el artículo escrito por Liao et al. en el que se prepara nanopolvo de ZnO puro y nanopolvo de ZnO funcionalizado con MEA (ZnO-MEA) en un 5%.²

3.2. Síntesis del nanopolvo de ZnO y ZnO-MEA

3.2.1. Reactivos y disolventes

- Agua procedente del bidestilador Aquatron A4D que permite la destrucción de materia orgánica por oxidación con KMnO_4
- Acetato de zinc, ZnAc_2 , cristalizado de Panreac[®]: $(\text{CH}_3\text{-COO})_2\text{Zn}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$
- Hidróxido de sodio, NaOH , en lentejas al 98% de pureza mínima de Panreac[®]
- Monoetanolamina, MEA, al 99% de pureza mínima de Sigma-Aldrich[®]: $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$
- Bombona de argón de Carburos Metálicos[®] de pureza 99,9992%

3.2.2. Material y equipos

- 3 matraces aforados de 50 mL de clase B
- 3 pipetas con doble aforo de clase A de $(10 \pm 0,02)$ mL
- Vasos de precipitados de 50 mL y de 100 mL
- Papel para pesar
- Espátulas de acero inoxidable
- Balanza analítica
- Frasco lavador con agua bidestilada
- Pipetas automáticas de $(20 - 200)$ μL y de $(500 - 5000)$ μL
- 2 reactores a presión de acero inoxidable con camisa de teflón de 45 mL
- Tubos de ensayo de 10 mL y 50 mL
- Tubos Eppendorf de 1,5 mL
- Centrifugadora para tubos Eppendorf
- Cristalizadores de vidrio con tapa
- Estufa con temporizador de apagado
- Manta eléctrica
- Matraz de fondo redondo de 250 mL
- 2 frascos lavadores de gases de 100 mL
- Tubos de goma de diferentes longitudes y grosores

3.2.3. Procedimiento experimental

Siguiendo el procedimiento descrito por Yusen et al. se prepararon tres disoluciones acuosas (imagen 3.1a) con las siguientes concentraciones: ZnAc_2 0,1 M, NaOH 0,2 M y MEA 5 mM.²

A continuación en un reactor a presión de acero inoxidable con camisa de teflón de 45 mL (imagen 3.1b) se añadían 10 mL de la disolución de ZnAc_2 , 10 mL de la disolución de NaOH y, si se preparaba ZnO, se añadían otros 10 mL de agua bidestilada; mientras que si se sintetizaba ZnO-MEA, se añadían 10 mL de la disolución de MEA en lugar de agua. Este reactor con 30 mL en su interior ($\frac{2}{3}$ de su capacidad) se cerraba con cuidado y se calentaba en la estufa a 90°C durante 12 horas (imagen 3.1c).

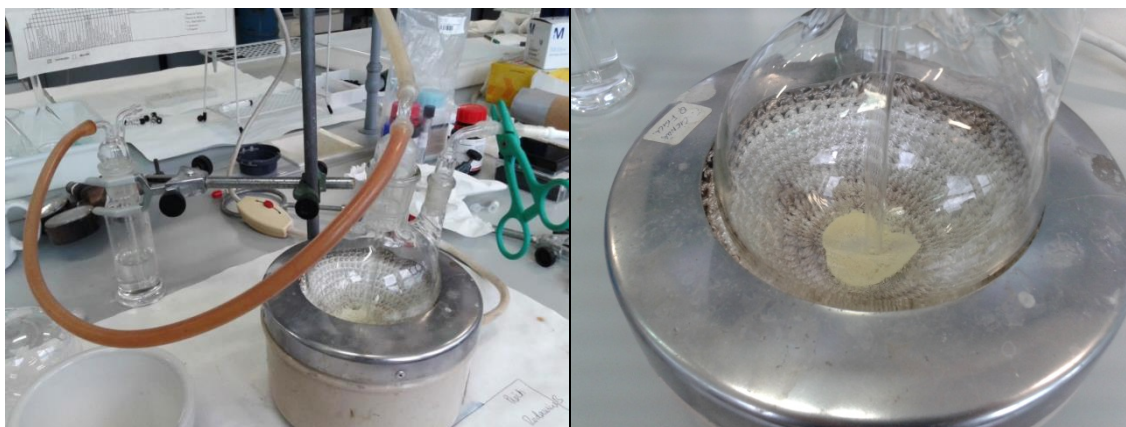


Imágenes 3.1. a) Disoluciones de ZnAc_2 , NaOH y MEA preparadas. b) Reactores de acero inoxidable con camisa de teflón desmontados. c) Estufa con temporizador. d) Precipitación en tubos de ensayo del polvo blanco obtenido.

Una vez frío el reactor, se decantaba el contenido dejando precipitar en el fondo un polvo blanquecino que correspondía al nanopolvo de ZnO (o de ZnO-MEA según correspondiera) que es insoluble en agua (imagen 3.1d) y se desechaba la disolución sobrenadante. Después, para lavar el nanopolvo y retirar los reactivos que no hubieran reaccionado, se centrifugaba a 8000 rpm durante 5 minutos en tubos Eppendorf de 1,5 mL. Seguidamente se volvía a retirar el sobrenadante del tubo, se añadía agua bidestilada, se removía el polvo con una espátula y se volvía a centrifugar. Este proceso de lavado se repetía en total 3 veces.

Para secar el polvo, una vez desechado el sobrenadante, el producto sólido se colocaba en un cristizador, al cual también se le añadían los lavados de los tubos Eppendorf (es decir, agua bidestilada con el polvo restante suspendido). Seguidamente, se tapaba el cristizador y se ponía en la estufa a 90°C hasta obtener un polvo seco, muy blanco y con piedrecillas de diferentes tamaños.

La MEA tiene un punto de ebullición próximo a los 170°C. Por este motivo, para eliminar la MEA fisisorbida sobre la superficie del ZnO, el polvo se calentaba a aproximadamente 250°C bajo atmósfera de argón durante 3 horas. Para ello, sobre una manta eléctrica se colocaba un matraz de fondo redondo en cuya cabeza se le acoplaba la cabeza de un frasco lavador de gases (para la entrada y la salida de la corriente de Ar) a su vez, la salida del gas se conectaba a un frasco lavador para controlar el flujo (imágenes 3.2). Con el calor, se apreciaba el termocromismo del ZnO ya el polvo adquiría un color amarillo claro. Pasadas las 3 horas, se apagaba la manta y se dejaba enfriar el producto dentro del matraz. Con la bajada de la temperatura el polvo volvía a cambiar de color hasta un blanco roto.



Imágenes 3.2. Tratamiento del polvo a 250°C durante 3 h bajo atmósfera de Ar. A la izquierda se muestra el montaje y a la derecha se muestra el cambio de color del polvo blanco a amarillo.

Este tratamiento con calor bajo atmósfera de Ar también se aplicaba al nanopolvo de ZnO sin funcionalizar para que ambos procedimientos de síntesis fueran lo más similares posibles y pudiera utilizarse de blanco para comparar el efecto de la amina en su estructura y propiedades.

Finalmente, el polvo obtenido se sacaba del matraz y para homogeneizarlo, éste se molía hasta obtener un polvo muy fino, se pesaba y posteriormente se guardaba en un tubo Eppendorf. El rendimiento del procedimiento rondaba el 90%.

Dada la poca cantidad de nanopolvo de ZnO que se obtenía este procedimiento se repitió varias veces hasta conseguir 4,66 g de nanopolvo de ZnO y 3,50 g de nanopolvo de ZnO funcionalizado con MEA. Con el fin de aumentar la velocidad de obtención del nanopolvo de ZnO, se incrementaron paulatinamente las concentraciones de los reactivos (respetando la estequiometría) hasta utilizar disoluciones acuosas de 0,5 M de ZnAc_2 y 1,0 M de NaOH. No obstante, este cambio en las concentraciones no se realizó durante la preparación del nanopolvo de ZnO funcionalizado con MEA.

3.3. Experimentos de fotorreducción de CO_2

3.3.1. Reactivos y disolventes

- ZnO y ZnO-MEA preparados
- EtOH al 99,5% de pureza de Panreac[®]
- NaHCO_3 en polvo al 99,7% de pureza mínima de Panreac[®]
- HCl al 36,5-38% en disolución acuosa de Panreac[®]

3.3.2. Material y equipos

- Fotorreactor cilíndrico de vidrio cuya capacidad con la lámpara dentro es de 275 mL
- Matraz de corazón de dos bocas de 50 mL
- Embudo de presión compensada de 50 mL
- Placa delgada de 3 x 19 cm de acero inoxidable
- 2 barritas magnéticas

- Frasco lavador con agua bidestilada
- Pipetas automáticas de 20-200 μL y de 500-5000 μL
- Jeringuillas de 1 mL con aguja
- Septums
- Oliva lateral
- Cánula
- Llaves de paso
- Tubos de goma
- Frasco lavador de gases de 100 mL
- 2 agitadores magnéticos
- Reactor con dos salidas
- Soportes
- Nueces y pinzas
- Lámpara de vapor de Hg de media presión Heraeus TQ 150, con líneas de emisión a 254, 313, 366 (principal), 405, 436, 546 y 578 nm.³ Por tanto, esta lámpara emite en el ultravioleta cercano (NUV) y el visible (Vis) como se puede ver en la figura 3.1. La lámpara está protegida por un tubo de inmersión de cuarzo que se sumerge dentro de otra carcasa de vidrio de DURAN 50[®] con agua que forma parte de un sistema de refrigeración que mantiene la temperatura constante a $(25,0\pm 0,1)^\circ\text{C}$ y que elimina las líneas UV por debajo de 366 nm. Este montaje se coloca de manera axial dentro del reactor. El flujo de fotones a 366 nm, determinado por actinometría con ferrioxalato potásico es de $2,38\cdot 10^{-6}$ Einstein/s.⁴

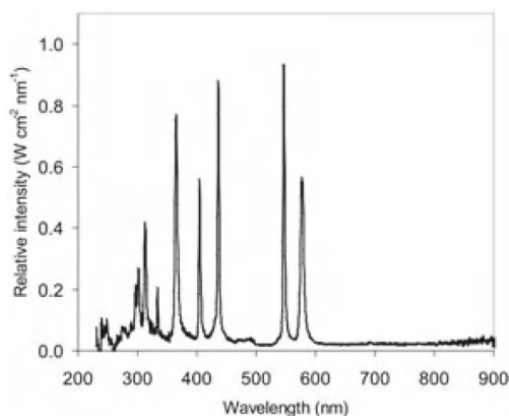


Figura 3.1. Espectro normalizado de una lámpara de Hg de media presión.⁵

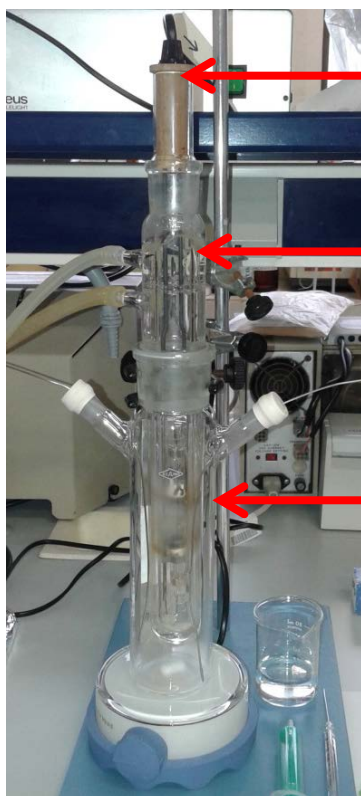
3.3.3. Procedimiento experimental

Para realizar la fotorreducción con los dos productos obtenidos se utilizó como soporte una placa delgada de acero inoxidable. Sobre esta placa, en una zona de 3 x 6 cm, se añadía una gota de EtOH y seguidamente se espolvoreaba 60 mg del nanopolvo de ZnO o de ZnO-MEA cubriendo la superficie homogéneamente. De esta manera, al evaporarse el EtOH el polvo quedaba relativamente bien adherido a la superficie del soporte (imagen 3.3).



Imagen 3.3. Nanopolvo de ZnO adherido a la placa metálica en una zona de 6x3 cm.

A continuación, la placa se colocaba dentro del fotorreactor cilíndrico junto a una barra magnética, se insertaba la lámpara con el sistema de refrigeración y en las otras dos salidas del fotorreactor se colocaban septums para sellarlo (imagen 3.4).



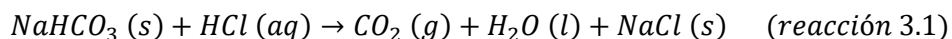
Lámpara de media presión de Hg cubierta por un tubo de cuarzo.

Sistema de refrigeración que envuelve el tubo de cuarzo. Se pueden ver los tubos de entrada y salida de agua.

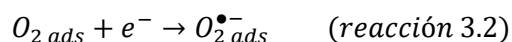
Fotorreactor cilíndrico de vidrio con tres bocas: una grande para la lámpara y otras dos que se sellan con septums y que se utilizan para hacer pasar la corriente de CO₂ y retirar las muestras. En su interior se encuentran la placa con el semiconductor adherido y una barra magnética.

Imagen 3.4. Montaje del fotorreactor.

Paralelamente se procedía a la preparación de la corriente de CO₂ a partir de la reacción 3.1.



Es necesario preparar gran cantidad de este gas para poder purgar todo el montaje y desalojar por completo el O₂ del aire. Esto se debe a que los electrones promocionados de la capa de conducción pueden reaccionar también con el O₂ sobre la superficie del semiconductor formando O₂^{•-} (reacción 3.2).⁶ De este modo, la reducción monoeléctrica del O₂ puede ser un proceso competitivo con la reducción del CO₂.⁷ Con el fin de evitar que ocurran ambos procesos, en cada experiencia se preparaban 4 L de CO₂ (que equivalen a 11 veces el volumen a purgar).



Para preparar 4 L de CO₂, en un matraz corazón de dos bocas de 50 mL, con una barrita magnética en su interior, se añadía el NaHCO₃ necesario y, en un embudo de presión compensada de 50 mL, el HCl. Se acoplaban el matraz y el embudo, y, con una oliva lateral en la otra boca del matraz, se conectaba el montaje al fotorreactor mediante un tubo de goma y una cánula como se puede ver en la imagen 3.5.

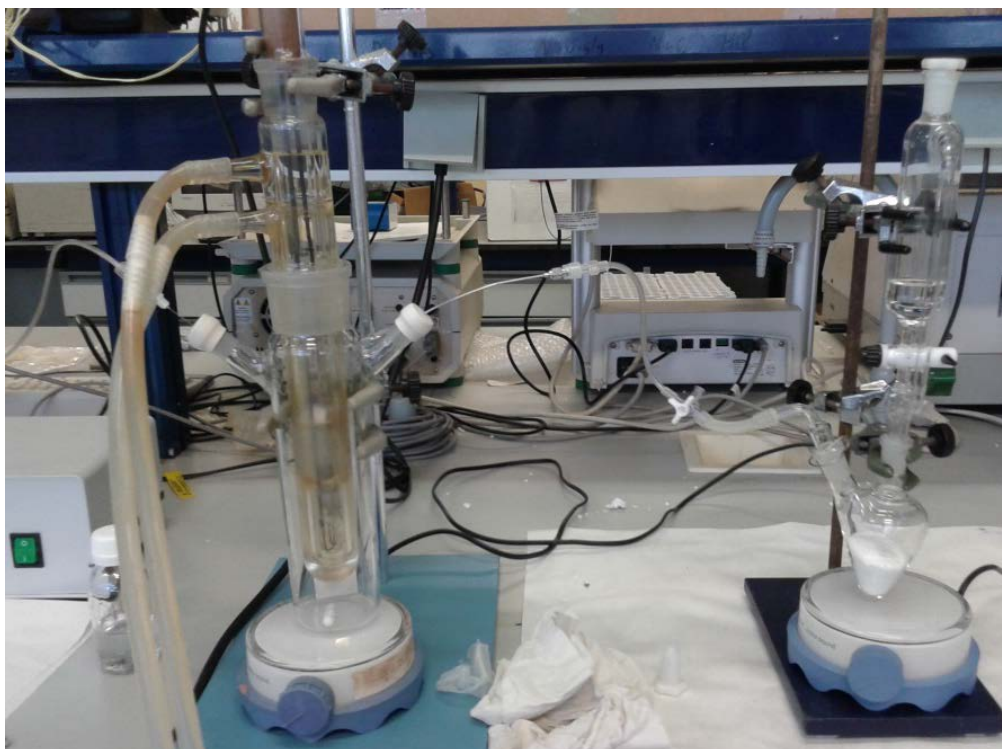


Imagen 3.5. Montaje para pasar la corriente de CO₂ a través del fotorreactor.

Después se colocaba en la otra salida del fotorreactor un frasco lavador con agua para controlar el flujo de CO_2 desprendido durante la reacción según el burbujeo.

Hecho el montaje, se abría la llave del embudo y se hacían reaccionar el NaHCO_3 y el HCl para crear la corriente de CO_2 y saturar el fotorreactor (durante una hora aproximadamente). Se utilizó agitación magnética tanto en el matraz de corazón como en el fotorreactor para favorecer la reacción y la purga del sistema. Después, se cerraba el sistema, se añadía 0,3 mL de agua al fotorreactor y se irradiaba, también con agitación magnética, durante 4 horas (imagen 3.6).

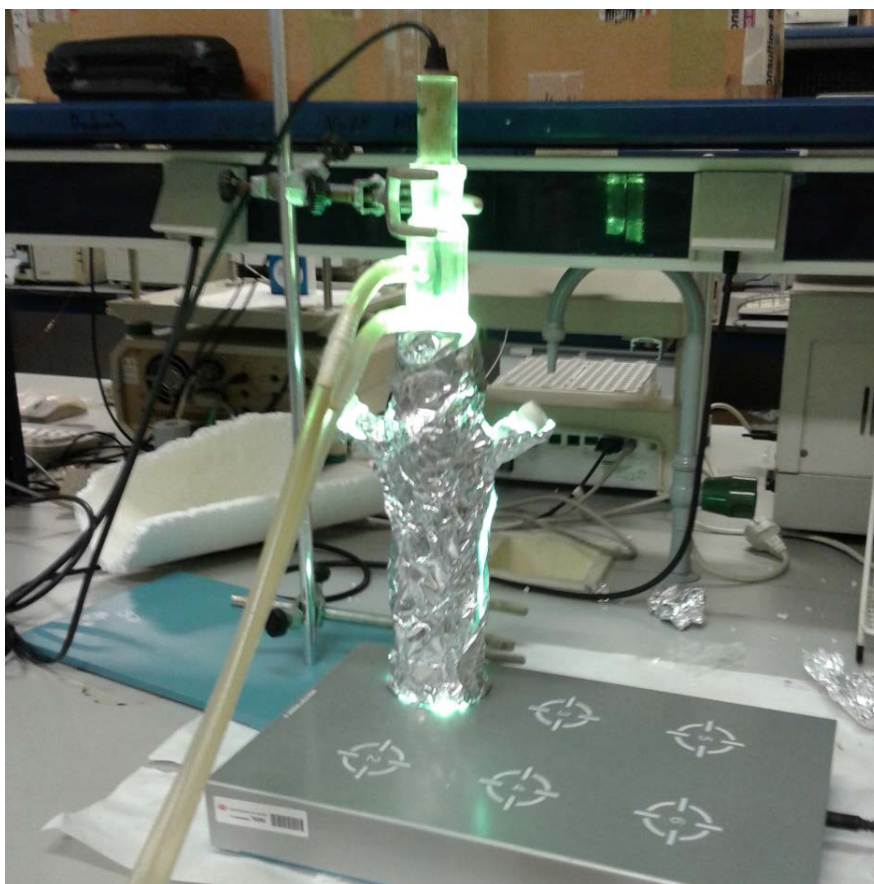


Imagen 3.6. Irradiación del sistema con una lámpara de luz visible para producir la fotorreducción de CO_2 .

La toma de muestras se realizaba cada hora y por triplicado cogiendo 1 mL del gas a través de jeringuillas. Inmediatamente se analizaban las muestras en el cromatógrafo de gases.

3.4. Caracterización del ZnO y ZnO-MEA

Para la caracterización de las partículas sintetizadas de ZnO y de ZnO funcionalizado con MEA se realizaron las diferentes técnicas mostradas a continuación.

Difracción de rayos X en polvo (DRX-P)

La DRX-P fue llevada a cabo con el difractómetro Siemens D5000 con radiación de $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1,541874 \text{ \AA}$) y que posee un monocromador secundario de grafito y un detector de centelleo. Este equipo se encuentra en la Unidad de Análisis Estructural (UAE) de los Servicios de Apoyo a la Investigación (SAI).⁸

Esta técnica basada en la ley de Bragg, se utilizó para conocer información cualitativa acerca de las fases que componen la muestra ya que permite identificar impurezas y mezclas de fases cristalinas además de ofrecer información sobre el grado de cristalinidad de la muestra.

Fluorescencia de rayos X por dispersión de longitud de onda (FRX)

La FRX se realizó en el espectrómetro de fluorescencia S4 Pioneer de dispersión de longitud de onda BRUKER-NONIUS que se encuentra en la Unidad de Análisis Estructural (UAE) de los Servicios de Apoyo a la Investigación (SAI).⁸

Esta técnica proporciona un método muy preciso de determinación de composición química de materiales. El principio de funcionamiento es someter la muestra a un flujo de fotones de altas energías (rayos X) utilizando una serie de cristales analizadores que permiten separar las diferentes líneas que componen el espectro de rayos X según su longitud de onda. Una vez se ha producido la difracción de los rayos X en los cristales analizadores, los detectores de rayos X recogen todos los fotones emitidos por la muestra y analizan sus intensidades para cada longitud de onda.

Espectroscopía de IR con transformada de Fourier (FT-IR) mediante reflectancia total atenuada (ATR)

La espectroscopía de IR fue realizada en el espectrofotómetro BRUKER VECTOR 22 perteneciente a la Unidad de Espectroscopía Molecular (UEM) del SAI.⁸

Se realizó el espectro IR de los productos obtenidos (ZnO y ZnO-MEA) y también de la MEA comercial para comprobar la presencia del enlace entre la MEA y el ZnO en el producto funcionalizado.

La espectroscopía IR permite la identificación de las bandas originadas por las vibraciones de los diferentes enlaces de un compuesto. La espectrometría de reflectancia atenuada total es una técnica que permite obtener espectros infrarrojos de muestras que presentan alguna dificultad, como sólidos de limitada solubilidad, películas, fibras, pastas, adhesivos y polvos (como es el caso de las muestras preparadas).

Microscopía electrónica de transmisión (MET)

Las imágenes de MET que se obtuvieron proceden del equipo emplazado en la Unidad de Microscopía (UM) del SAI, modelo JEOL JEM 1010.⁸

Esta técnica emplea la transmisión/dispersión de los electrones acelerados (cuya energía está dentro del rango de 100 a 200 keV) para formar imágenes de la muestra sobre la que inciden.⁸ Aporta información morfológica de la muestra (tamaños, formas y tendencia a la aglomeración).

Microscopía electrónica de barrido (MEB)

Se realizó MEB utilizando el microscopio JEOL JSM 6400 Unidad de Microscopía (UM) del SAI.⁸

Al igual que en MET esta técnica consiste, principalmente, en enviar un haz de electrones sobre la muestra y mediante un detector apropiado registrar el resultado de esta interacción. Las imágenes que se obtienen en el microscopio electrónico de barrido corresponden a electrones secundarios o electrones retrodispersados emitidos tras la interacción con la muestra de un haz incidente de entre 5 y 30 KeV.⁸ La principal diferencia entre ambas técnicas reside en que la MEB no tiene la resolución que se alcanza con el MET, pero tiene como ventaja una excelente impresión tridimensional (imágenes con relieve).

Adsorción de gases

Adsorción de gases para la determinación de la superficie específica BET realizada en el equipo Micromeritics® Tristan II PLUS situado en la Unidad de Análisis Estructural (UAE) del SAI.⁸

Este equipo permite determinar la superficie específica de un sólido de modo preciso y según diferentes modelos teóricos gracias a la adquisición de las ramas de adsorción y desorción de las isothermas correspondientes

La isoterma de BET (Brunauer, Emmet, y Teller) es el modelo más popular para determinar la superficie específica de un adsorbente suponiendo que puede formar multicapas de adsorbato. Para ello se desgasifica la muestra aplicando calor, para que los contaminantes adsorbidos de la atmósfera sean eliminados de la superficie. Después, la muestra sólida es enfriada bajo alto vacío hasta la temperatura del nitrógeno líquido y a continuación se inicia un proceso de inyección de adsorbato (N₂) en incrementos controlados. Después de cada dosis de adsorbato, se alcanza la presión de equilibrio entre adsorbato y adsorbente y se calcula la cantidad de gas adsorbido. Conociendo el área que ocupa cada molécula de gas adsorbido, se puede calcular el área superficial de la muestra.

Continuando este proceso hasta que se produzca la condensación del gas sobre los poros, se puede evaluar la estructura fina porosa de la muestra a través del método BJH (Barrett, Joyner y Halenda).

La ecuación de la isoterma de BET se muestra en la ecuación (3.1).⁹

$$\frac{V}{V_{mon}} = \frac{cz}{(1-z)\{1-(1-c)z\}} \quad z = \frac{p}{p^0} \quad (\text{ecuación 3.1})$$

Donde p es la presión medida en el equilibrio, p^0 es la presión de saturación del adsorbato, V_{mon} es el volumen correspondiente a una monocapa y c es una constante que es elevada cuando la entalpía de desorción de una monocapa es grande comparada con la entalpía de vaporización del adsorbato líquido (ecuación 3.2).⁹

$$c = e^{\frac{\Delta H_{des} - \Delta H_{vap}}{RT}} \quad (\text{ecuación 3.2})$$

Para calcular los valores V_{mon} y c se linealiza la función según la ecuación 3.3 y a partir de ellos se obtiene la superficie específica.

$$\frac{1}{V \left(\frac{p^0}{p} - 1 \right)} = \frac{1}{V_m \cdot c} + \frac{(c-1) p}{V_m \cdot c p^0} \quad (\text{ecuación 3.3})$$

Otro modelo, también muy conocido, para determinación de la superficie específica es el de Langmuir, pero se basa en la formación de monocapas sobre la superficie del sólido y por lo tanto no tiene en cuenta la posibilidad de aparición de multicapas

Espectroscopía de reflectancia difusa UV-Vis (ERD)

La espectroscopía de reflectancia difusa UV-Vis fue realizada con el espectrofotómetro UV-Visible Evolution™ 260 Bio equipado con el accesorio ISA-220 que es una esfera integradora que permite la obtención de este tipo de espectros. Este equipo está situado en el laboratorio de Química Física I de la Facultad de Ciencias.

Esta técnica es una de las más utilizadas para conocer la absorbancia de muestras en polvo, permitiendo de este modo, conocer el *gap* de semiconductores.

La reflexión difusa tiene lugar cuando un haz de radiación choca con la superficie de un polvo fino produciendo una reflexión especular en cada superficie plana. Dado que hay múltiples superficies planas y se encuentran orientadas de forma aleatoria, la radiación se refleja en todas direcciones. Hay varios modelos matemáticos que se han desarrollado para describir la intensidad de la radiación reflejada difusa en términos cuantitativos. El más utilizado de ellos es el que desarrollaron Kubelka y Munk (ecuación 3.4).^{10,11}

$$f(R'_{\infty}) = \frac{(1 - R'_{\infty})^2}{2R'_{\infty}} = \frac{k}{s} \quad (\text{ecuación 3.4})$$

Según este modelo, la intensidad de la reflectancia relativa de un polvo $f(R'_{\infty})$ está relacionada con R'_{∞} que es el cociente de la intensidad reflejada por la muestra entre la de un patrón no absorbente. La cantidad k es el coeficiente de absorción molar del analito y s es el coeficiente de dispersión. Para una muestra diluida, k está relacionado con la absorptividad molar, ϵ , y la concentración molar del analito, c , mediante la relación $k=2,303\epsilon c$. Representando $f(R'_{\infty})$ frente a la longitud de onda, λ , se obtienen los espectros de reflectancia.

3.5. Análisis de las muestras gaseosas obtenidas tras la fotorreducción

Tras obtener las muestras gaseosas del fotorreactor inmediatamente eran analizadas mediante cromatografía de gases con detector de conductividad térmica (TCD, *Thermal Conductivity Detector*). Se utilizaron dos equipos, uno para la detección de CO₂, H₂ y CH₄; y otro para el CO, O₂ y N₂. A continuación se detallan sus características en la tabla 3.1.

	Determinación de CO ₂ , H ₂ y CH ₄	Determinación de CO, O ₂ y N ₂
Equipo	Hewlett Packard 5890 Series II	Hewlett Packard 6890
Fase móvil	He (200 kPa)	He (345 kPa)
Columna	PoraPak/Q; W 80/100; 1,83 m x 24 mm	HP-PLOT molecular Sieve 5 ^a column, 15 m (ID: 0,53 mm, espesor de película: 50 µm)
T ^a del inyector	90°C	150°C
T ^a del horno	Constante: 30°C	Con rampa: comienza a 50°C durante 5 min, después se incrementa 20°C/min durante 2 min y finalmente se mantiene a 90°C
Detector	TCD	TCD
T ^a del detector	100°C	150°C
Ubicación	Laboratorio Químico-Biológico (Facultad de Ciencias)	Laboratorio de Ingeniería Química (Facultad de Ciencias)

Tabla 3.1. Equipos y condiciones para el análisis de las muestras obtenidas del fotorreactor por cromatografía de gases.¹²

3.6. Bibliografía

1. Adnan, M. A. M.; Julkapli, N. M.; Hamid, S. B. A. Review on ZnO hybrid photocatalyst: impact on photocatalytic activities of water pollutant degradation. *Reviews in Inorganic Chemistry*, **2016**, *36*, 77-104.
2. Liao, Y.; Hu, Z.; Gu, Q.; Xue, C. Amine-Functionalized ZnO Nanosheets for Efficient CO₂ Capture and Photoreduction. *Molecules*, **2015**, *20*, 18847-18855.
3. Martinez, C.; Canle, M.; Fernandez, M.; Santaballa, J.; Faria, J. Aqueous degradation of diclofenac by heterogeneous photocatalysis using nanostructured materials. *Applied Catalysis B:Environmental*, **2011**, *107*, 110-118.
4. Kuhn, H. J.; Braslavsky, S. E.; Schmidt, R. Chemical actinometry (IUPAC Technical Report). *Pure And Applied Chemistry*, **2004**, *76*, 2105–2146.
5. Evans, R. C.; Douglas, P.; Burrows, H. *Applied photochemistry*; Springer: Dordrecht, 2013.
6. Canle, M.; Fernandez, M.; Martinez, C.; Santaballa, J. Photochemistry for pollution abatement. *Pure And Applied Chemistry*, **2013**, *85*, 1437-1449.
7. Canle, M.; Fernandez, M.; Rodriguez, S.; Santaballa, J.; Steenken, S.; Vulliet, E. Mechanisms of direct and TiO₂-photocatalysed UV degradation of phenylurea herbicides. *ChemPhysChem*, **2005**, *6*, 2064-2074.
8. Servizos de Apoio á Investigación da Universidade da Coruña. <https://www.sai.udc.es/es>. [Consultada: 22/08/2016]
9. Atkins, P. W.; de Paula, J. *Química física*; Médica Panamericana: Buenos Aires, 2008.
10. FULLER, M.; GRIFFITHS, P. Diffuse Reflectance Measurements by Infrared Fourier-Transform Spectrometry. *Analytical Chemistry*, **1978**, *50*, 1906-1910.
11. Skoog, D. A.; Holler, F. J.; Nieman, T. A. *Principios de análisis instrumental*; Cengage Learning: Santa Fe, 2007.
12. Abubackar, H. N.; Bengelsdorf, F. R.; Duerre, P.; Veiga, M. C.; Kennes, C. Improved operating strategy for continuous fermentation of carbon monoxide to fuel-ethanol by clostridia. *Applied Energy*, **2016**, *169*, 210-217.

Capítulo 4. Resultados y discusión

4.1. Caracterización de los productos sintetizados

En los espectros de IR por ATR (figuras 4.1 y 4.2) se comprueba la existencia del enlace covalente entre la MEA y la superficie del ZnO.

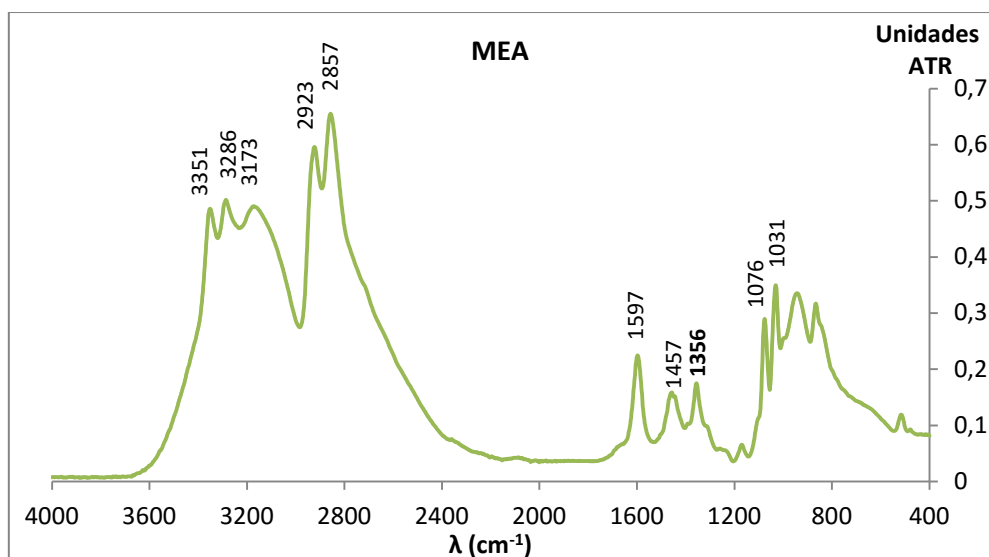


Figura 4.1. Espectro IR de monoetanolamina comercial.

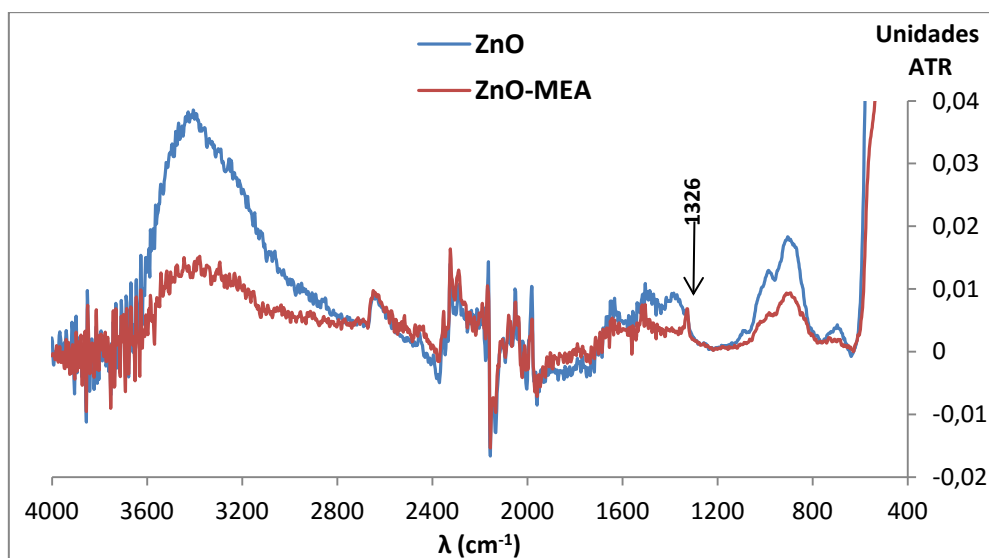


Figura 4.2. Espectros IR del ZnO y ZnO-MEA sintetizados.

En el espectro de la MEA (figura 4.1) se aprecian las bandas debidas al enlace O-H del hidroxilo a 3351 cm^{-1} ; a la amina primaria a 3286 , 3173 y a 1597 cm^{-1} ; a los enlaces C-H a 2923 , 2857 y 1457 cm^{-1} ; al enlace C-O a 1356 y 1076 cm^{-1} y al enlace C-N a 1030 cm^{-1} .^{2 (cap. 3)}

Dado que solo un 5% del ZnO está funcionalizado, en su espectro (figura 4.2) las señales debidas a los enlaces presentes en la MEA no se aprecian tan claramente como en el espectro de la MEA pura, solo se distingue una banda a 1326 cm^{-1} (que no aparece en el espectro del ZnO) que se corresponde con la que aparece a 1356 cm^{-1} en el espectro de la MEA. Esta señal demuestra que la MEA está presente en el ZnO funcionalizado unida covalentemente al ZnO.

Por otro lado los difractogramas de rayos X (figura 4.3) muestran que tanto el ZnO y el ZnO-MEA sintetizados poseen la misma estructura (wurzita según la indexación de los planos de reflexión) y hay una gran pureza que, segundo la fluorescencia de rayos X, es superior al 98%.

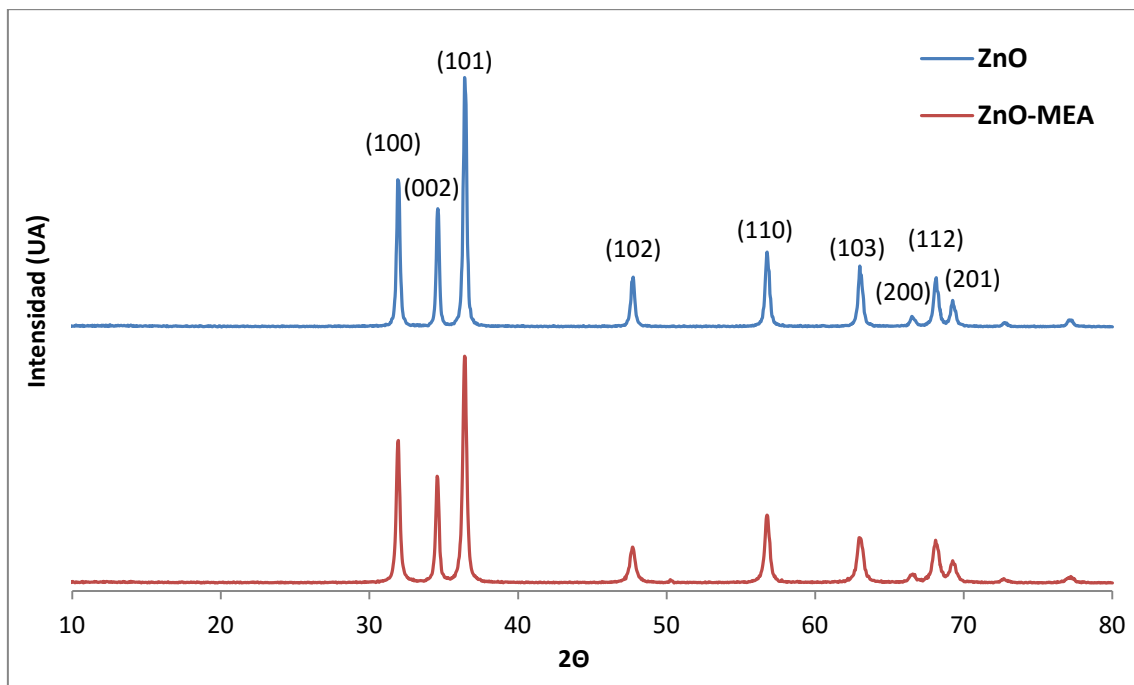


Figura 4.3. Difractograma de RX del ZnO y ZnO-MEA sintetizados.

En las imágenes obtenidas con MET (figuras 4.4) se puede observar que las partículas llegan a alcanzar una dimensión menor de 60 nm y por tanto, al estar dentro del rango entre 1 y 100 nm, se pueden considerar nanopartículas. Como se muestra en la figura 4.4b las partículas de ZnO más pequeñas pueden medir tan solo 36 nm.

Las imágenes obtenidas por MEB (figura 4.5) muestran claras diferencias respecto a la forma de los cristales. Mientras que las partículas de ZnO tienen a formar cristales regulares largos y finos (figura 4.5a), las de ZnO-MEA (figura 4.5b) tienen una estructura irregular y granulada. Esta diferencia estructural puede explicarse por la presencia de MEA en la superficie del cristal de ZnO.

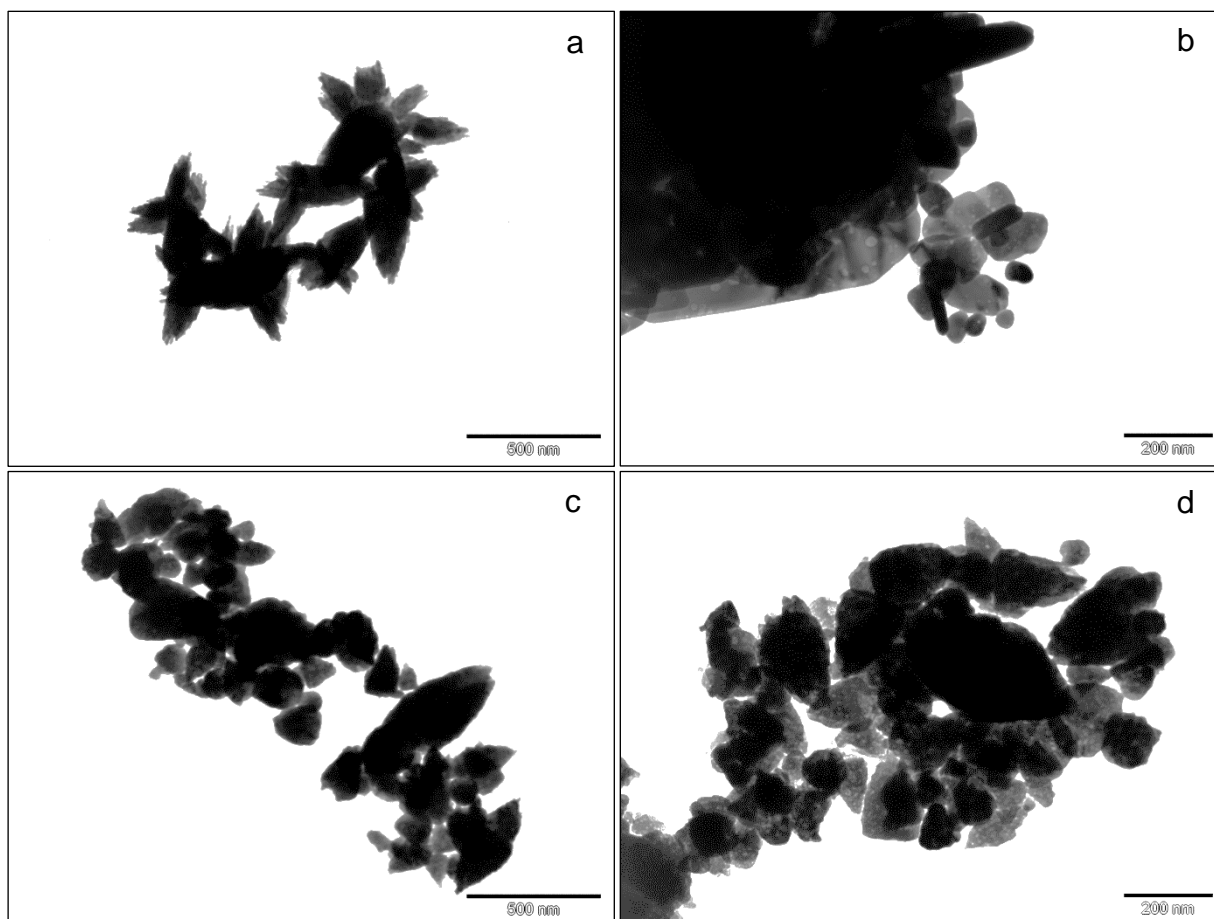


Figura 4.4. Imágenes obtenidas por MET del ZnO (a y b) y ZnO-MEA (c y d) sintetizados. Las imágenes de la izquierda (a y c) se realizaron a 60 kV y las de la derecha (b y d) a 100 kV.

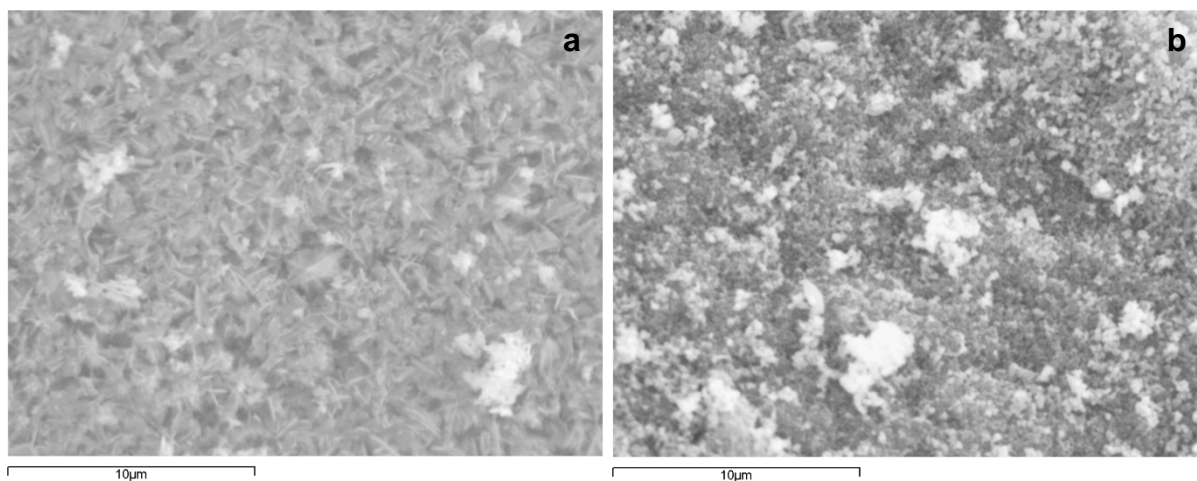


Figura 4.5. Imágenes obtenidas por MEB del ZnO (a) y ZnO-MEA (b) sintetizados.

De las isothermas BET obtenidas, cuya linealización se muestra en la figura 4.6, se calculó que la superficie específica del ZnO era de $(9,180 \pm 0,006) \text{ m}^2/\text{g}$ mientras que la del ZnO-MEA era de $(11,044 \pm 0,008) \text{ m}^2/\text{g}$. Por tanto, la funcionalización con MEA del ZnO mejora la adsorción de N_2 sobre su superficie. Esta mejora también se

puede suponer a la hora de adsorber CO₂ dado que se trata en ambos casos de moléculas con características muy similares.

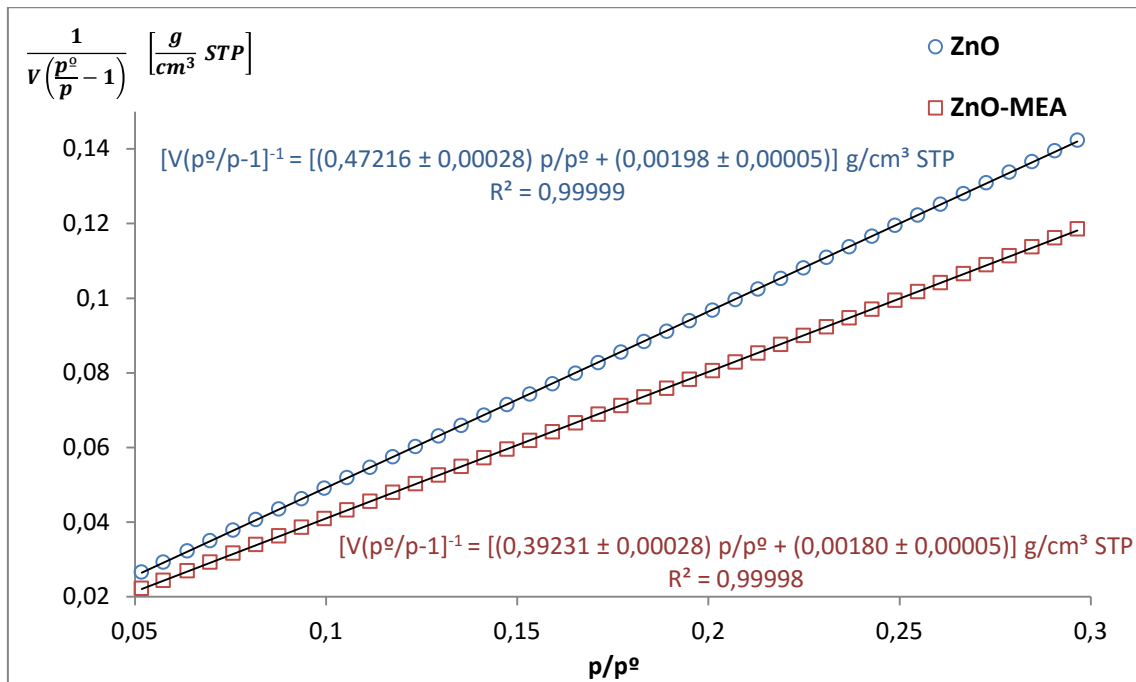


Figura 4.6. Linealización de las isothermas BET del ZnO y ZnO-MEA sintetizados.

Además, a partir del método BJH, se calculó que el tamaño de los poros del ZnO y ZnO-MEA sintetizados era de 5,5 y 5,8 nm respectivamente, englobándose así dentro del rango de los mesoporos (2 - 50 nm).

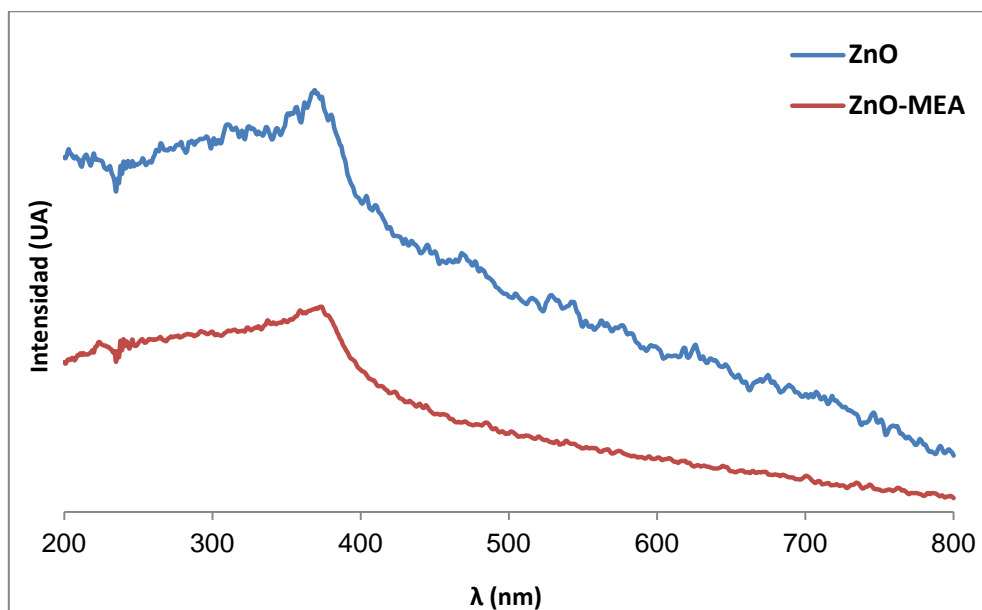


Figura 4.7. Espectros de absorbancia del ZnO y ZnO-MEA sintetizados obtenidos por reflectancia difusa.

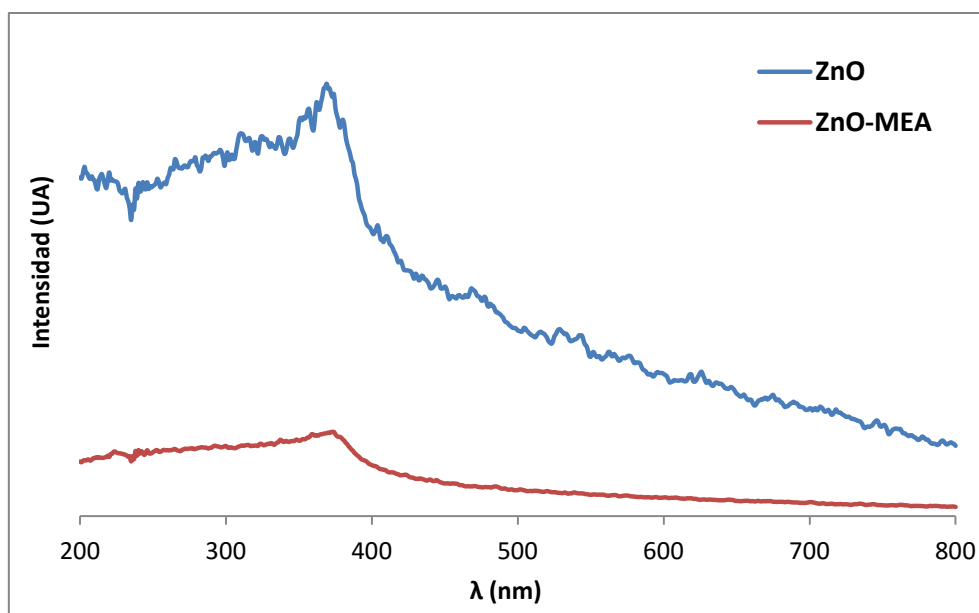


Figura 4.8. Espectros Kubelka-Munk del ZnO y ZnO-MEA sintetizados obtenidos por reflectancia difusa.

En los espectros de absorción (figura 4.7) y según el modelo de Kubelka-Munk (figura 4.8) obtenidos por reflectancia difusa, la longitud de onda a la que se observó mayor absorción fue a 372 nm (3,33 eV) tanto para el ZnO como para el ZnO-MEA sintetizados, valor muy próximo al esperado según la bibliografía de 368 nm (3,37 eV).

4.2. Resultados de la fotorreducción de CO₂

Para el seguimiento de la reacción de fotorreducción de CO₂ utilizando los diferentes catalizadores anteriormente caracterizados, se analizó la composición del gas del interior del fotorreactor por cromatografía de gases y se estudió su variación con el tiempo.

Primeramente se determinó la variación de la concentración de CO₂ (cuyo tiempo de retención es de 1,8 min), utilizando como fotocatalizadores tanto el ZnO y el ZnO-MEA sintetizados como se muestra en la figura 4.9. Los resultados muestran que mientras el catalizador ZnO apenas afecta a la concentración de CO₂, el ZnO-MEA logra disminuir ligeramente dicha concentración. Esto sugiere que el catalizador funcionalizado es capaz de llevar a cabo la fotorreducción del CO₂ con un mayor rendimiento respecto al ZnO.

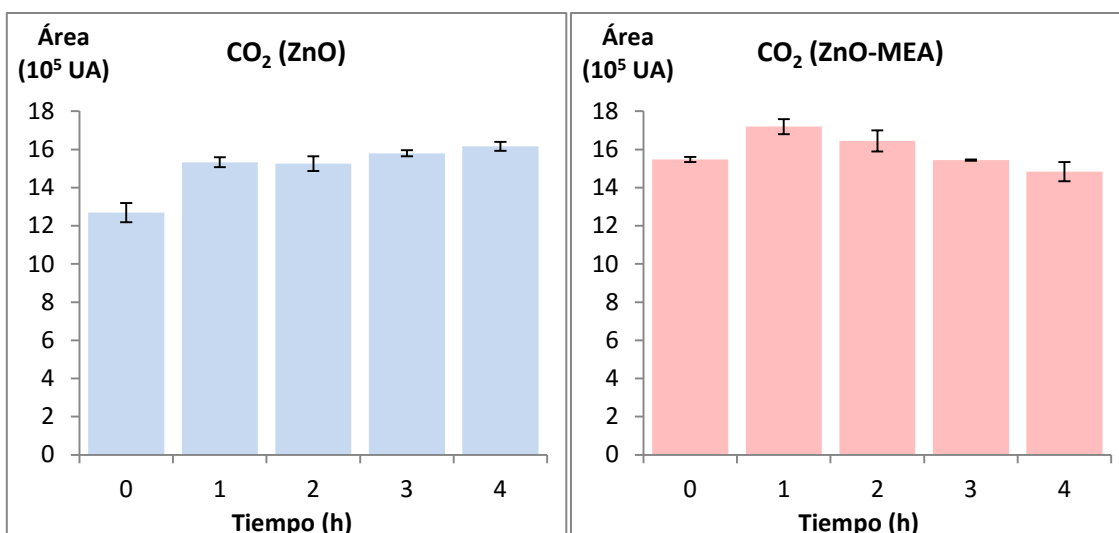


Figura 4.9. Evolución de la concentración de CO₂ con el tiempo durante la fotorreducción utilizando los diferentes catalizadores sintetizados (a la izquierda se muestra la gráfica obtenida usando ZnO y a la derecha, ZnO-MEA). Las barras de error señalan la desviación estándar de las muestras tomadas por triplicado.

En las gráficas de la figura 4.9 se observa que el primer punto es significativamente menor al resto, lo cual sugiere que podría verse afectado por la diferencia en la constante de equilibrio de adsorción-desorción generada por el efecto de la iluminación de la superficie, es decir; el equilibrio alcanzado en fase oscura se ve alterado por la presencia de luz. Se conocen diversos ejemplos de cómo este efecto puede generar un breve período de inducción en los procesos fotoiniciados sobre superficies.^{6 (cap. 3)}

Sin embargo, no se vieron picos en los cromatogramas de las diferentes experiencias (tanto con ZnO como con ZnO-MEA) originados por los productos de la reacción de fotorreducción como el H₂, CO o CH₄ (cuyos tiempos de retención serían de 0,25 min, 1,0 min y 1,3 min respectivamente).

Por otro lado sí se detectaron dos picos cromatográficos posiblemente debidos al O₂ y N₂ por sus tiempos de retención (que eran 0,324 min y 0,443 min respectivamente) como se muestra en la figura 4.10. Esto podría indicar que todavía quedaba algo de aire en el interior del reactor después de haber sido purgado, pero a partir de las rectas de calibrado se comprobó que sus concentraciones no llegaban al límite de detección del equipo y por tanto no se puede asegurar su presencia. De este modo, se descartó que el O₂ del aire compitiera en la fotorreducción del CO₂.

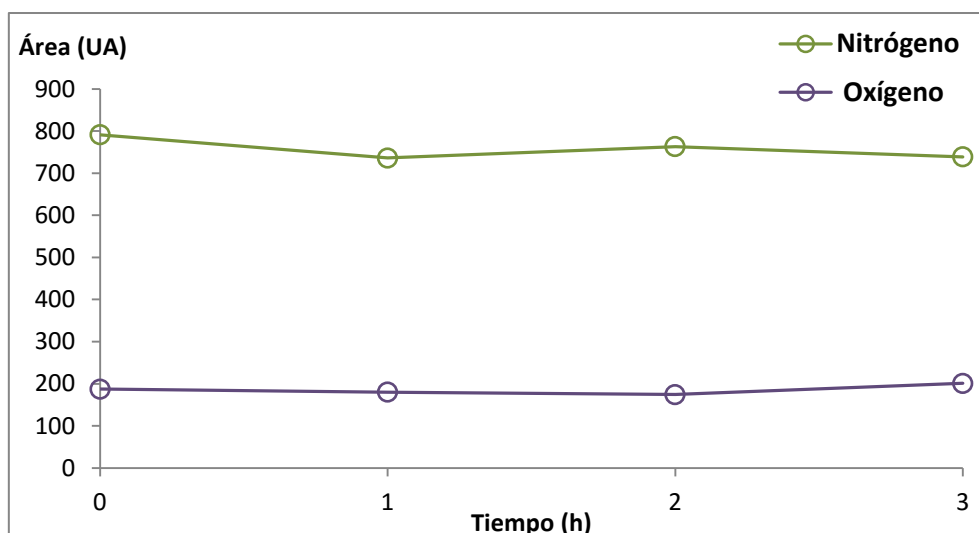


Figura 4.10. Áreas de los picos originados por la supuesta presencia de N_2 y O_2 en las muestras de gas obtenidas tras una de las experiencias de fotorreducción utilizando ZnO-MEA.

Empleando las rectas de calibrado se concluyó que el límite de detección instrumental del CH_4 era de 14 ppm y el de cuantificación de 68 ppm. Este último valor es muy similar al CH_4 obtenido a las 4 horas, 75 ppm, determinado en el estudio de Liao et al. en 2015 siguiendo un procedimiento similar y utilizando como fotocatalizador ZnO-MEA.^{2 (cap. 3)} Estos datos sugieren que la reacción de fotorreducción de CO_2 ha tenido lugar con un rendimiento inferior al obtenido por el equipo de Liao provocando que el CH_4 no pudiera haber sido detectado. Esto también ocurre con la concentración de CO, el límite de detección del equipo según su calibrado es de 5800 ppm, mientras que la concentración obtenida por el grupo de investigación de Liao en las condiciones descritas es de 450 ppm.^{2 (cap. 3)}

Con los resultados obtenidos no se puede descartar que la fotorreducción del CO_2 no tuviera lugar.

Algunas de las posibles explicaciones al bajo rendimiento o ineficacia del proceso podrían estar en las diferencias respecto al procedimiento de Liao et al. como el uso de acero inoxidable como soporte, en lugar del vidrio, lo cual podría haber afectado al movimiento de electrones e impedir la fotorreducción. Además, se utilizó una lámpara de media presión de Hg, la cual posee un flujo fotónico menor al de la lámpara de Xe utilizada por el equipo de Liao. Otra diferencia es la producción de la corriente de CO_2 a partir de $NaHCO_3$ y HCl en lugar de utilizar un gas comercial, aun así, este hecho no debería haber perjudicado a la reacción dado que el gas HCl (que se pudiera haber evaporado del ácido clorhídrico) es ligeramente reductor.

Capítulo 5. Conclusiones. Conclusións. Conclusions.

Conclusiones

En el presente Trabajo de Fin de Grado se sintetizó y caracterizó nanopolvo de ZnO y ZnO funcionalizado con MEA (ZnO-MEA), para posteriormente ser estudiados como fotocatalizadores en la reacción de reducción de CO₂. Del estudio realizado se derivan las siguientes conclusiones:

- Aplicando el método hidrotérmal se obtuvieron como productos polvo de ZnO y ZnO-MEA, los cuales según los resultados obtenidos por MET, MEB, DRX-P y FRX se componen de nanopartículas de estructura wurzita y gran pureza.
- Mediante ERD se cuantificó que el *gap* de ambos semiconductores era de 3,33 eV y por tanto, al estar dentro del rango de la luz solar, podían utilizarse como fotocatalizadores en la naturaleza.
- Además, en el producto funcionalizado se comprobó por FT-IR la presencia de MEA unida covalentemente al ZnO, gracias a la cual la superficie específica de adsorción del catalizador aumentaba en comparación al ZnO sin funcionalizar según los resultados obtenidos por la isoterma de BET con adsorción de N₂.
- Durante la irradiación con luz Vis de los catalizadores sintetizados dentro de un reactor completamente saturado de CO₂ no se detectó la presencia de los productos (CO, CH₄ y H₂) de la fotorreducción de CO₂ esperada, lo cual se atribuyó al bajo límite de detección instrumental. Los resultados apuntan a la existencia de un proceso de fotorreducción no cuantificable con los procedimientos empleados, lo que parece indicar un rendimiento muy bajo.

Conclusións

No presente Traballo de Fin de Grao sintetizouse e caracterizouse nanopolvo de ZnO e ZnO funcionalizado con MEA (ZnO-MEA), para posteriormente ser estudados como fotocatalizadores na reacción de redución de CO₂. Do estudo realizado deriváanse as seguintes conclusións:

- Aplicando o método hidrotérmal obtivéronse como produtos po de ZnO e ZnO-MEA, os cales segundo os resultados obtidos por MET, MEB, DRX-P e FRX compóñense de nanopartículas de estrutura wurzita e gran pureza.

- Mediante ERD cuantificouse que o *gap* de ambos os semicondutores era de 3,33 eV e polo tanto, ao estar dentro do rango da luz solar, podíanse utilizar como fotocatalizadores na natureza.
- Ademais, no produto funcionalizado comprobouse por FT-IR a presenza de MEA unida covalentemente ao ZnO, grazas á cal a superficie específica de adsorción do catalizador aumentaba en comparación co ZnO sen funcionalizar segundo os resultados obtidos pola isoterma de BET con adsorción de N₂.
- Durante a irradiación con luz Vis dos catalizadores sintetizados dentro dun reactor completamente saturado de CO₂ non se detectou a presenza dos produtos (CO, CH₄ y H₂) da fotorreducción de CO₂ esperada, o cal se atribuíu ao baixo límite de detección instrumental. Os resultados apuntan á existencia dun proceso de fotorreducción non cuantificable cos procedementos empregados, o que parece indicar un rendemento moi baixo.

Conclusions

This End of Degree Thesis was synthesized and characterized ZnO and MEA-functionalized (ZnO-MEA) nanopowder to be studied as photocatalysts for the photoreduction of CO₂. From the study we carried out we derive the following conclusions:

- Using the hydrothermal method we prepared ZnO and ZnO-MEA powders that, according to TEM, SEM, powder-XRD and XRF were composed of high purity wurtzite nanoparticles.
- The gap of both semiconductors, as measured by DRS, was ca. 3.33 eV, within the spectral range of sunligh, and therefore can be used as photocatalysts.
- Furthermore, in the functionalized product we could prove by FT-IR the presence of MEA covalently linked to ZnO. BET-isotherm results showed for the composite an increase in the specific surface of the catalyst, as compared to non-functionalized ZnO.
- During Visible irradiation of the synthesized catalysts in a CO₂-saturated photoreactor we could not detect the expected photoproducts: CO, CH₄ or H₂, wich was attributed to the low detection limit. The observed results point to the existence of a non-quantifiable photoreduction process, possibly with a very low yield.