



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL  
ESTADO DE MÉXICO**

---

**FACULTAD DE QUÍMICA**

**“REACTORES CAPILARES PARA  
FOTO-SÍNTESIS ARTIFICIAL”**

**T E S I S**

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

**DOCTORA EN CIENCIAS QUÍMICAS**

P R E S E N T A

**M.C.Q. MARÍA DE LOURDES HURTADO ALVA**

DIRIGIDA POR:

**DRA. REYNA NATIVIDAD RANGEL  
DRA. DORA ALICIA SOLÍS CASADOS  
DR. JAIME SÁNCHEZ VALENTE**



TOLUCA, EDO. DE MÉXICO

AGOSTO 2016

Este proyecto es producto de la investigación realizada en el área de acentuación de Ingeniería Química del Posgrado en Ciencias Químicas. La línea de investigación correspondiente es “Catálisis e Ingeniería de las Reacciones Químicas”. La financiación de la investigación estuvo dada por el proyecto PRODEP 103.5/13/5257 para procesos de oxidación avanzada. La realización de estudios de Doctorado estuvo financiada por la beca No. 56499 del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología.

## Resumen

La aplicación de reactores capilares para la transformación de dióxido de carbono a compuestos orgánicos con valor comercial a través de un proceso de reducción en medio acuoso, asistido por luz UV ( $\lambda=254$  nm) y un catalizador fue el objeto central de estudio de esta investigación. El proceso, también conocido como fotosíntesis artificial se efectuó bajo el régimen hidrodinámico de Taylor en donde el efecto del catalizador ( $\text{TiO}_2$ ) se estudió en películas y en suspensión. Los recubrimientos de  $\text{TiO}_2$  se prepararon mediante el método sol-gel empleando distintas relaciones volumétricas de los precursores isopropóxido de titanio, isopropanol y ácido nítrico. El  $\text{TiO}_2$  se depositó sobre la superficie interna de capilares de cuarzo ( $D_1=0.3$  cm) y la caracterización de la película resultante se realizó a través de espectroscopia Raman, microscopía electrónica de barrido y espectroscopia UV-Vis de reflectancia difusa. Se encontró que la formación de películas más homogéneas y transparentes se obtiene con un mayor grado de dilución de los precursores. La fase cristalina anatasa fue identificada independientemente de las condiciones de síntesis. La actividad fotocatalítica de los recubrimientos se verificó en una reacción de oxidación (degradación de ácido 2-dihidroxibenzoico con  $\text{O}_2$ ) y en la reacción de reducción del  $\text{CO}_2$ . En la reacción de oxidación, las variables de respuesta fueron la disminución en la concentración del ácido, el grado de mineralización y la concentración de los intermediarios de reacción. Se concluyó que el recubrimiento que ofrece el mejor desempeño fotocatalítico es aquel preparado con una relación volumétrica de precursores igual a 1:15:1 con dos ciclos de recubrimiento. Los subproductos de reacción identificados por HPLC fueron los ácidos 2,3 y 2,5-dihidroxibenzoicos encontrándose que su formación ocurre en ruta paralela y que son compuestos persistentes a su degradación. Estas condiciones de síntesis se emplearon para llevar a cabo la reducción de  $\text{CO}_2$ . Con respecto a esta etapa, se condujo la reacción de reducción de  $\text{CO}_2$  con distintos agentes reductores y siendo catalizada por  $\text{TiO}_2$  bajo irradiación UV. Se verificó el efecto del agente reductor, la configuración del reactor y del catalizador. La reacción de foto-reducción se favoreció al ser efectuada en medio alcalino y catalizada por suspensiones de  $\text{TiO}_2$ . Se identificaron cualitativamente como productos de reacción en la fase líquida al metanol, etanol y al formaldehído. Se modificó el sistema de reacción adicionando un paso de tratamiento fotoquímico del  $\text{CO}_2$  previo a incorporarse al reactor capilar para su transformación a compuestos orgánicos encontrando que esta modificación alteró considerablemente la selectividad del proceso. Adicionalmente el proceso fue catalizado por los siguientes materiales:  $\text{TiO}_2:\text{Ni}$ ,  $\text{TiO}_2:\text{F}$ ,  $\text{TiO}_2:\text{F}:\text{Pt}$  y  $\text{Cu}_2\text{O}$  depositado sobre grafeno. En todos los casos la producción de compuestos orgánicos fue superior a la alcanzada cuando el proceso fue catalizado únicamente por  $\text{TiO}_2$ . De esta forma fue verificado el uso de reactores capilares en la reacción fotocatalítica de oxidación de ácido 2-DHBA y en el proceso de reducción de  $\text{CO}_2$ .

## Abstract

The application of capillary reactors to conduct the carbon dioxide transformation to added-value organic compounds by a photocatalytic process was the central topic of the present investigation. The process was conducted under UV light ( $\lambda=254$  nm) and catalysed by  $\text{TiO}_2$  in most of the cases. This process is also known as artificial photosynthesis and in this project was conducted under Taylor flow hydrodynamic regime.  $\text{TiO}_2$  was employed as a catalytic film deposited onto the inner wall of the round channels ( $D_I=0.3$  cm) and also, as a catalytic slurry. The catalytic films were prepared by sol-gel method and one of the variables of the preparation process was the volumetric ratio of precursors (titanium isopropoxide, isopropanol and nitric acid).  $\text{TiO}_2$  films were characterized by Raman spectroscopy, scanning electron microscopy and diffuse reflectance UV-vis spectroscopy. It was found that exclusively the anatase phase was present in the films regardless which volumetric ratio of precursors was used. The transparency of the films was increased when the sol precursor was more diluted. Photocatalytic activity of the films was first verified in the photocatalytic degradation of the 2-dihydroxybenzoic acid. The response variables were acid degradation, mineralization percentage and reaction by-products concentration. It was found that the best photocatalytic performance was reached when the reaction was catalysed by a 1:15:1 volumetric ratio film with two coating cycles. Reaction intermediates (2,3 and 2,5-dihydroxybenzoic acids) were identified by HPLC.

The following step in this project was the performance of the photocatalytic reduction of  $\text{CO}_2$  employing different reducing agents and under UV light. The influence of the reducing agent, reactor configuration and catalyst morphology was assessed. Reaction was favoured by its performance in an alkaline medium when catalysed by a  $\text{TiO}_2$  slurry. Methanol, ethanol and formaldehyde were qualitatively identified as the reaction products in the liquid phase through spectroscopic techniques. The reaction system was modified in order to adapt an additional photocatalytic treatment to the  $\text{CO}_2$  flow prior entering the multiphasic system. The objective of this additional step was to generate reactive species derived from  $\text{CO}_2$  capable to interact with alkaline media. By doing so, a significant effect on selectivity was observed. Additionally, the process was catalysed by the following materials:  $\text{TiO}_2\text{:Ni}$ ,  $\text{TiO}_2\text{:F}$ ,  $\text{TiO}_2\text{:F:Pt}$  and  $\text{Cu}_2\text{O}$  deposited over multi-layers graphene. In all the cases the organic compounds production rate was higher than for the process only catalysed by  $\text{TiO}_2$ . In this manner, it was verified that capillary reactors can be employed in photocatalytic multiphasic processes as 2-DHBA oxidation and  $\text{CO}_2$  reduction showing important differences respect to a stirred tank reactor.

# Índice general

	<b>Página</b>
<b>RESUMEN</b>	<b>5</b>
<b>ABSTRACT</b>	<b>6</b>
<b>INTRODUCCIÓN</b>	<b>14</b>
<b>HIPÓTESIS</b>	<b>16</b>
<b>OBJETIVOS</b>	<b>16</b>
<b>CAPÍTULO 1. ESTADO DEL ARTE</b>	<b>18</b>
1.1. FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA	18
1.2. MATERIALES FOTOCATALÍTICOS	19
1.2.1. Dióxido de Titanio	20
1.2.2. Preparación de materiales catalíticos mediante el método sol-gel	22
1.3. REACTORES FOTOCATALÍTICOS	24
1.3.1. Reactores capilares	26
1.4. APLICACIONES SELECTAS DE PROCESOS FOTOCATALÍTICOS	28
1.4.1. Degradación y mineralización de ácido 2-dihidroxibenzoico	29
1.4.2. Fotosíntesis artificial	32
<b>CAPÍTULO 2. MATERIALES Y MÉTODOS</b>	<b>40</b>
2.1. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DEL CATALIZADOR	40
2.1.1. Preparación de películas y polvos de TiO <sub>2</sub> por método sol-gel	40
2.1.2. Caracterización del material	41
2.1.2.1. Espectroscopia Raman	41
2.1.2.2. Microscopia electrónica de barrido	43
2.1.2.3. Espectroscopia UV-Vis de reflectancia difusa	45
2.2. PRUEBA DE ACTIVIDAD CATALÍTICA DE LOS RECUBRIMIENTOS DE TiO <sub>2</sub> DEPOSITADAS EN LOS REACTORES	48

2.2.1. Descripción del sistema de reacción	49
2.2.2. Análisis instrumental	51
2.2.2.1. Espectrofotometría UV-Vis	51
2.2.2.2. Análisis de carbono orgánico total (COT)	54
2.2.2.3. Cromatografía de líquidos de alta resolución (HPLC)	56
2.3. PROCESO FOTOCATALÍTICO DE REDUCCIÓN DE CO <sub>2</sub> CON H <sub>2</sub> O	58
2.3.1. Descripción del sistema de reacción	59
2.3.2. Análisis instrumental	61
2.3.2.1. Espectroscopia infrarroja	61
2.3.2.2. Análisis de carbono orgánico total (COT)	65
2.3.2.3. Cromatografía de gases	65
<b>CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b>	<b>72</b>
3.1. CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL, MORFOLÓGICA Y ÓPTICA DE CATALIZADORES	72
3.1.1. Microscopia electrónica de barrido (SEM)	72
3.1.2. Espectroscopia Raman	75
3.1.3. Caracterización óptica	77
3.2. ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA DE PELÍCULAS DE TiO <sub>2</sub> EN LA DEGRADACIÓN DE ÁCIDO 2-DHB EN UN REACTOR CAPILAR	79
3.2.1. Efecto de la relación volumétrica de precursores	80
3.2.2. Efecto del número de ciclos de recubrimiento	83
3.2.3. Estudio hidrodinámico	84
3.2.4. Efecto de la concentración de oxígeno en la degradación de ácido 2-DHB	86
3.2.5. Estudio de la selectividad en función del catalizador empleado	87
3.3. FOTOSÍNTESIS DE COMPUESTOS ORGÁNICOS A PARTIR DEL PROCESO DE REDUCCIÓN DE CO <sub>2</sub> CON H <sub>2</sub> O EN UN REACTOR CAPILAR	89
3.3.1. Efecto del agente reductor	91
3.3.2. Efecto de la concentración de TiO <sub>2</sub>	96
3.3.3. Identificación de especies orgánicas sintetizadas	97
3.3.4. Efecto de la configuración del reactor	100
3.3.5. Aspectos hidrodinámicos de interés	102
<b>CAPÍTULO 4. CONCLUSIONES</b>	<b>108</b>
<b>CAPÍTULO 5. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	<b>110</b>
<b><u>RECOMENDACIONES SOBRE TRABAJO FUTURO</u></b>	<b>120</b>

---

I. Publicaciones	122
II. Material, equipos y reactivos empleados en el proyecto	143
III. Propiedades fisicoquímicas y toxicología de reactivos	145
IV. Reducción fotocatalítica de CO <sub>2</sub> catalizada por TiO <sub>2</sub> dopado	146
V. Preparación de películas de Cu <sub>2</sub> O soportado en multicapas de grafeno y estudio de su actividad fotocatalítica en la reducción de CO <sub>2</sub> con H <sub>2</sub> O en un reactor capilar.	148
VI. Resumen de técnicas cromatográficas empleadas	151
VII. Cálculos de eficiencia fotónica y reactividad fotocatalítica	155

## Índice de figuras

	Página
<b>Figura 1.</b> Procesos que ocurren en la interfaz semiconductor-electrolito bajo iluminación. ....	18
<b>Figura 2.</b> Estructura cristalina del TiO <sub>2</sub> en sus tres fases: Rutilo (a), anatasa (b) y brookita (c).....	20
<b>Figura 3.</b> Regímenes de flujo en un capilar: (a) Flujo Burbuja, (b) Flujo tipo Taylor, (c) Flujo Aireado y (d) Flujo Anular.....	26
<b>Figura 4.</b> Evidencia de micro-mezclado en los segmentos líquidos de flujo tipo Taylor en reactores capilares.....	28
<b>Figura 5.</b> Estructura química del ácido 2-dihidroxibenzoico .....	29
<b>Figura 6.</b> Analogía entre los procesos de fotosíntesis natural y artificial.....	35
<b>Figura 7.</b> Derecha: Diagrama de un espectrofotómetro Raman durante en análisis de una muestra; Izquierda: Vista de un haz de láser azul (458 nm) al interior de un equipo LabRam. ....	42
<b>Figura 8.</b> Esquema de operación de un microscopio electrónico de barrido.....	44
<b>Figura 9.</b> Representación esquemática de un espectrofotómetro de reflectancia difusa con esfera de integración.....	46
<b>Figura 10.</b> Etapas del proceso de degradación de ácido 2-DHB. 1: Experimentos fotocatalíticos; 2: Análisis químico; 3: Obtención de datos cinéticos. ....	49
<b>Figura 11.</b> Representación esquemática de un espectrofotómetro UV-vis de haz sencillo.....	53
<b>Figura 12.</b> Curva de calibración para el ácido 2-DHB en el intervalo de interés.....	54
<b>Figura 13.</b> Disposición general de un sistema HPLC.....	57
<b>Figura 14.</b> Configuraciones del sistema de reacción propuestas para la reducción de ácido 2-DHB en un reactor capilar. ....	60
<b>Figura 15.</b> Tipos de vibraciones moleculares.....	62
<b>Figura 16.</b> Componentes de un espectrómetro de IR de transformada de Fourier de un solo haz. ..	64
<b>Figura 17.</b> Diagrama esquemático de un cromatógrafo de gases.....	66
<b>Figura 18.</b> Micrografía del corte transversal en un capilar de cuarzo recubierto con una película de TiO <sub>2</sub> preparada con la relación volumétrica (i-PrO:isopropanol:HNO <sub>3</sub> ) 1:15:1. ....	73
<b>Figura 19.</b> Micrografías obtenidas mediante SEM de los recubrimientos preparados a las relaciones volumétricas i-PrO:isopropanol:HNO <sub>3</sub> : A-1:5:0.5; B-1:25:1; C-1:50:1. ....	74
<b>Figura 20.</b> Espectro Raman de muestras de recubrimientos de TiO <sub>2</sub> en función de la relación volumétrica de precursores i-PrO:isopropanol:HNO <sub>3</sub> .....	76

<b>Figura 21.</b> Espectros de transmitancia difusa de la película de TiO <sub>2</sub> preparada con relación volumétrica precursores (i-PrO:isopropanol:HNO <sub>3</sub> ) 1:15:1 y del sustrato de cuarzo. ....	77
<b>Figura 22.</b> Gráfica tipo Tauc de la estimación del valor de ancho de banda de la película de TiO <sub>2</sub> . Relación volumétrica precursores 1:15:1. ....	78
<b>Figura 23.</b> A) Sistema de reacción de degradación de ácido 2-DHB en operación y B) Espectro UV-Vis típico de degradación de la molécula de estudio. ....	80
<b>Figura 24.</b> Rapidez de reacción inicial de la degradación de ácido 2-DHB en función de la relación volumétrica de precursores.....	81
<b>Figura 25.</b> Efecto del número de ciclos de recubrimiento sobre la rapidez de reacción inicial de la degradación del ácido 2-DHB. Relación volumétrica de precursores 1:15:1. ....	84
<b>Figura 26.</b> Patrones de flujo obtenidos al interior del reactor capilar. A) Flujo de Taylor, B) Flujo tipo burbuja, C) Flujo tipo anular. Mapeo de regímenes de flujo al interior del capilar para el sistema ácido .....	85
<b>Figura 27.</b> Evolución de los ácidos 2,3 y 2,5 dihidroxibenzoicos a través del tiempo en la reacción de degradación de ácido 2-DHB. ....	87
<b>Figura 28.</b> Selectividad hacia los subproductos de reacción en función de la presentación de TiO <sub>2</sub> empleado. ....	88
<b>Figura 29.</b> A) Sistema de reacción para fotosíntesis artificial; B) Patrón de Taylor con TiO <sub>2</sub> depositado ( $u_{Gs}=1 \times 10^{-2} \text{ m}^* \text{ s}^{-1}$ ; $u_{Ls}=4 \times 10^{-2} \text{ m}^* \text{ s}^{-1}$ ); C) Patrón de Taylor con una suspensión de TiO <sub>2</sub> ( $u_{Gs}=9 \times 10^{-3} \text{ m}^* \text{ s}^{-1}$ ; $u_{Ls}=4 \times 10^{-2} \text{ m}^* \text{ s}^{-1}$ ). ....	90
<b>Figura 30.</b> Comparativo del análisis por espectroscopia UV-vis del proceso de reducción de CO <sub>2</sub> empleando distintos agentes reductores. ....	92
<b>Figura 31.</b> Diagrama de distribución de especies para el sistema $CO_2 - HCO_2^- - CO_3^{2-}$ en H <sub>2</sub> O. .	94
<b>Figura 32.</b> Mecanismos de reacción propuesto para formación de metanol, ácido fórmico y formaldehído a través de un proceso fotocatalítico de reducción de CO <sub>2</sub> en medio ácido y alcalino ]. ....	95
<b>Figura 33.</b> Cinética de formación de carbono orgánico total a través de la reducción fotocatalítica de CO <sub>2</sub> : Efecto de la concentración de TiO <sub>2</sub> en el sistema.....	96
<b>Figura 34.</b> Espectro IR de estándar de etanol: comparativo con muestra de reacción .....	97
<b>Figura 35.</b> Espectro IR de estándar de formaldehído: comparativo con muestra de reacción .....	98
<b>Figura 36.</b> Espectro Raman para la identificación cualitativa de productos de reacción de fotosíntesis artificial. ....	99
<b>Figura 37.</b> Comparativo de las muestras de reacción del proceso de fotosíntesis artificial realizado con distintas configuraciones del sistema de reacción. ....	101

<b>Figura 38.</b> Espesor de película formada entre burbuja elongada y pared del capilar en función del número Capilar. Sistema H <sub>2</sub> O-CO <sub>2</sub> . T=35°C. ....	104
<b>Figura 39.</b> Caída de presión friccional en función de la longitud adimensional de slug. Sistema H <sub>2</sub> O-CO <sub>2</sub> . T=35°C.....	105
<b>Figura 40.</b> Coeficientes de transferencia gas-sólido y líquido-sólido para el sistema H <sub>2</sub> O-CO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> . T=35°C.....	106
<b>Figura 41.</b> Producción de alcoholes a través del proceso de reducción fotocatalítica de CO <sub>2</sub> catalizado por distintos materiales. ....	147
<b>Figura 42.</b> Izquierda: Sistema de reacción para la reducción de CO <sub>2</sub> con H <sub>2</sub> O catalizado por Cu <sub>2</sub> O depositado sobre multicapas de grafeno. Derecha: Detalle del capilar recubierto.....	149
<b>Figura 43.</b> Producción de hidrógeno y etanol a través de la reducción de CO <sub>2</sub> en un reactor capilar recubierto con Cu <sub>2</sub> O depositado sobre grafeno. Comparativo de la longitud del capilar en que el CO <sub>2</sub> recibió un tratamiento fotocatalítico previo a la reacción multifásica. Inserto: Evolución temporal de la producción de H <sub>2</sub> y etanol en un reactor capilar y en un reactor de tanque agitado .....	150
<b>Figura 44.</b> Cromatograma del ácido 2-dihidroxibenzoico obtenido en un sistema HPLC Waters 1015.....	151
<b>Figura 45.</b> Cromatograma de los ácidos 2,3 y 2,5-dihidroxibenzoicos obtenido en un sistema HPLC Waters 1015 .....	152
<b>Figura 46.</b> Cromatograma de los estándares de metanol y etanol detectados en un sistema Varian CP-3800.....	153
<b>Figura 47.</b> Cromatograma de los estándares de metanol, etanol, ácido fórmico / formaldehído detectados en un sistema Waters 1525.....	154

## Índice de tablas

	<b>Página</b>
<b>Tabla 1.</b> Investigaciones representativas de la oxidación de ácido 2-DHB a través de procesos de oxidación avanzada. ....	31
<b>Tabla 2.</b> Investigaciones relevantes sobre la reducción fotocatalítica de CO <sub>2</sub> en presencia de TiO <sub>2</sub> 37	37
<b>Tabla 3.</b> Composición de los recubrimientos de TiO <sub>2</sub> preparadas mediante el método sol-gel .....	40
<b>Tabla 4.</b> Degradación y mineralización de ácido 2-dihidroxibenzoico. Influencia del grado de dilución del sol precursor. ....	82
<b>Tabla 5.</b> Efecto del régimen hidrodinámico y concentración de O <sub>2</sub> disuelto en la degradación y mineralización del ácido 2-DHB. Tiempo de reacción: 120 minutos. ....	86
<b>Tabla 6.</b> Comparativo del incremento de COT en el proceso de reducción fotocatalítica del CO <sub>2</sub> en función del agente reductor empleado.....	92
<b>Tabla 7.</b> Reactivos químicos empleados en el presente proyecto de investigación.....	144
<b>Tabla 8.</b> Propiedades fisicoquímicas de los reactivos empleados .....	145
<b>Tabla 9.</b> Toxicología de reactivos empleados .....	145
<b>Tabla 10.</b> Condiciones de técnica cromatográfica para análisis de ácido 2-DHB y sus derivados en un sistema HPLC Waters 1015 .....	151
<b>Tabla 11.</b> Condiciones de técnica cromatográfica para análisis de alcoholes en un sistema Varian CP-3800.....	152
<b>Tabla 12.</b> Condiciones de técnica cromatográfica para análisis de compuestos orgánicos en un sistema Waters 1525 .....	154

## Introducción

Durante las últimas décadas la protección del medio ambiente ha recibido especial interés de parte de la comunidad científica y de la sociedad en general. Desde diversas aristas se han tratado de plantear soluciones inmediatas, efectivas y de bajo costo para mitigar los efectos del daño al medio ambiente infligido a nuestro entorno. Dentro de la problemática ambiental destaca el fenómeno conocido como calentamiento global, que encuentra su principal contribución en la gran cantidad de emisiones de CO<sub>2</sub> a la atmósfera. En este sentido en el presente proyecto de investigación se propuso el empleo de una tecnología atractiva para la transformación de CO<sub>2</sub> a compuestos orgánicos e hidrógeno. Este proceso es conocido como fotosíntesis artificial y recibe este nombre por la similitud que guarda con el proceso de fotosíntesis natural. La contribución a esta tecnología está dada por la posibilidad de efectuar el proceso de reducción fotoquímica de CO<sub>2</sub> en un reactor capilar que ofrece ventajas sustanciales en la transferencia de masa frente al tradicional reactor de tanque agitado. La integración del estudio del proceso fotocatalítico con el estudio de aspectos hidrodinámicos de los fluidos presentes en la reacción rara vez es objeto de interés, por lo que sigue representando un aspecto con alto potencial de generar conocimiento en el campo de la ingeniería química aplicada a procesos fotoquímicos.

El catalizador es un elemento clave del proceso fotocatalítico por lo que una parte considerable de la investigación se centró en la preparación del mismo que en este caso fue dióxido de titanio. Inicialmente se estudió la reacción de oxidación de ácido 2-dihidroxibenzoico por ser considerado potencialmente contaminante del medio ambiente y con efecto tóxico para el ser humano con la finalidad de mostrar la versatilidad del sistema de reacción capilar propuesto además de verificar la actividad fotocatalítica del catalizador.

El presente documento facilita la información más relevante de los tópicos ya mencionados. El documento se integra por seis secciones principales. El primer capítulo corresponde al estado del arte en aspectos como síntesis y caracterización del catalizador TiO<sub>2</sub>, reactores capilares, degradación de ácido 2-DHB y con mayor énfasis en el proceso de fotosíntesis artificial. Con este marco de referencia, el segundo capítulo corresponde a la sección experimental del proyecto donde se incluye la información de mayor relevancia de la síntesis y caracterización del catalizador, las pruebas fotocatalíticas efectuadas así como del análisis cualitativo y cuantitativo realizado. El tercer capítulo resume la discusión de resultados obtenidos seguido por las conclusiones del proyecto y recomendaciones sobre trabajo futuro. Enseguida puede consultarse las referencias bibliográficas

mencionadas en el documento. La sección de anexos presenta las publicaciones emanadas de la investigación realizada además de información toxicológica de los reactivos empleados y el resumen de las técnicas cromatográficas desarrolladas en el proyecto. En esta misma sección se describe brevemente el trabajo realizado durante una estancia de investigación en el Instituto de Tecnología Química dependiente de la Universidad Politécnica de Valencia.

Se espera que la información presentada confiera al lector un panorama general de los procesos fotocatalíticos con énfasis especial en aspectos relativos al catalizador y al reactor. Sin duda alguna durante la realización de esta investigación se identificaron áreas de oportunidad sumamente interesantes y se espera que los resultados obtenidos sirvan como punto de partida para la consolidación del grupo de trabajo en aspectos del desarrollo de nuevos materiales así como de novedosos sistemas de reacción con fines de remediación ambiental.

## **Hipótesis**

El uso de un reactor capilar para un proceso multifásico de reducción de CO<sub>2</sub> foto-catalizado por TiO<sub>2</sub> favorecerá la producción de compuestos orgánicos.

## **Objetivos**

### **i. General**

Explorar el uso de reactores capilares multifásicos para llevar a cabo reacciones de reducción foto-catalizadas heterogéneamente.

### **ii. Específicos**

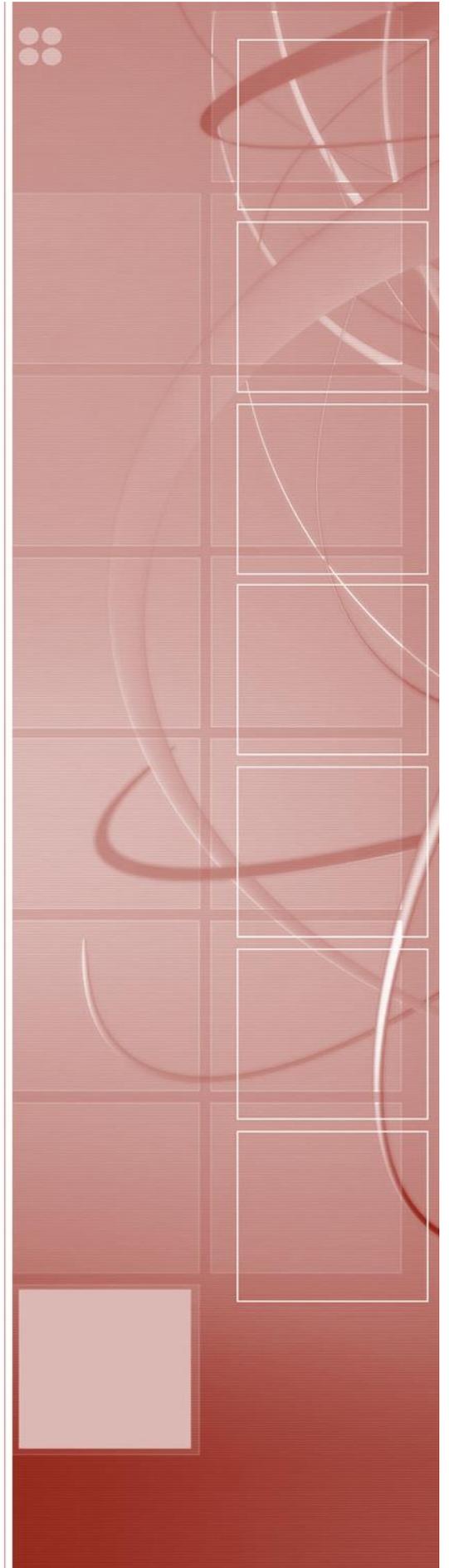
- Síntesis y caracterización de películas delgadas de TiO<sub>2</sub> sobre la superficie interna de capilares.
- Síntesis y caracterización de TiO<sub>2</sub> en forma de partículas sólidas para la preparación de suspensiones de catalizador.
- Elucidar el efecto de la hidrodinámica del fluido y masa del catalizador en una reacción de reducción foto-catalizada por películas y suspensiones de TiO<sub>2</sub> bajo irradiación UV.
- Fotosíntesis de compuestos orgánicos a partir de CO<sub>2</sub> y agua bajo irradiación UV.



# Capítulo 1

## Estado del arte

*“Reactores capilares para  
fotosíntesis artificial”*



## Capítulo 1. Estado del arte

### 1.1. Fotocatálisis heterogénea

A finales del siglo XX, la fotocatálisis heterogénea surgió como parte de los emergentes Procesos de Oxidación Avanzados (POA) y actualmente es considerada como una disciplina de alto impacto debido a la participación y enriquecimiento mutuo entre especialistas en distintos ámbitos tales como fotoquímica, electroquímica, química analítica, toxicología, radioquímica, ciencia de materiales y por supuesto, catálisis [1].

En fotocatálisis heterogénea, cuando la suspensión de un semiconductor particular es irradiada con luz natural o artificial, con una energía igual o mayor que su ancho de banda (band gap), los electrones serán promovidos a la banda de conducción (B.C.) dejando huecos positivos en la banda de valencia (B.V.). Si los electrones y los huecos reaccionan, se alcanzará un estado estacionario cuando la desaparición de electrones y huecos sea igual a la velocidad de generación de electrones y huecos por iluminación [2]. La Figura 1 esquematiza los procesos que ocurren en una partícula de semiconductor cuando ésta es excitada con luz suficientemente energética.

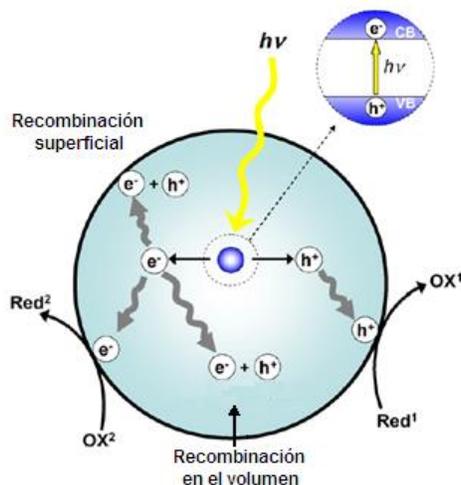


Figura 1. Procesos que ocurren en la interfaz semiconductor-electrolito bajo iluminación [3].

Los procesos de desexcitación de electrones se conocen como recombinación y captura. Estos procesos son responsables de la creación del estado estacionario si la reacción no se lleva a cabo. Existen tres importantes métodos para llevar a cabo la recombinación: recombinación directa, recombinación en el volumen y recombinación superficial [3].

Un fotocatalizador se define como una sustancia que es activada por la adsorción de un fotón incrementando la rapidez de reacción sin consumirse. Algunos de los factores que pueden influenciar la actividad del fotocatalizador incluyen: la estructura, tamaño de partícula, propiedades de la superficie, preparación y resistencia al esfuerzo mecánico [4].

La selección de un fotocatalizador implica tomar en cuenta aspectos como la capacidad de absorción de la energía luminosa, la estabilidad química, el valor del ancho de banda, la capacidad de separación de pares electrón-hueco así como la capacidad de inhibición de recombinación de dichos pares.

Existen distintos tipos de semiconductores, sin embargo no todos pueden ser usados en reacciones fotocatalíticas. Se ha reportado que los fotocatalizadores más apropiados deben ser estables tanto en términos químicos como respecto a la iluminación y sin constituyentes tóxicos, especialmente para su uso en estudios ambientales [5]. De este modo, los procesos fotocatalíticos basados en dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) han alcanzado un elevado grado de madurez tecnológica debido a la eficiente absorción de radiación de longitud de onda larga aunado a su alta estabilidad química [6].

## 1.2. Materiales fotocatalíticos

Un elemento clave de un proceso fotocatalítico es el catalizador. Del semiconductor empleado como fotocatalizador dependen las reacciones de óxido-reducción que dan lugar al proceso fotoquímico. Aunque existen innumerables materiales que pueden emplearse como materiales fotocatalíticos debe considerarse que en función de la especie química que se desee oxidar o reducir, un determinado material puede ser benéfico o no para el proceso. Es ampliamente aceptado el uso de óxidos metálicos como fotocatalizadores debido a su naturaleza semiconductor y la posibilidad de dopar su estructura para reducir la energía del ancho de banda o eficientar la separación de pares electrón-hueco. Debido a que la mayoría de los óxidos exhiben propiedades de acidez en su superficie, se espera que la separación de cargas generadas así como la actividad fotocatalítica sean influenciadas por la naturaleza del soporte [7]. Los átomos de  $\text{O}_2$  presentes en la superficie del material confieren acidez al catalizador y en función de la disposición de estos átomos será la fuerza de la acidez [8]. Enseguida se presenta información concerniente al  $\text{TiO}_2$  como fotocatalizador.

### 1.2.1. Dióxido de Titanio

El dióxido de titanio,  $\text{TiO}_2$ , es un material no poroso, con una mezcla de estructuras cristalinas (anatasa, rutilo y brookita); el material fotocatalítico de mayor popularidad es el Degussa P25 que presenta un área superficial específica de  $50 \pm 15 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  y un tamaño de partícula promedio de 21 nm [9]. Es uno de los materiales más versátiles y de amplio uso que ha emergido como el mejor fotocatalizador debido a su poder de oxidación bajo iluminación unido a su gran estabilidad y no toxicidad [10]. Se emplea como catalizador heterogéneo, sensor de gases, en soportes protectores activos ópticamente; como pigmento en pinturas, tintas, textiles y en celdas solares para la concentración de energía [11].

Se ha divulgado extensamente que la actividad fotocatalítica de  $\text{TiO}_2$  depende de su estructura cristalina y su área superficial. La Figura 2 presenta la estructura química de las tres fases en que puede encontrarse el  $\text{TiO}_2$  (anatasa, rutilo y brookita). La fase anatasa es la más utilizada dada su abundancia y su facilidad de síntesis en comparación con la brookita además de su considerablemente mayor actividad fotocatalítica con respecto al rutilo [12].

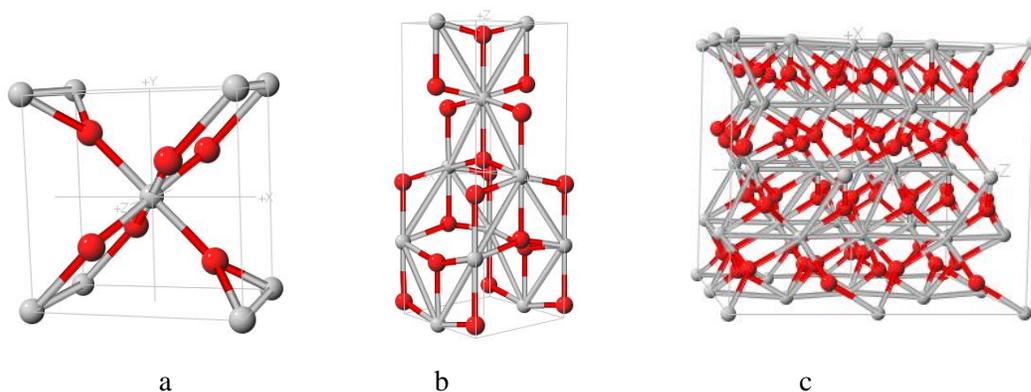


Figura 2. Estructura cristalina del  $\text{TiO}_2$  en sus tres fases: Rutilo (a), anatasa (b) y brookita (c) [13].

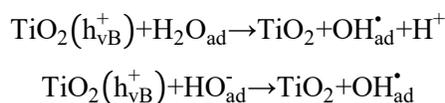
En fotocatalisis, la función principal del  $\text{TiO}_2$  es la generación de radicales  $\text{OH}^\cdot$  que tienen un alto poder oxidante y que prácticamente degradan la totalidad de los compuestos orgánicos siendo más eficientes cuando se trata de compuestos no saturados y en solución. El mecanismo de reacción reportado [14] para la generación de radicales  $\text{OH}^\cdot$  por excitación de  $\text{TiO}_2$  es el siguiente:

- a) Generación de un par electrón ( $e^-$ ) / hueco ( $h^+$ ) por inducción con luz ( $\lambda < 390$  nm),



Donde  $h_{\text{VB}}^+$  representa un hueco en la banda de valencia y  $e_{\text{CB}}^-$  indica un electrón en la banda de conducción.

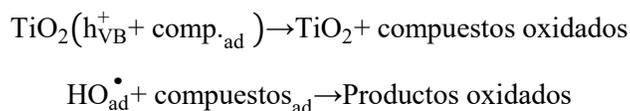
- b) La oxidación de agua o iones hidroxilo adsorbidos por huecos en la banda de valencia presentes en la superficie excitada producen radicales hidroxilo,



- c) Reducción de oxígeno u otros receptores de electrones ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ) en la superficie del catalizador con protones ( $\text{H}^+$ ) generados durante la adsorción del agua a la superficie del  $\text{TiO}_2$ ,



- d) Si el hueco  $h^+$ , se encuentra libre y deslocalizado en la red cristalina puede difundirse hacia la superficie favoreciendo la oxidación y este proceso es conocido como fotocátalisis directa. En contraste, si la reacción oxidativa requiere la formación del grupo  $\bullet\text{OH}$  en la superficie del catalizador, el mecanismo es conocido como fotocátalisis indirecta [15]:



La fotocátalisis directa es indicada en sistemas en donde los contaminantes se encuentren adsorbidos fuertemente a la superficie del fotocatalizador mientras que la fotocátalisis indirecta podría tener lugar en casos en donde la adsorción sea débil [15].

### 1.2.2. Preparación de materiales catalíticos mediante el método sol-gel

Aunque la mayoría de las aplicaciones del  $\text{TiO}_2$  en procesos fotocatalíticos está dada por la preparación de suspensiones, la separación de las partículas del catalizador del medio de reacción al final del proceso constituye un procedimiento que implica tiempo y costos. En este sentido, la preparación de  $\text{TiO}_2$  en películas es atractiva por suprimir la separación del medio de reacción además de poder ser reutilizadas en varios ciclos de reacción. Los métodos de preparación de películas incluyen entre otros: sol-gel, ablación láser, *sputtering* y deposición química de vapor (CVD). El método empleado en este trabajo para el recubrimiento de los reactores capilares de cuarzo con  $\text{TiO}_2$  fue el sol-gel y por lo tanto se aborda en esta sección.

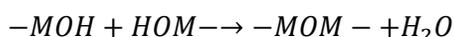
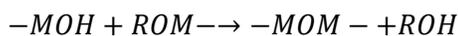
La aplicación tecnológica de películas catalíticas es influenciada por distintas propiedades como naturaleza eléctrica, comportamiento mecánico, magnético y químico. Las propiedades físicas a considerar en un recubrimiento a ser depositado sobre un sustrato son el coeficiente de expansión, el módulo de elasticidad y la dureza, entre otros. Estas propiedades son determinadas por la porosidad, la presencia de grupos orgánicos sin reaccionar, grupos  $\bullet\text{OH}$  residuales, estructura química, grosor y características del tratamiento térmico del recubrimiento. El método de recubrimiento también juega un papel importante [16].

Los recubrimientos constituyen una de las aplicaciones más importantes del método sol-gel. El método sol-gel permite la síntesis de materiales con alta pureza y homogeneidad en su composición. Se trata de un procedimiento experimental sencillo que implica las siguientes etapas: Hidrólisis, condensación, maduración y secado. El procedimiento sol-gel implica la formación de un sol seguido por la formación de un gel y normalmente emplea suspensiones coloidales o precursores inorgánicos como materiales de partida. Un *sol* se define como una dispersión estable de partículas coloidales o polímeros en un solvente. Un *gel* se forma debido a la condensación de especies parcialmente hidrolizadas en una red tridimensional polimérica. Factores como el tipo de solvente, el tipo de precursor, contenido de agua, pH, concentración del precursor y temperatura tendrán efecto sobre el material resultante. Cuando el precursor de la síntesis sol-gel es un alcóxido ( $\text{M}(\text{OR})_n$ ) la química del sol-gel puede ser descrita en los siguientes reacciones [17, 18]:

**Hidrólisis.** Implica el ataque de un grupo hidroxilo de la molécula del agua a un átomo metálico. En función de la cantidad de agua, la hidrólisis puede ser completa o parcial.



**Condensación.** En esta etapa ocurrirá la transformación del grupo alcóxido en una red macromolecular llevando a la formación del *gel*. La condensación está dada por las siguientes reacciones:



**Maduración.** Es el tiempo que transcurre entre la formación del gel y su secado. También se conoce como envejecimiento. Un gel no es estático durante la maduración pues puede continuar con las etapas de hidrólisis y condensación. Más aún, es posible que ocurran procesos como la sinérisis, que es la expulsión del solvente debido a la contracción del gel así como el engrosamiento, en el cual la disolución y reprecipitación de partículas puede ocurrir [18].

**Secado.** La etapa final del proceso sol-gel consiste en dar un tratamiento térmico al gel formado. Así, el secado por evaporación convencional, como el calentamiento del gel dentro de un horno, induce presión capilar asociada con la interfase líquido-vapor al interior de un poro. En una muestra con amplia distribución de tamaño de poro, la presión diferencial resultante frecuentemente colapsa la red porosa durante el secado. La muestra seca resultante recibe el nombre de xerogel. Por su parte, se conoce como aerogel al tipo de material cuyo secado implica técnicas de secado más sofisticadas, como el secado supercrítico. El aerogel ofrece mayor área superficial que el xerogel además de estructura porosa de interés en catálisis, sin embargo las técnicas de secado requeridas limitan su aplicación [18].

Una ventaja sobresaliente del método sol-gel sobre otros métodos de preparación de síntesis es la posibilidad de tener control sobre las propiedades finales de la estructura del material. Se ha reportado que bajo condiciones ácidas la hidrólisis ocurre a una velocidad mayor que la condensación y el gel resultante es débilmente ramificado. La condensación se acelera con respecto a la hidrólisis a medida que el pH se incrementa por lo tanto un gel catalizado por una base es altamente ramificado y puede contener agregados coloidales. Otro aspecto de interés es que los geles catalizados con ácidos normalmente originan microporos mientras que en aquellos geles catalizados en medio alcalino es común la presencia de mesoporos [19]. En el método sol-gel la aparición de precipitados y no de geles ocurre cuando no se usan ácidos en la preparación y una rápida condensación conduce a la formación de partículas. En este caso el producto resultante

exhibe área superficial y volumen de poro bajos. El tipo de precursor es otro parámetro importante debido a que el tamaño de los ligandos alcóxidos modifica las velocidades de hidrólisis y condensación debido a efectos estéricos e inductivos [20].

Hasta ahora la información presentada sobre el efecto de distintas variables sobre el material es aplicable a sistemas de un solo componente. El método sol-gel puede extenderse a sistemas multicomponentes y precisamente aquí reside otra de sus ventajas: mediante el método sol-gel es posible incorporar diversos componentes en una sola etapa a diferencia de otros métodos de síntesis que requieren de diversas etapas para el mismo fin [17].

En la actualidad el método sol-gel se ha consolidado como uno de los procedimientos más recurrentes de preparación de catalizadores dada su sencillez y el control sobre las propiedades finales del material sintetizado. Así, dentro de nuestro grupo de investigación se eligió al método sol-gel como el procedimiento para la preparación de recubrimientos de TiO<sub>2</sub> depositados sobre un capilar de cuarzo que a su vez se empleó como reactor fotocatalítico.

### 1.3. Reactores fotocatalíticos

Los reactores multifásicos fueron introducidos a la industria química con el objetivo de eficientar los procesos obteniendo productos de mejor calidad y disminuyendo los costos de operación además de evitar la formación de zonas muertas dentro de reactores de lecho empacado o en reactores de tanque agitado [21]. Un reactor de tres fases es un sistema en el cual las fases líquida, sólida y gaseosa entran en contacto en un mismo equipo. Las aplicaciones para este tipo de reactores son diversas; se usan en la manufactura de derivados del petróleo como combustibles y otros productos, en la producción de reactivos químicos, productos farmacéuticos, herbicidas, pesticidas, así como en la producción de polímeros y en el tratamiento de contaminantes [22]. Por lo general la fase sólida es el catalizador en forma de suspensión o inmovilizado sobre películas y la reacción se produce tanto en la fase líquida como en la interfase líquido/sólido.

El reactor preferido por la industria química para realizar reacciones de hidrogenación y oxidación en tres fases ha sido el reactor de tanque agitado o *batch*. Sin embargo, este reactor a escala industrial presenta problemas como zonas muertas, limitaciones en la transferencia de masa y de calor, y por ende problemas en el escalamiento. Este hecho motivó desde hace varias décadas el

desarrollo de nuevos reactores que no dependieran de un agitador para intensificar los fenómenos de transporte necesarios para llevar a cabo reacciones heterogéneas [22].

Actualmente la producción industrial experimenta tendencias orientadas a la descentralización, modulación y miniaturización. La reducción del tamaño y la integración de funciones múltiples en el reactor tienen el potencial de producir estructuras con capacidades que excedan a los sistemas macroscópicos consiguiendo que la producción sea al menor costo posible. Más aún, el escalamiento a escala industrial por replicación de reactores capilares empleados en el laboratorio permite eliminar los costos por rediseño y experimentos en escala piloto acortando así el tiempo de transferencia del laboratorio a la producción en escala comercial. Este enfoque es particularmente interesante para la industria farmacéutica y la industria de productos químicos finos en las que las cantidades de producción son de sólo algunas toneladas métricas por año [23].

La miniaturización de procesos químicos usando reactores capilares basados exhiben ventajas significativas sobre los sistemas convencionales y estas incluyen: baja difusión molecular, rápido mezclado, intercambio de calor altamente efectivo, flujo laminar y alta superficie reactante expuesta con respecto al volumen [24].

El diseño de sistemas fotocatalíticos eficientes es uno de los objetivos más deseables dentro de la investigación en catálisis aplicada a procesos ambientalmente benignos. Aunque el desarrollo de tecnologías fotocatalíticas aplicadas a procesos de remediación ambiental ha sido probado exitosamente, se acepta que el mayor obstáculo para el desarrollo de reactores fotocatalíticos es el establecimiento de diseños de reactores eficientes para usos intermedios y a gran escala como los demandados para aplicaciones comerciales e industriales. Para lograr una implementación exitosa comercial, deben optimizarse diversos parámetros involucrados en el diseño de reactores, entre ellos: geometría del fotorreactor, tipo de fotocatalizador (actividad y selectividad) e irradiación suministrada al sistema [25, 26].

La comprensión de los procesos que ocurren en un reactor químico fotocatalítico de cualquier escala impone la necesidad de utilizar conocimientos de distintas disciplinas. En este contexto, el punto de vista de la ingeniería química aparece como aglutinante toda vez que su objetivo es desarrollar una base racional que permita el análisis, el modelado y el diseño de los reactores donde se llevan a cabo los procesos fotocatalíticos, procurando evaluar su eficiencia y determinando su configuración más adecuada (reactor/lámpara) y su modo y variables óptimas de operación [27].

1.3.1. Reactores capilares

El régimen de caudal dentro de un capilar ( $d_c < 4$  mm) se rige por las velocidades de flujo y las propiedades del líquido y el gas además del diámetro del capilar [22]. Los patrones o regímenes de flujo frecuentemente encontrados en capilares verticales en dos fases son mostradas en la Figura 3. Se conoce la existencia de cuatro principales regímenes de flujo que pueden ocurrir en un capilar vertical. A continuación se presenta una breve descripción de la distribución de los fluidos en el capilar bajo el régimen especificado.

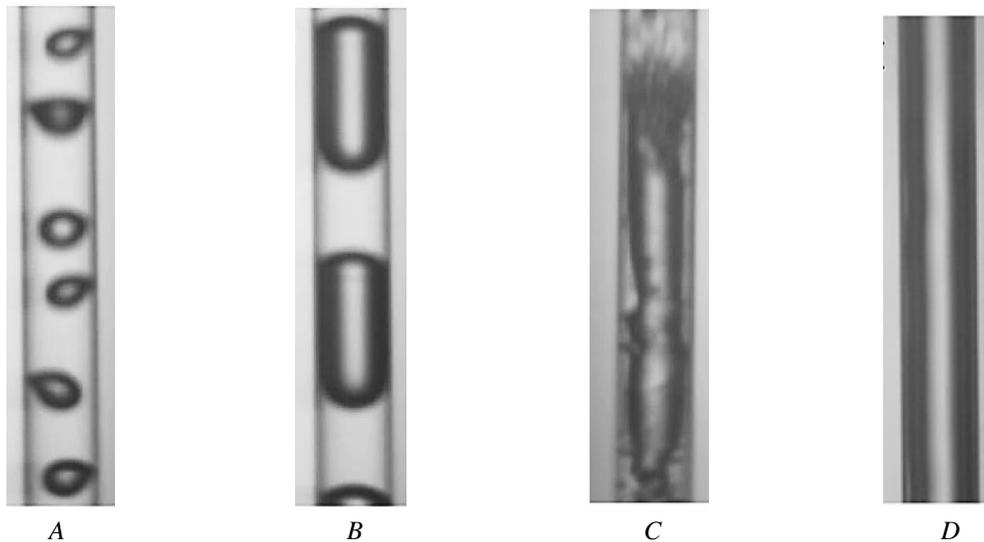


Figura 3. Regímenes de flujo en un capilar: (a) Flujo Burbuja, (b) Flujo tipo Taylor, (c) Flujo Aireado y (d) Flujo Anular [28].

- a) Flujo Burbuja. Patrón de flujo producido normalmente a velocidades relativamente altas de líquido y bajas velocidades de gas. Se caracteriza por la presencia de burbujas que aumentan rápidamente con un diámetro inferior o igual al diámetro capilar. Las burbujas son a menudo de forma esféricas o esferoidales [29].
- b) Flujo tipo Taylor. Consiste en burbujas de gas con una longitud mayor que el diámetro del tubo que se mueven a lo largo del capilar separados entre sí por las partes elongadas del líquido. Debido a su tamaño, las burbujas dejan sólo una película delgada de líquido entre la burbuja y la pared que ofrece una resistencia mínima a la transferencia de masa del gas al líquido en la pared capilar. Este patrón convectivo mejora la mezcla dentro de la fase líquida y elimina cualquier posible gradiente radial de concentración [22].

- c) Flujo Aireado. Producido a velocidades muy altas de gas. Se compone de burbujas de gas relativamente pequeñas, y de partes elongadas de líquido. Debido a la alta velocidad del gas, una onda o movimiento ondular se observa a menudo en la cola de burbujas con pequeñas burbujas de gas atrapado en el tapón líquido. Un aumento en la velocidad de las burbujas provoca inestabilidades en la cola de la burbuja y las burbujas pequeñas se dispersan a través del líquido [29].
- d) Flujo Anular. A velocidades excesivamente altas de gas y velocidades muy bajas de líquido, el resultado es un flujo anular. Aquí, una fase continua del gas está presente en el núcleo central del capilar con una fase líquida que se ve desplazada y que forma un espacio anular entre la pared capilar y la fase gas [29].

Una característica que hace que el flujo de Taylor sea único es el patrón de micro-mezclado que se encuentra en los segmentos de líquido (ver Figura 4). Esto determina la alta eficiencia de la transferencia de masa desde la fase gas hasta la fase sólida en un reactor capilar y se atribuye a que la transferencia de gas al sólido depositado en las paredes del capilar ocurre mediante dos rutas en paralelo, la primera es prácticamente de manera directa debido a que el espesor de la película de líquido entre el gas y el sólido puede llegar a ser extremadamente delgada dependiendo de la velocidad relativa gas/líquido. La ruta en paralelo es la disolución del gas en el líquido y posteriormente su transferencia al sólido. Esta ruta se intensifica por el micromezclado presente en los segmentos de líquido que también favorece la transferencia de masa al sólido en caso de que éste se encuentre en suspensión [22].

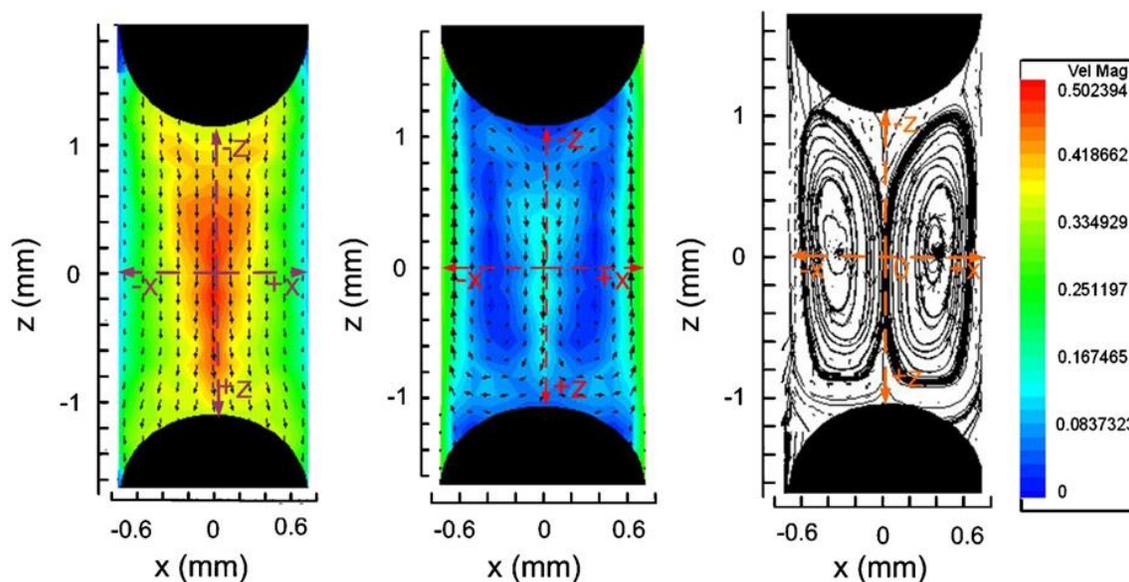


Figura 4. Evidencia de micro-mezclado en los segmentos líquidos de flujo tipo Taylor en reactores capilares [30].

Esta hidrodinámica y sus ventajas han sido explotadas principalmente en reacciones consecutivas de reducción mediante hidrogenación [31, 32] además de síntesis orgánicas [33], oxidaciones selectivas [34] y reacciones activadas térmicamente donde se requiere una dosificación de los reactivos a la superficie para optimizar el balance de las especies en ella. No es del conocimiento de la autora que dicha hidrodinámica haya sido explorada y/o explotada en procesos fotocatalíticos. Se presume que la aplicación de reactores capilares y su hidrodinámica en tres fases a procesos fotocatalíticos puede incrementar la eficiencia de las reacciones fotocatalíticas debido a un incremento en la transferencia de masa gas-líquido-sólido y a una alta homogeneidad en la iluminación así como una mayor penetración de la luz a través del reactor en comparación con reactores de mayor tamaño.

Con base en lo anteriormente expuesto, en la presente investigación se evaluó la factibilidad de que un reactor capilar permita efectuar eficientemente procesos de oxidación y reducción y la siguiente sección presenta detalles al respecto.

#### 1.4. Aplicaciones selectas de procesos fotocatalíticos

En la literatura se han reportado infinidad de procesos fotocatalíticos que van desde la oxidación de colorantes [35] hasta la reducción de cromo hexavalente [36] encontrando innumerables reportes de degradación de compuestos fenólicos [37, 38] por mencionar únicamente algunas aplicaciones.

Dado que el estudio de un proceso fotocatalítico es complejo, en la presente investigación únicamente se seleccionó una reacción de oxidación (degradación de ácido 2-dihidroxi benzoico) y un proceso de reducción (fotosíntesis artificial) para explorar el uso de un reactor capilar en procesos fotocatalíticos multifásicos. La presente sección tratará los aspectos referentes a ambos procesos.

#### 1.4.1. Degradación y mineralización de ácido 2-dihidroxi benzoico

El ácido 2-dihidroxi benzoico (2-DHB) o también llamado ácido salicílico es considerado como una molécula representativa de los compuestos aromáticos solubles y su estructura química posee puentes de hidrógeno intermoleculares e intramoleculares [39]. Se ha reportado [39] que este compuesto está considerado como un agente contaminante pues se le atribuye un efecto ototóxico en humanos ante la exposición prolongada. Las consecuencias implican anomalías fetales y daño al sistema nervioso. Las fuentes de contaminación al entorno provienen de la industria cosmética y de la industria papelera principalmente además de ser un agente solubilizante de la industria textil [40]. A continuación la Figura 5 ilustra la estructura química del ácido 2-DHB.

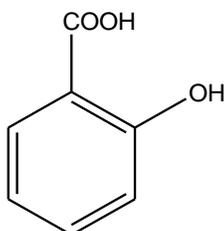


Figura 5. Estructura química del ácido 2-dihidroxi benzoico

Con respecto a su proceso de degradación a través de procesos de oxidación avanzada, el mecanismo reportado sugiere la presencia de reacciones consecutivas y en paralelo [40]. Este tipo de mecanismos es deseable para verificar la versatilidad del sistema de reacción propuesto para modificar la distribución de intermediarios de reacción. Enseguida, la Tabla 1 enlista algunas investigaciones que se consideran como representativas del proceso de oxidación de la molécula de ácido 2-DHB a través de procesos fotocatalíticos. Para fines comparativos también se incluyen los resultados correspondientes a un proceso de fotocatalisis en donde el agente oxidante fue  $H_2O_2$  además de un proceso acoplado electro-foto-Fenton con fotocatalisis heterogénea.

Aunque la desactivación del  $\text{TiO}_2$  es un proceso que frecuentemente se observa en los procesos fotocatalíticos gas-sólido, rara vez es objeto de estudio en los sistemas acuosos. El estudio de Franch *et. al.* [41] refiere la modificación del  $\text{TiO}_2$  con Aluminio (III) para incrementar la actividad fotocatalítica en la degradación de ácido 2-DHB atribuido a la disminución en la recombinación de pares electrón-hueco por la presencia del Aluminio. Además, en el mismo estudio se observó que el mecanismo de degradación sigue una ruta distinta cuando el Al (III) se encuentra presente en el sistema pues en este caso se favorece la oxidación directa del ácido 2-DHB a través de la formación de catecol sobre la ruta de degradación a través de los ácidos dihidroxibenzoicos. Este cambio resultó notorio a simple vista: cuando el  $\text{TiO}_2$  puro catalizó la reacción se observó que el catalizador se tornó ligeramente café a diferencia del  $\text{TiO}_2$  modificado con Al (III), en donde el polvo permaneció en su coloración original indicando que la adsorción de compuestos orgánicos y por ende su ruta de oxidación difiere en ambos casos.

Tabla 1. Investigaciones representativas de la oxidación de ácido 2-DHB a través de procesos de oxidación avanzada.

<i>Proceso</i>	<i>Catalizador</i>	<i>Fuente de iluminación</i>	<i>Subproductos de reacción</i>	<i>Eficiencia del proceso</i>	<i>Referencia</i>
Fotocatálisis	TiO <sub>2</sub> Degussa P25	Luz UV (<400 nm)	Mezcla de ácidos dihidroxibenzoicos y catecol	~99% de degradación (270 min)	Mills <i>et. al.</i> ; 1994 [40]
Fotocatálisis	TiO <sub>2</sub>	Luz UV (300-400 nm)	Ácido oxálico	49% de degradación (60 min)	Ranjit <i>et.al.</i> ; 2001 [42]
Fotocatálisis	TiO <sub>2</sub> /Al (III)	Luz UV (<290 nm)	Catecol	60% de degradación (120 min)	Franch <i>et. al.</i> ; 2005 [41]
Fotocatálisis	TiO <sub>2</sub>	Luz UV (<230 nm)	—	~99% de degradación (24 h)	Hidaka <i>et.al.</i> ; 2006 [43]
Fotocatálisis	TiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub>	Luz UV (365 nm)	Mezcla de ácidos dihidroxibenzoicos	33% de remoción de COT (300 min)	Adán <i>et. al.</i> ; 2006 [44]
Fotocatálisis	TiO <sub>2</sub> /Ag	Luz UV (313 nm)	—	98% de degradación (60 min)	Yu <i>et. al.</i> , 2014 [45]
Fotocatálisis /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub> soportado en esferas	Luz solar	Mezcla de ácidos dihidroxibenzoicos, ácido maleico, oxálico y fumárico.	24% de remoción de COT (360 min)	Garza-Campos <i>et. al.</i> ; 2016 [46]
Foto- electroFenton* /Fotocatálisis	TiO <sub>2</sub> soportado en esferas	Luz solar	Mezcla de ácidos dihidroxibenzoicos, ácido oxálico,	66% de remoción de COT (360 min)	Garza-Campos <i>et. al.</i> ; 2016 [46]

 \* $j=50 \text{ mA cm}^{-2}$

#### 1.4.2. Fotosíntesis artificial

El calentamiento global causado por la emisión de gases de efecto invernadero ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ , HFCs, PFCs,  $\text{SF}_6$ ) y el agotamiento de combustibles fósiles son dos problemas críticos en el futuro cercano. La utilización de  $\text{CO}_2$  se ha convertido en un aspecto de interés global debido a su importancia como causante del efecto invernadero y que se acentúa por el incremento en la concentración de  $\text{CO}_2$  atmosférico originado en gran medida por la sobre-explotación de hidrocarburos. Así, el desarrollo efectivo, urgente y de bajo costo de tecnologías para la reducción de  $\text{CO}_2$  es necesario para combatir estos problemas [47-49].

El dióxido de carbono es un gas incoloro e inodoro. Posee una molécula lineal con un doble enlace entre el carbono y los átomos de oxígeno ( $\text{O}=\text{C}=\text{O}$ ). Existe en el planeta de forma natural y es una fuente de carbono para la fotosíntesis de plantas y cultivos. Hasta diciembre del 2004 se tenía registro de la presencia de  $\text{CO}_2$  en la atmósfera con una concentración volumétrica de 0.038% equivalente a 377 partes por millón por volumen [47].

En la actualidad, el  $\text{CO}_2$  es empleado como refrigerante en la preservación de alimentos, agente carbonatante en bebidas, solvente supercrítico, medio inerte, agente presurizante y agente neutralizante. En su forma sólida el  $\text{CO}_2$  es conocido como “hielo seco” y posee un mayor efecto refrigerante que el hielo común. En la industria química existen ciertos procesos donde se presenta la conversión de  $\text{CO}_2$ , entre ellos la síntesis de urea a partir de amoníaco y  $\text{CO}_2$  así como la producción de ácido salicílico a partir de fenol y  $\text{CO}_2$  [50, 51]. Aun así, la cantidad de dióxido de carbono utilizada es mínima y no contribuye a la disminución de  $\text{CO}_2$  atmosférico.

La utilización de energía en las sociedades modernas está basada en la combustión de hidrocarburos, entre ellos tres importantes combustibles fósiles: carbón, petróleo y gas natural. La oxidación completa o la combustión de cualquier materia orgánica carbonácea produce  $\text{CO}_2$  y es por ello que ante la elevada cantidad de fuentes energéticas de origen fósil actualmente se considera al  $\text{CO}_2$  como ambientalmente dañino [47, 52].

La disminución de los niveles de  $\text{CO}_2$  atmosférico es sin duda deseable, sin embargo existen limitaciones que han impedido su utilización de forma eficiente como los elevados costos de captura, separación, purificación y transporte del  $\text{CO}_2$ , los altos requerimientos energéticos para la conversión química del  $\text{CO}_2$  y un mercado limitado por la falta de interés en el desarrollo industrial

de tecnologías basadas en CO<sub>2</sub> [47]. En este contexto, la utilización de dióxido de carbono en procesos ambientalmente benignos que añadan valor al proceso y la producción industrial de químicos de alta demanda sintetizados a partir de CO<sub>2</sub> son dos de las estrategias que requieren mayor investigación para dar solución a la problemática ambiental ya descrita.

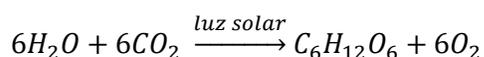
La reducción de dióxido de carbono tradicionalmente ha empleado métodos químicos y termoquímicos que frecuentemente implican condiciones de reacción extremas como altas temperaturas y presiones debido a la gran estabilidad de la molécula y a que la transformación de CO<sub>2</sub> a compuestos carbónicos de alto potencial requiere de energías de activación del orden de 220-330 kJ•mol<sup>-1</sup>. En contraste, la reformación solar de CO<sub>2</sub> vía reducción fotocatalítica bajo condiciones moderadas de operación es un proceso relativamente manejable y específico para la formación de CH<sub>4</sub>, CO, CH<sub>3</sub>OH, HCHO, HCOOH, etc. haciendo que el proceso sea atractivo para la investigación fundamental [53].

El proceso de reducción de CO<sub>2</sub> es termodinámicamente complejo, como lo ilustra su energía libre estándar de formación ( $\Delta G^\circ = -394.59$  kJ/mol) [54]. Así, el proceso de reducción únicamente será económicamente atractivo si se promueve el uso de una energía renovable como la luz solar. La ruptura de la molécula de agua es un proceso igualmente complejo por lo que se requiere de una combinación de etapas de activación. El proceso ideal implicaría la reducción simultánea de CO<sub>2</sub> y agua para producir hidrocarburos y es ahí donde la fotosíntesis artificial encuentra su aplicación.

La fotosíntesis artificial se refiere a la serie de etapas mediante las que el dióxido de carbono puede transformarse a productos con valor comercial empleando energía luminosa, agua y un catalizador, convirtiéndolo en un proceso atractivo desde el punto de vista técnico y económico. Este proceso se ha nombrado “fotosíntesis artificial” debido a la similitud que guarda con el proceso mediante el cual las plantas transforman el CO<sub>2</sub> atmosférico a glucosa y otros carbohidratos aunado a la liberación de oxígeno molecular para el aprovechamiento del ser humano.

El proceso de fotosíntesis natural se desarrolla en dos fases: luminosa y oscura. En la fase luminosa el proceso inicia con la absorción de luz proveniente del sol a través de pigmentos, entre ellos, la clorofila. Enseguida, se da paso a una serie de reacciones inducidas por la luz en las que mediante transferencia de electrones dan lugar a la formación de especies que almacenan la energía absorbida como el adenin trifosfato (ATP) y el nicotinamida adenina dinucleotido fosfato (NADPH) así como a la oxidación de la molécula de agua y la consiguiente liberación de oxígeno molecular. En la fase

oscura de la fotosíntesis, el CO<sub>2</sub> se reduce con el ATP y el NADPH formando los enlaces covalentes C-C de glucosa y otros carbohidratos. Las células de las algas obtienen el CO<sub>2</sub> directamente del agua que las rodea y para el caso de las plantas, el gas llega a las células a través de los estomas, ubicados en las hojas y tallos verdes. La fotosíntesis natural ocurre de acuerdo con la siguiente reacción [55]:



La intención de la fotosíntesis artificial es precisamente mimetizar las etapas del proceso natural y de forma asistida aprovechar el exceso de CO<sub>2</sub> para su transformación a hidrocarburos y su eventual aplicación como combustibles. El proceso artificial inicia con la absorción de luz por el catalizador empleado dando origen a los pares electrón-hueco cuya principal función es la transferencia de cargas y el almacenamiento de energía. Enseguida, la interacción de la molécula de agua con los huecos presentes conlleva a la descomposición de la molécula de agua y la liberación de oxígeno. Aquí, si el producto deseado es hidrógeno, la oxidación de iones H<sup>+</sup> dará lugar a la formación de H<sub>2</sub>. En contraparte, si el objetivo es sintetizar hidrocarburos, el CO<sub>2</sub> será reducido con las condiciones de reacción ácido-base que aseguren la mayor selectividad hacia el producto deseado.

En ambos procesos de síntesis es posible identificar tres etapas, en primera instancia la absorción de luz o también llamado “arreglo antena” seguido por la formación de complejos de reacción y por último la reducción de CO<sub>2</sub>. Enseguida, la Figura 6 resume las características esenciales de cada proceso:

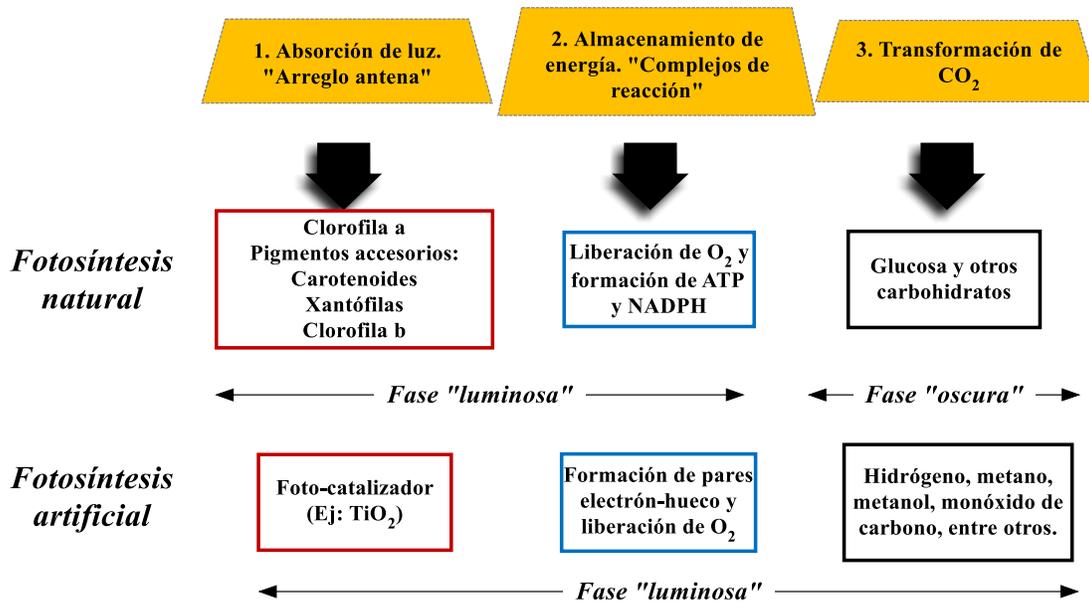


Figura 6. Analogía entre los procesos de fotosíntesis natural y artificial [56].

La reducción fotocatalítica de CO<sub>2</sub> con agua es una alternativa promisoriosa para la producción de energía al ser un proceso con reactivos altamente disponibles y de bajo costo. Las dos especies de importancia en la foto-reducción de CO<sub>2</sub> son el radical hidrógeno (H<sup>•</sup>) y el radical anión dióxido de carbono (•CO<sub>2</sub><sup>-</sup>). La reacción fotocatalítica está dada por las siguientes expresiones [49],



Los fotones incidentes son absorbidos por el TiO<sub>2</sub> dando origen a electrones foto-excitados (e<sup>-</sup>) y huecos positivos (h<sup>+</sup>) formados en el catalizador por transferencia de carga al estado excitado de (Ti<sup>3+</sup> - O<sup>-</sup>)<sup>•</sup>. Además, los electrones foto-excitados y los huecos presentes en la red son atraídos hacia los sitios correspondientes en la superficie del TiO<sub>2</sub> para evitar la recombinación. El agua se

adsorbe y reacciona con los huecos en el catalizador generando  $O_2$  y  $H^+$ . Los iones  $H^+$  interactúan con los electrones excitados dando origen a la formación de radicales  $\cdot CO_2^-$ . Se espera que estos radicales formen a su vez otros compuestos estables.

Es importante mencionar que las variables que inciden directamente sobre la eficiencia del proceso fotocatalítico de reducción de  $CO_2$  son la longitud de onda de la fuente radiante, el valor del ancho de banda del catalizador, la intensidad de la luz, la presión, la temperatura, el efecto de los reductores sobre el mecanismo y la selectividad y finalmente, la proporción entre  $CO_2$  y  $H_2O$  suministrada al sistema [49]. Debido a que algunas de estas variables dependen directamente del catalizador, se tratará con mayor énfasis los aspectos concernientes al mismo.

Debido a su disponibilidad comercial, características ópticas y electrónicas, estabilidad química y nula toxicidad, el dióxido de titanio ( $TiO_2$ ) se perfila como el catalizador más conveniente para la conversión fotocatalítica de  $CO_2$ . Enseguida, la Tabla 2 resume las investigaciones más relevantes al proceso de reducción de  $CO_2$  catalizado por compuestos basados en  $TiO_2$  sin embargo debe mencionarse que también se han empleado catalizadores distintos al  $TiO_2$  como  $MgO$  [57],  $ZnO$  [58] y  $CdS$  [59], entre otros.

Tabla 2. Investigaciones relevantes sobre la reducción fotocatalítica de CO<sub>2</sub> en presencia de TiO<sub>2</sub>

<i>Fotocatalizador</i>	<i>Reductor</i>	<i>Fuente de iluminación</i>	<i>Productos primarios</i>	<i>Referencia</i>
AgBr/TiO <sub>2</sub>	Solución KHCO <sub>3</sub> 0.2 M	Lámpara Xe λ>420 nm.	Metano, metanol, CO, etanol	[48]
Pt/TiO <sub>2</sub>	Agua	Lámpara Hg λ= 365 nm.	Metano	[53]
Cu-TiO <sub>2</sub>	Agua	Lámpara de xenón	Metano, etileno	[60]
TiO <sub>2</sub>	Agua	Lámpara Hg λ>280 nm	Metano, metanol, CO <sub>2</sub>	[61]
TiO <sub>2</sub> /Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , TiO <sub>2</sub> /Pd/SiO <sub>2</sub> , Li <sub>2</sub> O- TiO <sub>2</sub> /MgO, Li <sub>2</sub> O- TiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Agua	Lámpara Hg	Acetona, etanol, metanol, formaldehído, ácido fórmico, metano, etano	[62]
TiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> , Ru-TiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub>	Agua	Lámpara Hg λ= 365 nm.	Ácido fórmico, formaldehído, hidrógeno, metano, metanol	[63]
TiO <sub>2</sub>	Vapor de agua	Lámpara Hg λ= 253.7 nm.	Metano, CO, hidrógeno	[64]
TiO <sub>2</sub>	Agua	Lámpara Hg λ= 365 nm.	Metano, ácido fórmico, etanol	[65]
Pt/TiO <sub>2</sub>	Vapor de agua	Lámpara Hg λ= 365 nm.	Metano	[66]
Cu-Fe/TiO <sub>2</sub> Cu-Fe/TiO <sub>2</sub> - SiO <sub>2</sub>	Agua	Lámpara Hg λ= 365 nm. Luz solar	Etileno, metano	[67]

De acuerdo con la literatura consultada, se puede afirmar que el proceso de reducción fotocatalítica de CO<sub>2</sub> es un tema de interés relativamente nuevo, pues los primeros estudios se remontan a 1994 coincidiendo con la creciente necesidad de desarrollar procesos ambientalmente sostenibles. Los estudios se han efectuado en su mayoría bajo irradiación UV (λ<400 nm) evitando así la posibilidad de emplear luz solar como fuente de energía en beneficio de la sustentabilidad del proceso, únicamente las investigaciones de Abou [48] y Nguyen [67] marcan la pauta para el desarrollo de procesos bajo luz solar. Predomina la configuración del reactor de flujo continuo donde la fase

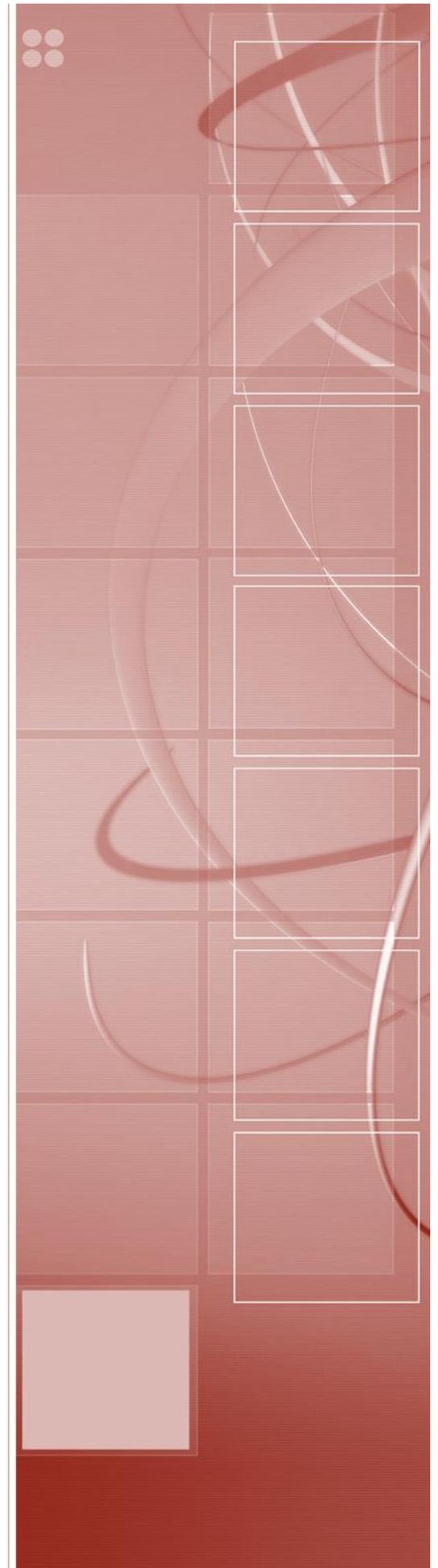
gaseosa y el reductor se ponen en contacto con el catalizador. El catalizador generalmente se reportó en suspensión y en menor medida depositado sobre películas delgadas [66, 67]. Con estos elementos los máximos rendimientos alcanzados para producción de metano son menores a  $200 \mu\text{mol}\cdot\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ . Es así como puede concluirse que existe un sinnúmero de áreas de oportunidad para incrementar la eficiencia del proceso mediante el desarrollo de nuevas configuraciones del sistema de reacción y catalizadores que exhiban actividad fotocatalítica en la región visible del espectro.



# Capítulo 2

## **Materiales y métodos**

*“Reactores capilares para  
fotosíntesis artificial”*



## Capítulo 2. Materiales y métodos

### 2.1. Síntesis y caracterización del catalizador

#### 2.1.1. Preparación de películas y polvos de TiO<sub>2</sub> por método sol-gel

Las condiciones óptimas de preparación de sustratos recubiertos con material fotocatalítico se obtuvieron de acuerdo con los siguientes puntos:

1. Lavar el capilar con agua y jabón seguido por enjuague con agua destilada y posterior secado a 150 °C por 120 minutos. Pesar el capilar seco previo al recubrimiento.
2. Medir el volumen de los precursores de la síntesis requerido para conseguir la composición deseada. La Tabla 3 presenta la composición en volumen de las distintas relaciones volumétricas para la preparación de películas de TiO<sub>2</sub> depositadas sobre el capilar de cuarzo estudiadas en el presente proyecto.

Tabla 3. Composición de los recubrimientos de TiO<sub>2</sub> preparadas mediante el método sol-gel

Relación volumétrica	Volumen		
	Ti[OCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>4</sub> (mL)	CH <sub>3</sub> CHOHCH <sub>3</sub> (mL)	HNO <sub>3</sub> (mL)
1:5:0.5	1	5	0.5
1:10:1	1	10	1
1:15:1	1	15	1
1:20:1	1	20	1
1:50:1	1	50	1

3. Verter los precursores en un vaso de precipitado en el siguiente orden: isopropanol isopropoxido de titanio (i-PrO) y finalmente ácido nítrico; estos dos últimos se vierten gota a gota y evitando el contacto con la humedad del ambiente. La totalidad del material de vidrio empleado debe estar completamente seco pues la presencia de agua implica la formación de precipitados.
4. Agitar la mezcla de precursores durante cuatro horas a 800 r.p.m. y temperatura ambiente.
5. Sumergir totalmente el sustrato a recubrir en el *sol* precursor en un recipiente de longitud apropiada para permitir el contacto uniforme entre el *sol* y el sustrato durante un minuto. Posteriormente retirar el capilar del líquido, limpiar la parte externa del capilar con agua

destilada y secar en posición vertical por cinco minutos. Repetir este procedimiento cuatro ciclos para obtener homogeneidad en la película resultante. Previo al tratamiento térmico, secar el capilar durante 30 minutos.

6. Introducir el capilar en la mufla y programar una rampa de temperatura de 10°C por minuto hasta alcanzar 450°C, mantener durante cinco horas y permitir enfriamiento en condiciones ambientales. Registrar peso del capilar.
7. Repetir el proceso de inmersión y calcinación. Registrar peso final del capilar y determinar por diferencia de pesos la cantidad de material depositado en cada ciclo.

La preparación de los recubrimientos de TiO<sub>2</sub> en todos los casos implicó el seguimiento de los pasos anteriormente descritos y una vez que el TiO<sub>2</sub> se encontró depositado sobre la superficie fue necesario caracterizar el material con la finalidad de conocer la morfología, estructura cristalina así como las propiedades ópticas del material. En la siguiente sección se abordará aspectos referentes a la caracterización del material.

### 2.1.2. Caracterización del material

La caracterización morfológica, estructural y óptica de los materiales sintetizados fue un aspecto de especial interés en la presente investigación. Para tal propósito se empleó espectroscopia Raman, con la finalidad de determinar las fases cristalinas presentes en la película; microscopia electrónica de barrido, para la caracterización morfológica y finalmente espectroscopia UV-vis de reflectancia difusa para la obtención de datos de transmitancia difusa de los recubrimientos que a su vez fueron de utilidad para calcular propiedades ópticas del material. A continuación se describirá cada una de las técnicas de caracterización empleadas en esta investigación.

#### 2.1.2.1. Espectroscopia Raman

La espectroscopia es el estudio de la interacción de radiación electromagnética con la materia. Cuando una molécula es irradiada con radiación electromagnética con energía  $h\nu$ , la energía puede ser transmitida, absorbida o dispersada. En el efecto Tyndall la radiación es dispersada por partículas (ej.: niebla) mientras que en la dispersión de Rayleigh las moléculas dispersan la luz. Tanto en la dispersión de Tyndall como en la de Rayleigh no se observan cambios en la longitud de onda de los fotones individuales. En 1928 C.V. Raman describió un tipo de dispersión diferente a los anteriores y que es conocido como efecto Raman [68].

En un espectrofotómetro Raman la muestra es irradiada con una fuente intensa de irradiación monocromática usualmente en la región visible del espectro. Generalmente la frecuencia de esta radiación es mucho mayor que las frecuencias vibracionales pero menor que las frecuencias electrónicas. La radiación dispersada por la muestra es analizada en el espectrofotómetro. La dispersión de Rayleigh puede ser vista como una colisión elástica entre el fotón incidente y la molécula. Debido a que la energía rotacional y vibracional de la molécula no se altera en una colisión elástica, la energía y por lo tanto la frecuencia del fotón dispersado es la misma que la del fotón incidente. En contraste, el efecto Raman se explica como una colisión inelástica entre el fotón incidente y la molécula donde como resultado de la colisión la energía vibracional o rotacional de la molécula se ve alterada [68].

De forma general, la instrumentación de un espectrofotómetro Raman se presenta en la Figura 7 y consiste en una fuente de radiación cuyo haz es dirigido hacia la muestra y en donde la dispersión de luz generada se hace pasar a través de una serie de espejos y lentes hasta finalmente llegar al detector donde la señal recabada es transformada a un espectro Raman. Un espectro Raman consiste en la intensidad dispersada vs. Energía y en el que cada pico corresponde a un determinado desplazamiento Raman de la energía incidente  $h\nu_0$ . El espectro puede ser obtenido en el intervalo comprendido entre  $4000-10\text{ cm}^{-1}$  [69].

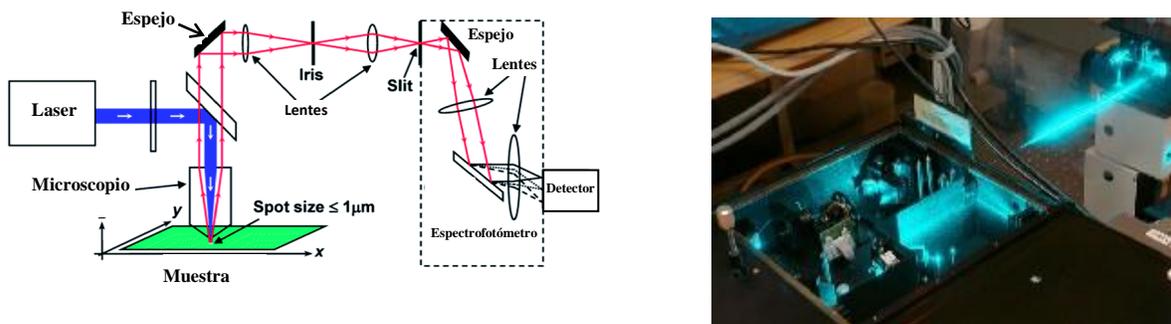


Figura 7. Derecha: Diagrama de un espectrofotómetro Raman durante en análisis de una muestra [70]; Izquierda: Vista de un haz de láser azul (458 nm) al interior de un equipo LabRam.

En el pasado, la fuente luminosa usada en espectrofotómetros consistía en una lámpara de mercurio con excitación a 435.8 nm. A finales de la década de los 60's las fuentes de luz provenientes de un láser reemplazaron por completo a la lámpara de mercurio debido a su mayor estabilidad e intensidad del haz. Actualmente una amplia variedad de láser pueden encontrarse, entre ellos: láser de ion Argón (488 y 514.5 nm), láser de ion Krypton (530.9 y 647.1 nm), Helio-Neón (He-Ne) (632.8 nm), láser de diodo de infrarrojo cercano (785 y 830 nm), etc. [69].

Se ha reportado el uso de espectroscopia Raman a un sinnúmero de aplicaciones entre las que se encuentran aquellas de tipo biológicas [71], biomédicas [72], farmacéuticas [73] y ampliamente en la caracterización de materiales. En este sentido, ésta técnica constituye un valioso método en la ciencia de materiales y específicamente en el desarrollo de nuevos materiales debido a la gran cantidad de información que contiene un espectro Raman, la habilidad de obtener espectros de materiales sólidos no transparentes, y el surgimiento de técnicas micro-Raman que permiten la caracterización de pequeñas cantidades de material y/o regiones específicas contenidas en un material [74].

Dentro del contexto de la caracterización de materiales cabe resaltar que la preparación de la muestra generalmente no demanda una preparación especial y ofrece a ventaja de ser un análisis no destructivo y no invasivo. Particularmente en el presente proyecto de investigación, el objetivo de caracterizar mediante espectroscopia Raman los recubrimientos de TiO<sub>2</sub> sintetizadas fue verificar la(s) fase(s) cristalina(s) de dicho óxido presentes en el material resultante.

#### 2.1.2.2. Microscopia electrónica de barrido

La microscopía electrónica de barrido (MEB o SEM por sus siglas en inglés) es una técnica que sirve para analizar la morfología de materiales sólidos de todo tipo (metales, cerámicos, polímeros, biológicos, etc.) con excepción de muestras líquidas. El microscopio electrónico de barrido es considerado una herramienta de investigación extremadamente útil [75].

El principio de funcionamiento de un microscopio electrónico de barrido puede describirse de la siguiente forma: Un haz de electrones procedente de un filamento (usualmente de tungsteno) es acelerado y focalizado mediante una serie de lentes electromagnéticas hacia una muestra. Debido a la interacción que sufren estos electrones con la muestra se genera una serie de señales que son colectadas y amplificadas para obtener información morfológica y de la composición química de la muestra. Cabe mencionar que la totalidad del análisis se realiza al vacío. La Figura 8 ilustra de forma general el procedimiento de análisis de una muestra por microscopia electrónica de barrido:

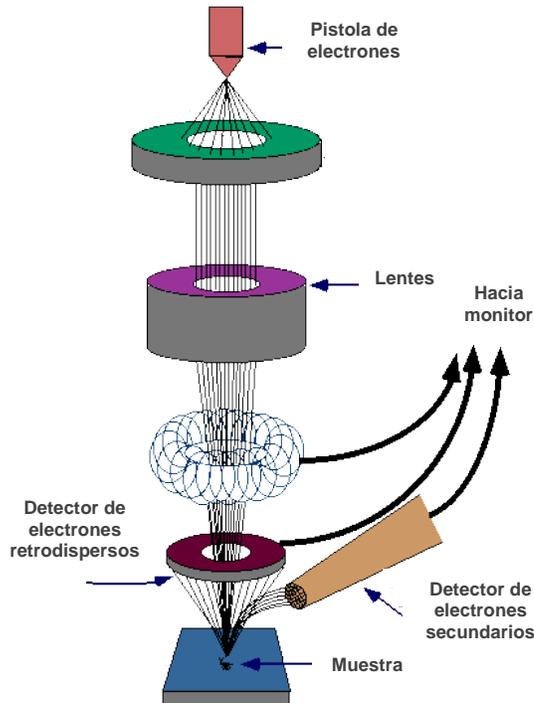


Figura 8. Esquema de operación de un microscopio electrónico de barrido [76].

Una característica a destacar del microscopio electrónico de barrido es que, el haz electrónico que barre la superficie de la muestra está sincronizado con el haz electrónico de un tubo de rayos catódicos que barre la pantalla de observación. Por lo tanto, existe una correspondencia punto a punto entre la superficie de la muestra barrida y la del tubo de rayos catódicos. Respecto de las señales que se generan en el sólido, éstas dependen del tipo de interacción que tiene lugar entre los electrones incidentes y el material distinguiéndose la elástica y la inelástica de acuerdo con la cantidad de energía que el electrón incidente transfiere al átomo [75, 77].

En un análisis de MEB son de particular interés dos tipos de electrones: secundarios y retrodispersos. Su importancia radica en la información de la muestra que puede obtenerse a partir de ellos. Los electrones que a lo largo de su trayectoria son dispersados con un ángulo superior a  $90^\circ$  se conocen como retrodispersos y conforman la imagen de composición o de contraste composicional. Esta imagen proporciona información cualitativa de la composición de la muestra: las zonas que se observan más oscuras, y por tanto de menor emisión de electrones retrodispersos corresponden a fases compuestas por elementos más ligeros que aquellos en las zonas más brillantes. Asimismo, los electrones retrodispersos pueden proporcionar información cristalográfica de las muestras ya que la intensidad de estos electrones es función de la orientación del haz incidente con respecto a la red cristalina [77]. Por su parte, los electrones secundarios son electrones

de baja energía (decenas de eV) que resultan de la emisión por parte de los átomos constituyentes de la muestra (los más cercanos a la superficie) debido a la colisión con el haz incidente. La imagen obtenida a partir de estos electrones ofrece la típica imagen en blanco y negro de la topografía de la superficie examinada. Es la señal más adecuada para la observación de la muestra por ser la de mayor resolución [78].

La preparación de las muestras es relativamente sencilla y las características deseables de las muestras es que sean sólidas y eléctricamente conductoras. En caso contrario, la muestra es recubierta con una capa de carbón o una capa delgada de un metal como el oro para proveer propiedades conductoras a la muestra [79].

Existen en la literatura infinidad de reportes sobre el empleo de microscopia electrónica de barrido a la caracterización morfológica de películas por lo que sería sumamente complejo mencionar cada una de ellas sin embargo, para los objetivos del presente proyecto de investigación son de utilidad las investigaciones de Guo [80], Yoshiki [81], Haimi [82] y Solís-Casados [83] debido a las similitudes de los procedimientos de preparación de películas de TiO<sub>2</sub> con las reportadas en este documento.

#### 2.1.2.3. Espectroscopia UV-Vis de reflectancia difusa

La espectroscopia de reflectancia difusa (DRS por sus siglas en inglés) es una técnica deseable para el estudio de catalizadores heterogéneos y que normalmente encuentra su mayor contribución al área en la determinación de la energía del ancho de banda de materiales novedosos. Es importante mencionar que la técnica DRS además de ser de utilidad para calcular parámetros ópticos de catalizadores también puede ser usada en aplicaciones sencillas como la detección de la presencia de ciertos estados de oxidación en iones de metales de transición soportados hasta tareas más complejas como la distribución detallada de estados de oxidación y ambientes de coordinación en condiciones catalíticas [84, 85].

La espectroscopia de reflectancia difusa es una técnica espectroscópica basada en la reflexión de la luz en la región UV, visible y del infrarrojo cercano (NIR) de una muestra sólida. En un espectro DRS la proporción de la luz dispersada por una capa de espesor infinito y la dispersión de luz causada por una muestra de referencia no absorbente es medida como función de la longitud de onda. La iluminación de la muestra sólida debida a radiación incidente lleva a iluminación difusa de

las muestras. La luz incidente es parcialmente absorbida y parcialmente dispersada. La radiación dispersada que emana de la muestra es colectada en una esfera de integración y desviada hacia el detector. La Figura 9 ilustra el mecanismo de análisis de una muestra sólida en un espectrofotómetro con esfera de integración:

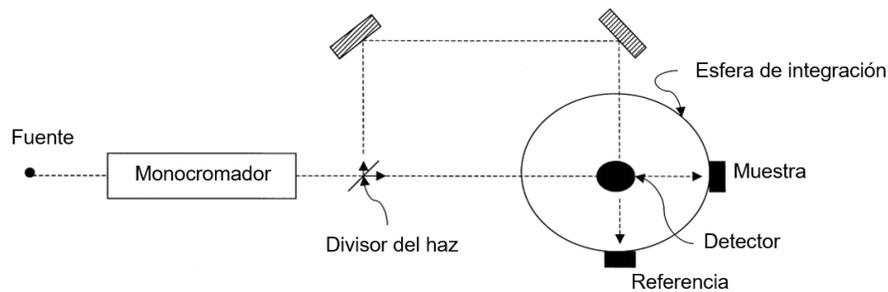


Figura 9. Representación esquemática de un espectrofotómetro de reflectancia difusa con esfera de integración [84].

La elección del material de referencia es crucial para mediciones de DRS confiables. Un material de referencia deseable debe ser totalmente reflejante en un amplio intervalo de frecuencia. Adicionalmente debe ser químicamente inerte y estable [84]. Algunos de los materiales empleados como referencia son MgO, BaSO<sub>4</sub>, PTFE y en la actualidad Spectralon® desarrollado por Labsphere, brinda la más alta reflectancia en el mercado en las regiones UV, visible y NIR del espectro electromagnético [86].

Las mediciones de DRS con un espectrofotómetro UV-vis constituyen una técnica estándar en la determinación de propiedades de absorción de luz de los materiales. En el caso de semiconductores para aplicaciones fotocatalíticas las propiedades que potencialmente pueden ser estimadas se encuentra la energía de ancho de banda y el coeficiente de absorción. En el caso de estimaciones de energía de ancho de banda, se debe considerar que la muestra sólida debe ser suficientemente delgada para que la totalidad de la luz incidente sea absorbida o dispersada antes de alcanzar la superficie posterior de la muestra. En el caso de recubrimientos y soportes no opacos con interferencias ópticas, la combinación de mediciones de reflectancia y transmitancia permiten determinar las propiedades ópticas mediante el ajuste de los datos a ecuaciones que consideran la reflexión y transmisión de la luz en cada interfase [85].

Aunque la determinación de propiedades ópticas de TiO<sub>2</sub> ha sido ampliamente estudiada, un mínimo porcentaje de estos reportes están dados para el caso de películas por lo que en el presente

proyecto de investigación se consideró esencial realizar la caracterización óptica mediante la estimación del espesor de la película, su índice de refracción y la energía del ancho de banda. Para los primeros dos parámetros, se eligió el método óptico de interferencia de Goodman [87] para el caso de una capa transparente sobre un sustrato también transparente aplicable a las características de los recubrimientos sintetizados.

La información experimental requerida es obtenida de un único espectro de transmitancia de la película catalítica y el correspondiente sustrato. Es importante mencionar que el método considera que tanto la película como el sustrato se asumen como no dispersivos en la región de interés del espectro.

Así, para el índice de refracción de los recubrimientos, la ecuación (6) debe ser evaluada:

$$n_{film} = \left\{ \frac{-(n_0^2 + n_2^2)(1 - 2\rho_{T2}) + [(n_0^2 + n_2^2)^2(1 - 2\rho_{T2})^2 - 4n_0^2 + n_2^2]^{1/2}}{2} \right\}^{1/2} \quad \text{Ec. (6)}$$

$$\rho_{T2} = \frac{T_{MAX}}{T_{MIN}} \quad \text{Ec. (7)}$$

Donde:

$n_{film}$ : Índice de refracción de la película

$n_0$ : Índice de refracción del medio (aire, 1.0)

$n_2$ : Índice de refracción del sustrato (vidrio, 1.5)

Una vez que el índice de refracción de la película es estimado, la ecuación (8) se emplea para estimar el espesor de la película ( $t$ ):

$$t = \frac{M_{ab}\lambda_a\lambda_b}{2(\lambda_a - \lambda_b)(n_p^2 - \sin^2 \theta_0)^{1/2}} \quad \text{Ec. (8)}$$

Donde:

$n_{film}$ : Índice de refracción de la película

$\lambda_a$ : Longitud de onda correspondiente a la transmitancia máxima

$\lambda_b$ : Longitud de onda correspondiente a la transmitancia mínima

$M_{ab}$ : Número de max. y min. entre  $\lambda_a$  y  $\lambda_b$ .

$\theta_0$ : Ángulo de incidencia de la luz

Por otro lado, la energía de ancho de banda de los recubrimientos también fue evaluada. Del mismo espectro de transmitancia, la energía fue determinada siguiendo el método gráfico de Tauc reportado con anterioridad [88]. El método consiste en graficar  $(\alpha h\nu)^{1/2}$  en función de la energía del fotón y mediante una regresión lineal de los puntos que componen la sección lineal correspondiente al borde de absorción de la película de TiO<sub>2</sub> se determina la energía de ancho de banda,  $E_g$ , (Ecuación (9)),

$$E_g = \frac{\text{Intercepto}}{\text{Pendiente}} \quad \text{Ec. (9)}$$

Cabe resaltar que el empleo de los métodos de Goodman y de Tauc ofrecen la posibilidad de estimar parámetros ópticos a través de datos experimentales obtenidos con relativa facilidad en el espectrofotómetro de reflectancia difusa y que, para el caso de la estimación del espesor de la película, los resultados muestran concordancia con las mediciones realizadas por perfilometría [89]. En el presente proyecto las mediciones de transmitancia difusa fueron realizadas en un espectrofotómetro UV-vis Perkin-Elmer modelo Lambda 35 equipado con una esfera de integración Labsphere RSA-PE-20 de 50 mm de diámetro ubicado en el laboratorio de nanotecnología del CCIQS UAEM-UNAM. El material de referencia fue Spectralon®.

Es así como se concluye con la exposición de fundamentos teóricos de cada una de las técnicas empleadas así como de la justificación del uso de cada una de ellas en la caracterización del material. Enseguida se procederá a describir el procedimiento seguido en dos procesos fotoquímicos en los cuales los recubrimientos de TiO<sub>2</sub> fungieron como catalizador: la degradación de ácido 2-DHB y la reducción de CO<sub>2</sub> con H<sub>2</sub>O.

## 2.2. Prueba de actividad catalítica de los recubrimientos de TiO<sub>2</sub> depositadas en los reactores

Una vez que los recubrimientos de TiO<sub>2</sub> fueron preparados y caracterizados, el siguiente paso consistió en probar la actividad fotocatalítica de las mismas. Para ello se empleó la reacción de oxidación del ácido 2-dihidroxibenzoico. Aunque la reacción de estudio de interés primordial era la reducción fotocatalítica de CO<sub>2</sub>. Sin embargo, debido a que esta última es una reacción relativamente compleja, era más conveniente probar la actividad foto-catalítica de los materiales preparados con una reacción convencional. Así, se decidió probar la actividad fotocatalítica pero en un proceso de oxidación ya que están ampliamente documentados. De esta forma se seleccionó la reacción de oxidación de ácido 2-DHB que como ya ha sido mencionado en la sección introductoria

de este documento, es una molécula con impacto ambiental por su contribución a la contaminación de efluentes y enseguida se brinda información sobre la metodología seguida en el proceso.

### 2.2.1. Descripción del sistema de reacción

El sistema de reacción fue operado en modo semi-continuo y estuvo constituido por el capilar recubierto de  $\text{TiO}_2$  orientado en posición vertical como elemento central, en este capilar los flujos de una solución acuosa de ácido 2-DHB ( $C_0=100$  ppm) y de  $\text{O}_2$  se alimentaron constantemente por la parte superior del capilar. La descarga del mismo se localizó en la parte inferior y ahí el líquido fue recolectado en un recipiente que a su vez sirvió como alimentación a la bomba peristáltica que recirculó el líquido al capilar durante la totalidad del experimento. La temperatura se mantuvo constante y como fuente de radiación se usó una lámpara de luz UV ( $\lambda=254$  nm) colocada de forma paralela al capilar. Enseguida, en la Figura 10 se presenta una representación general del procedimiento seguido por la descripción detallada de un experimento típico de degradación y mineralización de ácido 2-DHB.

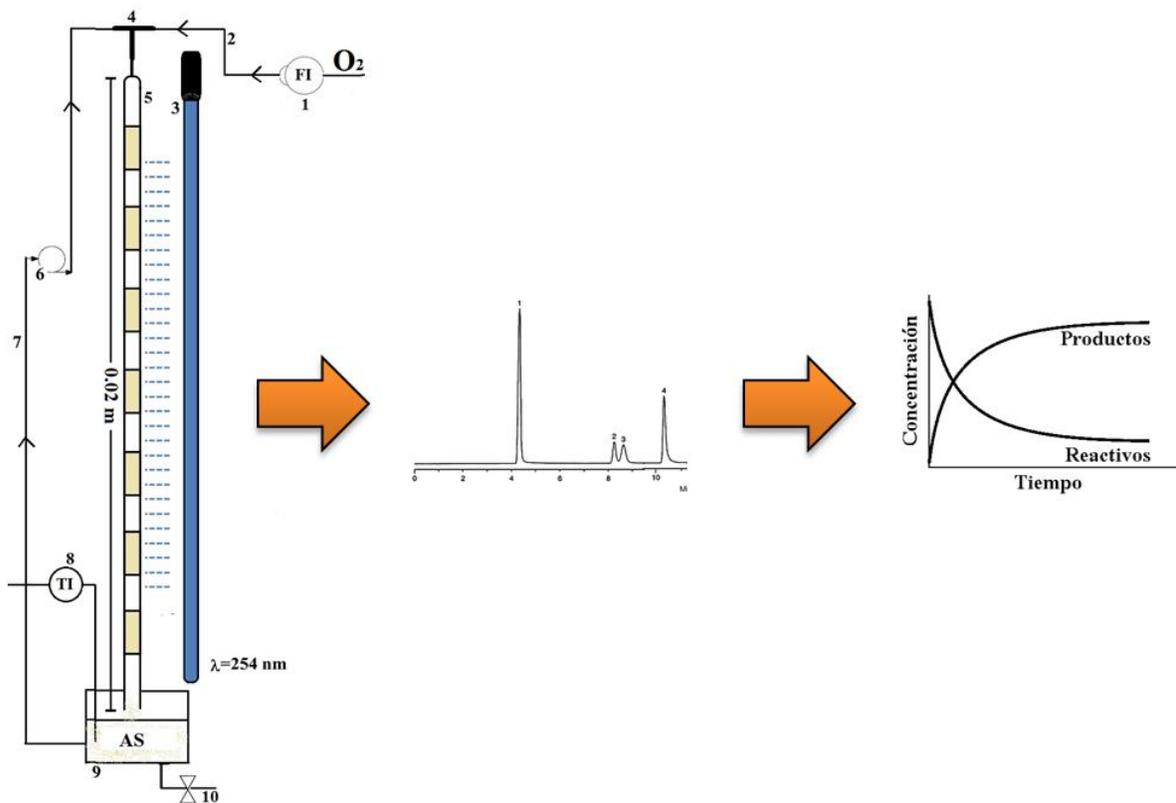


Figura 10. Etapas del proceso de degradación de ácido 2-DHB. 1: Experimentos fotocatalíticos; 2: Análisis químico; 3: Obtención de datos cinéticos.

Los pasos a seguir para la ejecución de un experimento se enlistan a continuación:

- a. Revisar que la zona de trabajo esté limpia y sin obstrucciones.
- b. Montar el equipo de reacción ilustrado en la Figura 10.
- c. Revisar que todas las conexiones estén aseguradas así como las válvulas cerradas y las líneas de proceso limpias y libres de obstrucciones.
- d. Introducir 40 mL de solución acuosa de ácido 2-hidroxibenzoico con concentración igual a 100 ppm en el recipiente contenedor del líquido y el catalizador únicamente para el caso de experimentos catalizados por suspensiones las cuales deben permanecer bajo agitación magnética a 800 r.p.m. durante todo el experimento.
- e. Iniciar el calentamiento hasta alcanzar 35°C.
- f. Energizar la bomba peristáltica e iniciar operación.
- g. Abrir la válvula de alimentación de oxígeno al reactor y ajustar el volumen suministrado utilizando el medidor de flujo.
- h. Ajustar los flujos de gas y líquido hasta establecer el régimen hidrodinámico deseado. Permitir estabilización de ambos flujos.
- i. Iniciar el suministro de energía radiante.
- j. Tomar la muestra inicial de la mezcla de reacción. Si se trata de suspensiones catalíticas, debe separarse el catalizador por centrifugación a 10,000 r.p.m. y analizar el líquido libre de partículas. El volumen de muestra dependerá de análisis a efectuar así como de la concentración de las muestras, esto es, si la absorbancia es superior a un valor de uno para el caso de espectroscopia UV-vis o si el contenido de carbono orgánico total es superior a 100 ppm, deberá hacerse la dilución pertinente.
- k. Verificar que los flujos de agua y O<sub>2</sub> permanezcan constantes durante todo el proceso. Tomar muestras intermedias considerando que debe conservarse al menos el 90% del volumen inicial al final del experimento.
- l. Al finalizar el experimento desconectar las líneas de alimentación al reactor y verificar el cierre de la válvula del cilindro de O<sub>2</sub>.
- m. Limpiar el área de trabajo y dar el tratamiento conveniente a los residuos generados.

Con el objetivo de comparar la eficiencia del reactor capilar frente al tradicional sistema de tanque agitado, algunos experimentos fueron realizados en este modo de operación. Aquí, un vaso de precipitados de 100 mL fungió como reactor y en su interior se colocaron 40 mL de la solución a degradar, el catalizador en polvo y el oxígeno fue burbujeado constantemente. La temperatura y la

agitación se mantuvieron constantes a 35°C y 800 rpm respectivamente. En este caso la lámpara se colocó al interior del vaso y las muestras de reacción se analizaron de acuerdo al procedimiento ya descrito.

En el caso del reactor capilar, las variables de estudio en este proceso fueron el grado de dilución y el número de ciclos óptimos para la preparación de películas catalíticas así como la eficiencia del reactor capilar frente al sistema de tanque agitado. Así, las variables de respuesta fueron la concentración de ácido 2-DHB en función del tiempo mediante espectrofotometría UV-Vis, el porcentaje de mineralización a través de la determinación de carbono orgánico total y la concentración de los intermediarios de reacción obtenida mediante cromatografía de líquidos de alta resolución. En la siguiente sección se introducen las técnicas analíticas que permitieron medir las variables de respuesta, se incluye una breve mención de las generalidades de la técnica además de las indicaciones para el tratamiento de muestras en el presente proyecto.

### 2.2.2. Análisis instrumental

#### 2.2.2.1. Espectrofotometría UV-Vis

La espectrofotometría es el conjunto de técnicas que utilizan la luz para medir concentraciones químicas. Cuando una molécula absorbe un fotón aumentando la energía de la molécula se dice que la molécula ha pasado a un estado excitado. Si una molécula emite un fotón, disminuye la energía de la molécula. El estado de mínima energía de una molécula se llama estado fundamental [90].

Cuando una muestra absorbe luz, la irradiancia del haz de luz disminuye. La irradiancia,  $P$ , es la energía por segundo y por unidad de área del haz de luz. La luz se hace pasar a través de un monocromador (prisma, red de difracción o incluso un filtro) para seleccionar una longitud de onda. La luz de una sola longitud de onda se llama monocromática. La luz monocromática, con una irradiancia  $P_0$  incide en una muestra de longitud  $b$ . La irradiancia del haz que emerge por el lado opuesto de la muestra es  $P$  [90].

La transmitancia se define como la fracción de la luz incidente que pasa a través de la muestra.

$$T = \frac{P}{P_0} \quad \text{Ec. (10)}$$

Mientras que la absorbancia se define como:

$$A = \log\left(\frac{P_0}{P}\right) = -\log T \quad \text{Ec. (11)}$$

La absorbancia es importante porque es directamente proporcional a la concentración  $c$ , de la especie que absorbe la luz en la muestra según la ley de Beer [90]:

$$\text{Ley de Beer: } A = \epsilon bc \quad \text{Ec. (12)}$$

La absorbancia es una magnitud adimensional. La ley de Lambert-Beer, o simplemente Ley de Beer es el fundamento de la espectrofotometría tal como se aplica en química analítica. El término  $\epsilon$  se conoce como absorptividad molar (o también llamado coeficiente de extinción) y es característica de una sustancia que indica cuanta luz es absorbida por dicha sustancia a una longitud de onda determinada. La ley de Beer afirma que la absorbancia es proporcional a la concentración de la especie absorbente. Esta ley se aplica a la radiación monocromática y se cumple únicamente en disoluciones diluidas de la mayoría de las sustancias ( $\leq 0.01$  M). A concentraciones altas el grado de las interacciones soluto-disolvente, soluto-soluto o los puentes de hidrógeno pueden afectar el ambiente del analito y su capacidad de absorción [90, 91].

Por lo general, la absorción de radiación ultravioleta o visible es resultado de la excitación de los electrones de enlace. Debido a esto, las longitudes de onda de las bandas de absorción se pueden correlacionar con los tipos de enlace de la molécula en estudio. Por tanto, la espectroscopia de absorción molecular es útil para identificar grupos funcionales en una molécula pero lo más importante son las aplicaciones en la determinación cuantitativa de compuestos que contienen grupos absorbentes [91].

Todos los compuestos orgánicos son capaces de absorber radiación electromagnética porque contienen electrones de valencia que pueden ser excitados para llegar a niveles de energía superiores. La energía de excitación asociada con los electrones que constituyen la mayoría de los enlaces sencillos es lo suficientemente alta para que su absorción quede registrada a la región conocida como ultravioleta de vacío ( $\lambda < 185$  nm). Debido a las dificultades experimentales asociadas con la región ultravioleta de vacío, la mayoría de las investigaciones espectrofotométricas de compuestos orgánicos involucran longitudes de onda superiores a 185 nm. A las moléculas que contienen grupos funcionales no saturados que aporten orbitales  $\pi$  requeridos para completar las

transiciones  $n \rightarrow \pi^*$  y  $\pi \rightarrow \pi^*$  y que son capaces de absorber la radiación Uv y visible se les denomina cromóforos [91].

Hoy en día en el mercado puede encontrarse una amplia variedad de sistemas espectrofotométricos para la región ultravioleta y visible. En el caso del presente proyecto de investigación es de particular interés el espectrofotómetro de haz sencillo. La instrumentación de este tipo de espectrofotómetro UV-vis incluye una fuente de luz, un monocromador, un obturador, celdas (de referencia y de la muestra), un detector y un amplificador. La Figura 11 presenta un esquema general de la disposición de este equipo.

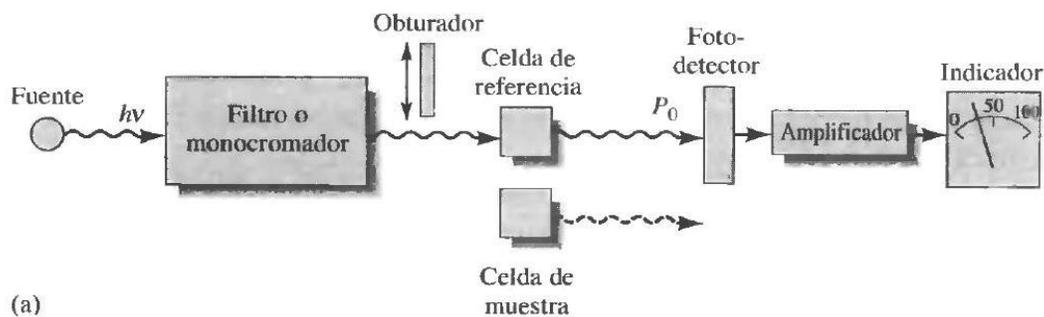


Figura 11. Representación esquemática de un espectrofotómetro ultravioleta-visible de haz sencillo [91].

En el análisis de una muestra, la luz procedente de una fuente continua pasa a través de un monocromador, que selecciona una banda estrecha de longitudes de onda del haz incidente. Esta luz “monocromática” atraviesa una muestra de camino óptico  $b$ , y mide la irradiancia de la luz que emerge. En espectroscopia visible y UV se coloca una muestra líquida normalmente en una celda que tienen paredes lisas de cuarzo. El vidrio es adecuado para espectroscopia visible, pero no para UV, porque absorbe radiación UV. Cuando se registra un espectro de absorbancia, primero se registra el espectro de la línea base con los solventes de referencia en las dos celdas. Si el instrumento fuera perfecto, la línea base siempre sería cero, sin embargo, la línea base normalmente presenta pequeñas absorbancias positivas y negativas. Para obtener la verdadera absorbancia a cada longitud de onda, a la absorbancia de la muestra se le resta la absorbancia de la línea base [92].

En el análisis espectrofotométrico, normalmente se escoge la longitud de onda de máxima absorbancia por dos razones: 1) La curva es relativamente aplanada en las proximidades del máximo, de manera que apenas varía la absorbancia si se desajusta un poco el monocromador o si varía algo la anchura de la banda escogida. La Ley de Beer se cumple mejor cuando la absorbancia

es casi constante a lo largo de la banda de longitudes de onda escogida. 2) La sensibilidad del análisis es máxima en el máximo de absorbancia (se consigue la máxima respuesta para una concentración dada de analito) [91].

Así, se dio cumplimiento el objetivo de seguir la degradación de la molécula de ácido 2-hidroxibenzoico mediante espectroscopia UV-vis mediante el análisis de muestras de reacción a distintos tiempos dando seguimiento a la absorbancia a 299 nm en un espectrofotómetro Perkin-Elmer modelo Lambda 35 ubicado en el laboratorio de Química Ambiental del CCIQS. Las muestras se analizaron por duplicado o hasta observar una desviación estándar  $\leq 2\%$ . La determinación de la concentración de ácido 2-DHB se realizó mediante la previa construcción de una curva de calibración en el intervalo de interés y que se presenta en la Figura 12.

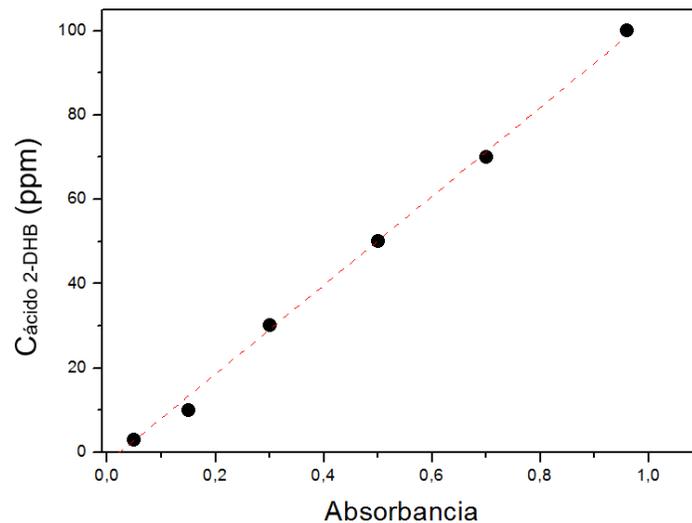


Figura 12. Curva de calibración para el ácido 2-DHB en el intervalo de interés.

De la Figura 12, las lecturas de absorbancia en función de la concentración del ácido se ajustaron a una línea recta cuya ecuación es:  $C_{\text{ácido 2-DHB}} \text{ (ppm)} = (105.3930 * A_{\lambda=299 \text{ nm}}) - 2.4779$ . El ajuste de los puntos fue satisfactorio ( $R^2=0.9969$ ).

#### 2.2.2.2. Análisis de carbono orgánico total (COT)

El objetivo fundamental de los analizadores de carbono orgánico total (COT) es la combustión de la materia orgánica para finalmente obtener dióxido de carbono y agua. Los gases de combustión se hacen pasar a través de un analizador infrarrojo sensibilizado para  $\text{CO}_2$  y la respuesta se recoge en

un analizador. Generalmente los instrumentos permiten mediciones separadas de carbono total (CT) y carbono inorgánico (CI) y por diferencia entre ambas mediciones se estima el COT. El carbono total incluye el carbono de materias orgánicas y el carbono inorgánico en forma de carbonatos ( $CO_3^{2-}$ ), bicarbonatos ( $HCO_3^-$ ) y  $CO_2$  disuelto en la muestra. Hay dos tubos de reacción separados: uno opera a alta temperatura para medición de carbono total y el otro opera a baja temperatura para medición del carbono inorgánico [93].

En la medición de carbono total, la muestra se inyecta en la corriente de aire que se introduce en el tubo de combustión catalítico. La fuente de aire que es usado como transportador/oxidante debe ser de alta pureza con mínimo contenido de  $CO_2$  e hidrocarburos. El tubo de combustión (de alta temperatura,  $\sim 700$  °C) está contenido en un horno cuya temperatura se mantiene constante. El agua se evapora y se produce la oxidación del material carbónico dando lugar a  $CO_2$ . La corriente de aire arrastra estos gases fuera del horno donde el vapor se condensa y elimina. El  $CO_2$  es dirigido hacia el analizador infrarrojo no dispersivo [93]. Por su parte, el carbono inorgánico se mide inyectando la muestra en una cámara de reacción distinta que contiene una solución ácida (p. ej.:  $H_3PO_4$ ,  $HCl$ ). Bajo condiciones ácidas, todo el CI se convierte en  $CO_2$  que se mide en el analizador infrarrojo. Bajo estas condiciones el carbono orgánico no se oxida, por lo que sólo se determina el CI [94].

El uso de un analizador de carbono orgánico total en el proceso fotocatalítico de degradación y mineralización de ácido 2-DHB tuvo como objetivo dar seguimiento al contenido de COT presente en las muestras de reacción a distintos tiempos de irradiación. Dicho seguimiento permitió construir perfiles de mineralización así como la estimación de velocidades de reacción iniciales que fueron de utilidad para el análisis comparativo de la actividad fotocatalítica de los recubrimientos preparados en función de parámetros cinéticos. El equipo empleado fue un instrumento Shimadzu TOC-LCSN ubicado en el laboratorio de ingeniería química del CCIQS operando con aire comprimido extra seco adquirido a Infra. Los métodos para CT y CI empleados fueron configurados con curvas de calibración en el intervalo de interés comprendido entre 0 y 110 ppm en ambos casos. Los estándares para preparar las curvas de calibración fueron biftalato de potasio ( $C_8H_5KO_4$ ), para el carbono total y una mezcla de carbonato de sodio ( $Na_2CO_3$ ) y bicarbonato de sodio ( $Na_2HCO_3$ ) para la curva de calibración de carbono inorgánico. En todos los análisis se observó un error experimental  $\leq 2\%$ . Adicionalmente al lavado habitual con agua y jabón, los viales para el equipo deben sumergirse en una solución acuosa de ácido nítrico al 1% en volumen durante 24 horas para su posterior enjuague con agua destilada hasta eliminar restos de la solución ácida.

### 2.2.2.3. Cromatografía de líquidos de alta resolución (HPLC)

La cromatografía de líquidos de alta resolución es el tipo de cromatografía de elución más versátil y ampliamente utilizado. En cromatografía líquida, la fase móvil es un disolvente líquido que contiene la muestra como mezcla de solutos [91].

El acrónimo HPLC (High Performance Liquid Chromatography) fue acuñado por el Profesor Csaba Horváth a inicios de los 70's y originalmente se refería a la presión elevada necesaria para generar el flujo requerido en columnas empacadas. Durante esta década se dio un avance sumamente considerable en el desarrollo de la técnica en componentes como inyectores, detectores y columnas y hoy en día es una de las técnicas analíticas más poderosas en química analítica. La cromatografía de líquidos tiene la habilidad de separar, identificar y cuantificar los componentes que están presentes en cualquier muestra que pueda disolverse en un líquido. Tales componentes pueden ser detectados inclusive en concentraciones tan bajas como partes por trillón. Las aplicaciones de ésta técnica analítica abarcan industrias del sector químico, farmacéutico y alimentario entre otros además de muestras forenses y un innumerable campo de acción en la actividad de investigación y desarrollo [95].

La instrumentación en HPLC incluye elementos como recipientes para disolventes, sistema de bombeo, sistema de inyección de muestras, columna y detector [91]. De acuerdo con Waters® [96], el análisis por HPLC se efectúa según los siguientes pasos: un recipiente contiene el solvente o también llamado fase móvil. Una bomba de alta presión es usada para generar y controlar una determinada velocidad de flujo de la fase móvil, normalmente mililitros por minuto. Un inyector es empleado para incorporar la muestra a la fase móvil de forma continua, misma que fluye hacia la columna cromatográfica. La columna contiene material empacado que es necesario para efectuar la separación y que recibe el nombre de fase estacionaria. Finalmente un detector es necesario para identificar los compuestos separados que eluyen de la columna. La Figura 13 presenta un diagrama con los componentes esenciales de un sistema HPLC.

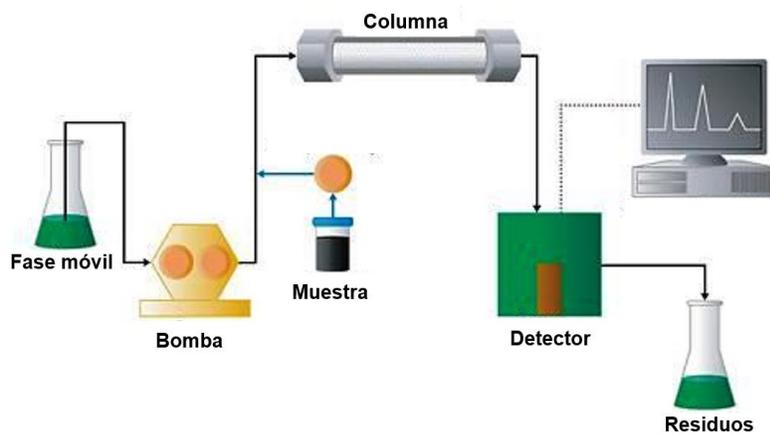


Figura 13. Disposición general de un sistema HPLC [96].

Los solventes empleados en sistemas HPLC deben ser de alta pureza, lo que constituye un elevado costo de operación. Los requisitos de las bombas para cromatografía líquida incluyen: 1) Capacidad para generar presiones de hasta 6000 psi; 2) salida libre de pulsos; 3) velocidades de flujo de 0.1-10 mL min<sup>-1</sup>; 4) reproducibilidad de los flujos y 5) resistencia a la corrosión por diversos disolventes. Las columnas de sistemas HPLC en su mayoría tienen una longitud de entre 10 y 30 cm de longitud y diámetro interno de entre 2 y 5 mm. Los empaquetamientos de las columnas suelen ser partículas de 3-10 µm y el más común se prepara con partículas de sílice que suelen recubrirse con películas orgánicas finas que se enlazan química o físicamente con la superficie. Con frecuencia se coloca una precolumna delante de la columna analítica para extraer partículas y contaminantes de los disolventes y prolongar así la vida de la columna. Normalmente se obtienen mejores cromatogramas al mantener temperaturas de columna constantes por lo que la mayoría de los instrumentos actuales están equipados con sistemas de calentamiento que permiten la regulación de la temperatura del entorno de la columna. Un cromatograma es una representación de la separación que ha ocurrido en un sistema HPLC. Una serie de picos se eleva desde la línea base y la señal es graficada a través del tiempo. Cada pico representa la respuesta del detector para un compuesto determinado. Respecto al detector, los sistemas HPLC no cuentan con un detector universal y la selección de mismo deberá hacerse en función de la naturaleza de la muestra. Entre los detectores de HPLC pueden encontrarse los siguientes tipos: absorbancia, fluorescencia, índice de refracción, conductividad, espectrometría de masa, dispersión de luz, entre otros [91].

Previamente se ha mencionado que las moléculas orgánicas se descomponen hasta dióxido de carbono y agua a través de los procesos fotocatalíticos; sin embargo, este proceso generalmente implica la formación de intermediarios que deben ser claramente identificados y cuantificados para

el establecimiento de mecanismos de reacción y obtención de cinéticas de reacción por lo que el uso de un sistema HPLC se vuelve imprescindible. Para el particular caso de la molécula de ácido 2-hidroxibenzoico, el seguimiento de su degradación así como la aparición de sub-productos de reacción (ácido 2,3-dihidroxibenzoico y ácido 2,5-dihidroxibenzoico) a través del proceso fotocatalítico se recurrió a un sistema HPLC Waters 1015 empleando una columna Sigma-Aldrich Discovery C18. Este equipo está instalado en el laboratorio de análisis instrumental de la Facultad de Química unidad Colón. La fase móvil consistió en una mezcla de solución buffer de fosfato de potasio ( $K_3PO_4$ ) y metanol grado HPLC en proporciones 65:35 (v/v). El pH de la solución buffer se ajustó a 2.5 con solución de ácido o-fosfórico al 85%. El flujo de la fase móvil fue 1.35 mL/min y el volumen de inyección fue de 20  $\mu$ L. La temperatura de la columna se mantuvo a condiciones ambientales ( $\sim 25 \pm 5$  °C) y los canales del detector UV se programaron a 295 nm para el ácido 2-hidroxibenzoico y a 315 nm para los sub-productos y también fue necesaria la preparación de curvas de calibración para cada compuesto. En la sección de anexos se proporciona información adicional de la técnica cromatográfica referida. Es así como la sección dedicada a la metodología del proceso de degradación del ácido 2-DHB concluye y se da paso al proceso de reducción que también fue objeto de estudio en la presente investigación.

### 2.3. Proceso fotocatalítico de reducción de $CO_2$ con $H_2O$

En el presente proyecto de investigación se propuso transformar el  $CO_2$  a compuestos orgánicos en el reactor capilar ya descrito con anterioridad. Con respecto al sistema descrito en la sección anterior, un cambio apreciable es, desde luego, la composición de las fases:  $H_2O$  como fase líquida y  $CO_2$  como fase gas; la operación del sistema transcurrió en modo semi-continuo aunque en este caso se buscó un sistema libre de fugas para poder retener los productos de reacción en fase gas (de ser producidos). Un aspecto trascendente fue la adición de un paso de irradiación del  $CO_2$  previo a tomar parte en la reacción multifásica. El uso de los recubrimientos catalíticos fue deseable, sin embargo los experimentos realizados con catalizador en forma de suspensión catalítica también fueron explorados. En cuanto al agente reductor, éste inicialmente fue agua pura y en la búsqueda de un proceso más eficiente se exploraron alternativas como medios alcalinos. En la presente sección se introducirán las condiciones experimentales a considerar en el proceso fotocatalítico de reducción de  $CO_2$  en un reactor capilar.

### 2.3.1. Descripción del sistema de reacción

El sistema de reacción multifásico constó básicamente de los elementos representados en la Figura 10. En este caso, sin embargo, el recipiente del líquido se sustituyó por un matraz de tres bocas que fue sellado con tapones de goma permitiendo únicamente la entrada de la alimentación a la bomba, la descarga del capilar y por último, la entrada del sensor de temperatura. Todos los experimentos se condujeron bajo el régimen hidrodinámico de Taylor. La variable de respuesta principal en este caso fue la producción de compuestos orgánicos y para ello las variables estudiadas fueron esencialmente las siguientes: morfología del catalizador  $\text{TiO}_2$  (película o polvo), el agente reductor y la configuración global del sistema de reacción. En cuanto al catalizador, se probaron recubrimientos de  $\text{TiO}_2$  preparados por el método sol-gel además de  $\text{TiO}_2$  Degussa P25. Los agentes reductores probados fueron agua pura en primera instancia seguido por una solución acuosa de NaOH 0.5 M. Finalmente con respecto al sistema de reacción se probaron cuatro distintas configuraciones siendo estas: **Configuración 1:** Tratamiento fotocatalítico del  $\text{CO}_2$  en capilar ( $L=20$  cm) con recubrimiento de  $\text{TiO}_2$  como paso previo a reacción multifásica. **Configuración 2:** Tratamiento fotolítico del  $\text{CO}_2$  en paso previo a reacción multifásica. **Configuración 3:** Reacción sin tratamiento fotoquímico del  $\text{CO}_2$  previo a reacción multifásica y **Configuración 4:** Tratamiento fotocatalítico del  $\text{CO}_2$  en paso previo a reacción multifásica, en ambos casos el catalizador de encuentra depositado como película; todas ellas se ilustran en la Figura 14.

La variable de respuesta fue en primera instancia, la identificación cualitativa de compuestos orgánicos por espectroscopia IR. Si la respuesta era positiva, el siguiente paso consistió en determinar la cantidad de carbono orgánico presente en las muestras de reacción para finalmente separar, identificar y cuantificar a cada uno de los compuestos orgánicos presentes mediante cromatografía de gases. La siguiente sección ilustra de forma general el principio básico de las técnicas de análisis así como los procedimientos de preparación de muestras (en caso de aplicar).

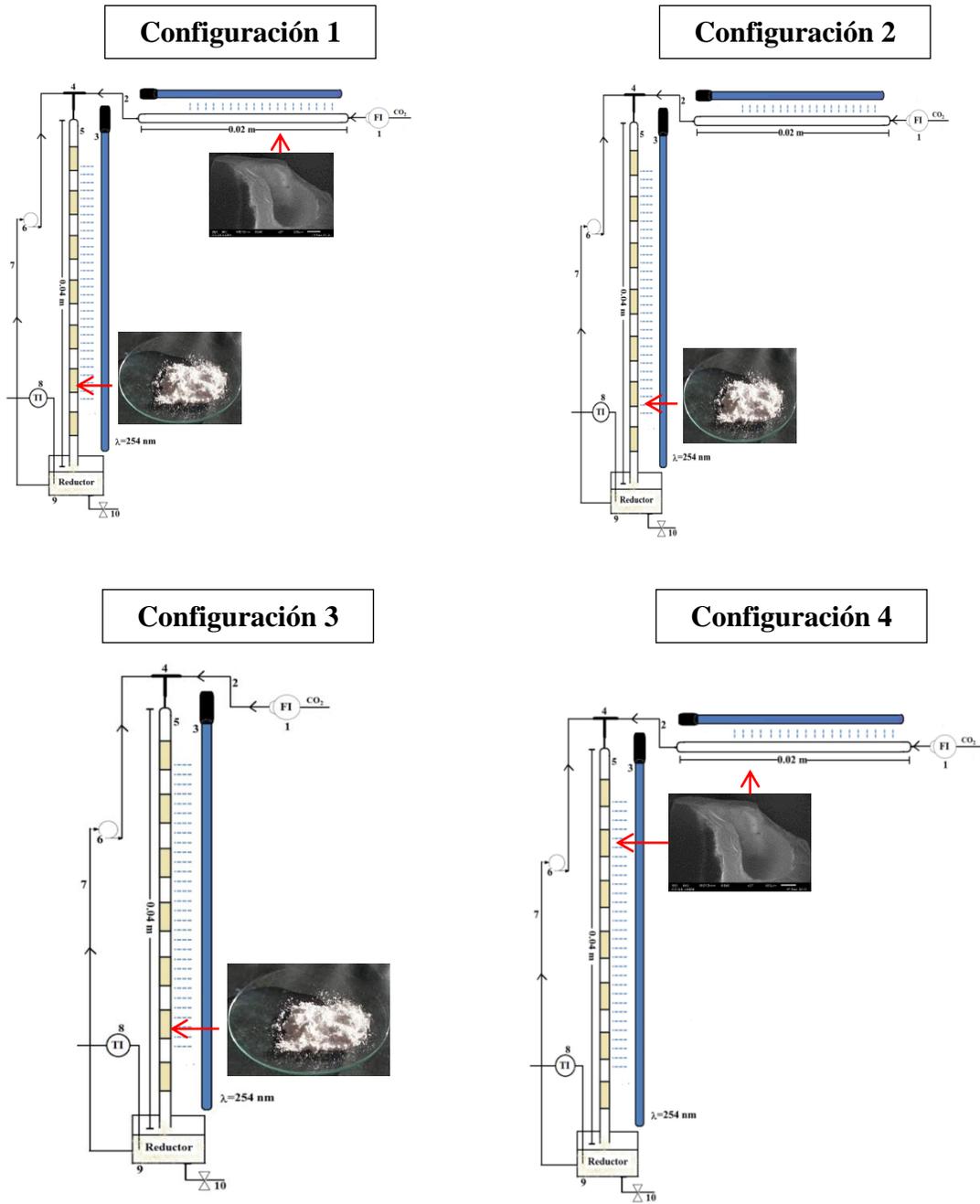


Figura 14. Configuraciones del sistema de reacción propuestas para la reducción de ácido 2-DHB en un reactor capilar.

### 2.3.2. Análisis instrumental

#### 2.3.2.1. Espectroscopia infrarroja

La región infrarroja (IR) del espectro comprende radiación con número de onda que varía entre 12800 y 10  $\text{cm}^{-1}$ . Tanto desde el punto de vista de las aplicaciones como de los instrumentos es conveniente dividir el espectro infrarrojo en tres regiones, infrarrojo cercano (12800-4000  $\text{cm}^{-1}$ ), medio (4000-200  $\text{cm}^{-1}$ ) y lejano (200-10  $\text{cm}^{-1}$ ). A menudo las mediciones en la región del infrarrojo cercano se realizan con instrumentos similares en cuanto a diseño y sus componentes, a los instrumentos que de espectrometría ultravioleta/visible [97]. Hasta principios de los años ochenta, los instrumentos para realizar análisis en la región del infrarrojo medio eran en su mayoría de tipo dispersivo, y usaban redes de difracción. Sin embargo, a partir de ese momento tuvo lugar un cambio espectacular en la instrumentación del infrarrojo medio, de tal manera que ahora la mayoría de los equipos nuevos son del tipo de transformada de Fourier (FTIR). La región espectral del infrarrojo medio se utiliza principalmente para el análisis orgánico cualitativo y la determinación estructural con base en los espectros de absorción. Finalmente, el uso de la región espectral del infrarrojo lejano, aunque en potencia es bastante útil, está limitado como consecuencia de dificultades experimentales. Las pocas fuentes de este tipo de radiación son muy débiles y además se atenúan por la necesidad de utilizar filtros que seleccionan órdenes espectrales para evitar que la radiación de mayor energía que emerge de la red de dispersión alcance el detector [91].

Los espectros de absorción, emisión y reflexión en el infrarrojo de especies moleculares se pueden explicar si se supone que todos son resultado de distintos cambios energéticos producidos por las transiciones de las moléculas de unos estados energéticos vibracionales y rotacionales en otros. La radiación infrarroja no tiene la suficiente energía para producir la clase de transiciones electrónicas que se encuentran en las regiones ultravioleta y visible; por esta razón la absorción de radiación infrarroja se limita en gran parte a especies moleculares para las cuales existen pequeñas diferencias de energía entre los distintos estados vibracionales y rotacionales. Para absorber radiación infrarroja, una molécula debe sufrir un cambio neto en el momento dipolar cuando vibra o gira. Sólo en estas circunstancias el cambio eléctrico alternante de la radiación puede interactuar con la molécula y modificar la amplitud de alguno de sus movimientos. El momento dipolar está determinado por la magnitud de la diferencia de carga y por la distancia entre los dos centros de carga. Cuando una molécula polar vibra, se produce una fluctuación regular en su momento dipolar y se establece un campo que puede interactuar con el campo eléctrico asociado con la radiación. Si

la frecuencia de la radiación coincide exactamente con la frecuencia de vibración natural de la molécula, tiene lugar la absorción de la radiación, la cual origina un cambio en la amplitud de la vibración molecular. De manera análoga, la rotación de las moléculas asimétricas alrededor de sus centros de masa produce fluctuaciones periódicas en el momento dipolar que permiten la interacción con el cambio de radiación. Cuando se trata de especies homonucleares, como O<sub>2</sub> o Cl<sub>2</sub>, el momento dipolar no sufre un cambio neto durante la vibración o rotación. Por consiguiente, este tipo de compuestos no absorbe radiación infrarroja [97, 98].

Las posiciones relativas de los átomos en una molécula no son fijas, sino que fluctúan de manera continua como consecuencia de una multitud de tipos de vibraciones y rotaciones diferentes alrededor de los enlaces en la molécula. Pueden distinguirse dos categorías básicas de vibraciones: de estiramiento y de flexión. En una vibración de estiramiento o también llamada de tensión, hay un cambio continuo en la distancia interatómica a lo largo del eje del enlace entre dos átomos. Las vibraciones de flexión se caracterizan por un cambio en el ángulo entre dos enlaces y son de cuatro tipos: de tijereteo, balanceo, aleteo y torsión. Tales vibraciones se representan en forma esquemática en la Figura 15. En el análisis cualitativo de compuestos orgánicos, las vibraciones de las moléculas características de los diversos grupos funcionales permiten elucidar la estructura del compuesto que se analiza [91].

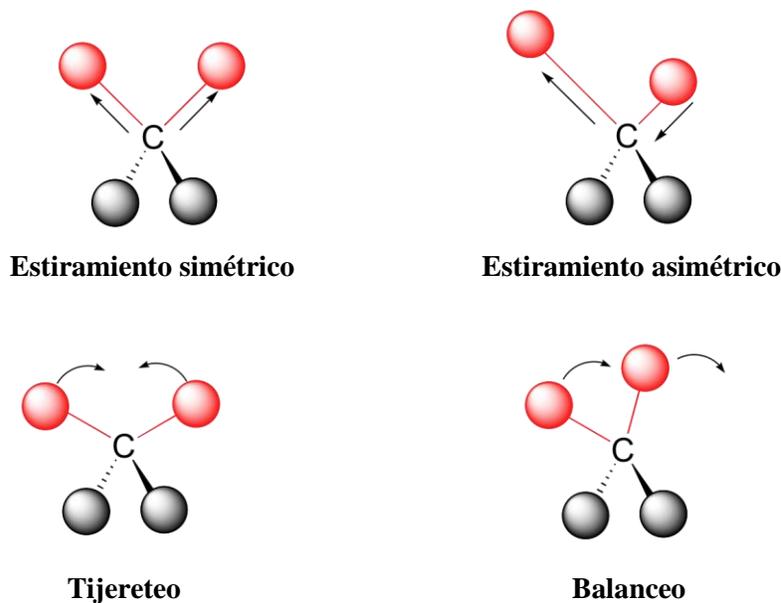


Figura 15. Tipos de vibraciones moleculares

Hay tres tipos de instrumentos para la medición de la absorción en el infrarrojo, 1) espectrómetros dispersivos con monocromador de red, 2) espectrómetro de transformada de Fourier con interferómetro y 3) espectrómetros no dispersivos equipados con un filtro o un gas absorbente que se usan para analizar gases atmosféricos a longitudes de onda determinadas. Por ser de particular interés para este proyecto de investigación, a continuación se profundizará en la instrumentación del segundo caso [91].

Los instrumentos de IR de transformada de Fourier no contienen elementos de dispersión y permiten detectar y medir todas las longitudes de onda simultáneamente. En lugar de un monocromador, se utiliza un interferómetro para producir patrones de interferencia que contiene la información espectral infrarroja. Las fuentes IR son sólidos calentados y los detectores IR responden al calor y no a los fotones. Los transductores son típicamente de sulfato de triglicina (un transductor piroeléctrico) o de telurio de cadmio y mercurio (un transductor fotoconductor). Para calcular la energía radiante en función de la longitud de onda, el interferómetro modula la señal de la fuente de manera que se pueda descifrar por la técnica matemática de transformadas de Fourier. Esta operación requiere cálculos computacionales complejos que los sistemas modernos efectúan sin dificultad [68].

El mecanismo de análisis de muestras en un espectrómetro de transformada de Fourier de haz sencillo se explica de forma general en los siguientes pasos: En una rama del interferómetro, la radiación de la fuente IR pasa por el divisor de haz y llega hasta el espejo fijo, regresa al divisor de haz y atraviesa la muestra para llegar al transductor de IR. En la otra rama, la radiación de la fuente IR viaja al divisor del haz, se refleja en el espejo móvil y regresa por el divisor de haces de la muestra y llega al transductor. Cuando los dos rayos se encuentran de nuevo en el divisor de haces, tienen la aptitud de interferir uno con el otro si la diferencia de fase es apropiada. El interferograma es una gráfica de señal contra el desplazamiento del espejo que contiene información respecto a todas las frecuencias presentes. El espectro, intensidad contra número de onda, es la transformada de Fourier del interferograma [91]. Enseguida, la Figura 16 ilustra la disposición general de espectrómetro de IR de un solo haz de transformada de Fourier:

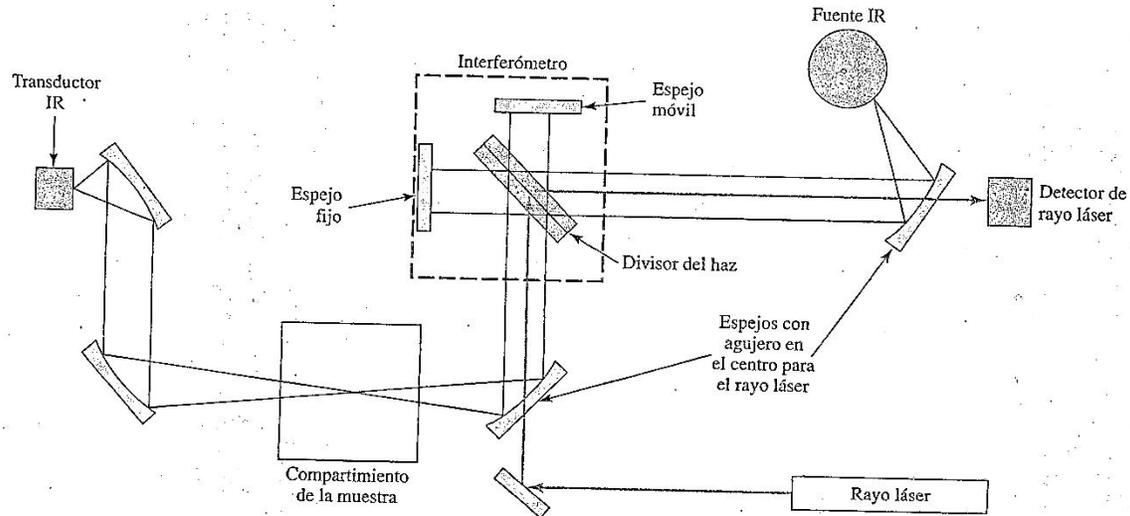


Figura 16. Componentes de un espectrómetro de IR de transformada de Fourier de un solo haz [91].

Con respecto al tipo de muestras, una de las grandes ventajas de la espectroscopia IR es su versatilidad, ya que permite estudiar prácticamente cualquier muestra con independencia del estado en que se encuentre incluyendo líquidos, disoluciones, pastas, polvos, fibras, películas y gases. En comparación con otras técnicas instrumentales, las muestras a analizar requieren poca o ninguna preparación. Basta con moler el sólido en una matriz de KBr o disolver la muestra en un disolvente apropiado (se prefiere  $\text{CCl}_4$  o  $\text{CS}_2$ ). Es deseable que el agua sea retirada de la muestra siempre que sea posible, ya que tiene una fuerte absorción en la región infrarroja [99].

Ya que se han tratado los aspectos generales de la espectroscopia IR, es importante mencionar que el objetivo primordial de aplicar dicha técnica en el seguimiento de la reacción de reducción de  $\text{CO}_2$  fue identificar cualitativamente la presencia de grupos funcionales presentes en la fase líquida de reacción como producto del proceso fotocatalítico. Así, en un espectrofotómetro Thermo Nicolet 360 FTIR ubicado en el Laboratorio de Investigación y Desarrollo de Materiales Avanzados en la unidad “El Rosedal” de la UAEMéx, se analizaron muestras del proceso sin requerir preparación adicional. Como se mencionó previamente, el hecho de que las muestras estén libres de agua es deseable, sin embargo debido a que en el caso de estudio resultaba inherente su presencia, la banda correspondiente al grupo  $-\text{OH}$  fue registrada en todos los espectros obtenidos aunque el análisis de los mismos no se vio imposibilitado pues los grupos funcionales de interés fueron identificados a números de onda distintos al del ya mencionado grupo  $-\text{OH}$ .

### 2.3.2.2. Análisis de carbono orgánico total (COT)

Los fundamentos de operación de un analizador de carbono orgánico total ya han sido descritos con anterioridad por lo que no se considera práctico volver a mencionarlos. La justificación del empleo de un analizador de carbono orgánico total en la reacción de reducción de CO<sub>2</sub> viene dado por el hecho de que en el proceso inicialmente la cantidad de carbono orgánico es cero, pues únicamente se encuentra presente CO<sub>2</sub> en forma gaseosa o en forma de carbonato, bicarbonato o ácido fórmico por disolución del CO<sub>2</sub> en solución acuosa. A medida que el CO<sub>2</sub> se transformó en especies orgánicas debido al proceso fotocatalítico, la cantidad de carbono orgánico total presente en la muestra de reacción se incrementó. De esta forma fue posible realizar un seguimiento cuantitativo de la cantidad de carbono orgánico total producido a través del proceso de fotosíntesis artificial.

Cabe mencionar que este análisis no se considera como rutinario en el seguimiento de la reacción de reducción de CO<sub>2</sub>, en donde generalmente métodos cromatográficos son los más apropiados. Dadas las dificultades para contar con técnicas cromatográficas en la presente investigación, se hizo uso de las herramientas con las que se contaba en el laboratorio de ingeniería química del CCIQS y por ello se propuso cuantificar el COT de las muestras de reacción y considerarlo como una variable de respuesta del estudio.

Ciertas muestras de reacción contenían cantidades considerablemente altas de COT por lo que fue necesario hacer diluciones para asegurar que las mediciones se realizaran por debajo dentro del límite de 100 ppm (recomendado por el fabricante). En este caso la preparación de las muestras de reacción consistió en tomar alícuotas de 50 µL de la fase líquida de la reacción y aforar a 10 mL con agua destilada en matraces volumétricos previamente lavados. El contenido de los matraces se vertió en los viales del analizador y se programó su análisis. Las curvas de calibración para carbono total y carbono inorgánico fueron preparadas para el intervalo comprendido entre 0 y 100 ppm.

### 2.3.2.3. Cromatografía de gases

La cromatografía de gases (CG) es la técnica analítica de separación que ha experimentado un desarrollo espectacular desde sus inicios en los años cincuenta. Se ha utilizado para resolver numerosos problemas en la industria, medicina biología y análisis ambiental. Actualmente se emplea como técnica de rutina y control en una gran variedad de áreas. Además, sus posibilidades han ido ampliándose a medida que se ha mejorado la instrumentación disponible. Esta técnica

cromatográfica es la que ofrece mejor poder de resolución para compuestos orgánicos volátiles. Su principal limitación es la labilidad térmica de los solutos, los cuales deben ser estables a la temperatura requerida para su volatilización [100].

En cromatografía de gases (CG), se hace pasar el analito en forma gaseosa a través de la columna, arrastrado por una fase móvil gaseosa llamada gas portador. En la Figura 17 se muestra un diagrama esquemático de un cromatógrafo de gases. La muestra de un líquido volátil o de un gas se inyecta a través de un septum (o diafragma de silicona), en un inyector caliente, en cuyo interior se evapora rápidamente. El vapor es arrastrado a través de la columna por el gas portador y los analitos, después de ser separados llegan al detector cuya respuesta es registrada en un cromatograma. La columna debe estar lo suficientemente caliente para que los analitos alcancen una presión de vapor adecuada y eluyan en un tiempo razonable. El detector se mantiene a una temperatura más elevada que la columna, de forma que los analitos se encuentren en forma gaseosa [90].

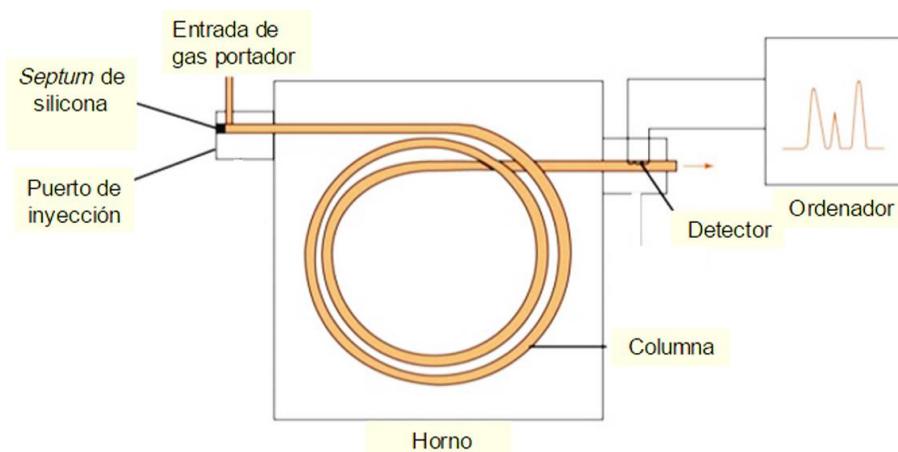


Figura 17. Diagrama esquemático de un cromatógrafo de gases [90].

Los instrumentos para cromatografía de gases constan de cuatro sistemas principales que permiten su funcionamiento [91]:

- Sistema del gas portador. La fase móvil en CG se refiere a un gas portador que debe ser químicamente inerte. El helio es el gas para fase móvil más común aunque argón, hidrógeno y nitrógeno también pueden ser empleados. Generalmente el sistema de gas portador contiene un tamiz molecular para evitar agua e impurezas.
- Sistema de inyección de muestra. Con el fin de tener una alta eficiencia de la columna, se requiere que la muestra sea de un tamaño adecuado que en caso de columnas capilares

habitualmente es 1  $\mu\text{L}$  en el caso de líquidos. La inyección lenta o muestras demasiado grandes causan dispersión de las bandas y una mala resolución. Las muestras líquidas se inyectan a través de un diafragma de goma de silicón, en una cámara caliente especial ubicada en la cabeza de la columna y que habitualmente se encuentra a  $50^{\circ}\text{C}$  por encima del punto de ebullición del componente menos volátil de la muestra. La inyección de muestras gaseosas es posible mediante la instrumentación de puertos adaptados a válvulas de muestreo de gases.

- Columna y horno de la columna. En cromatografía de gases se usan dos tipos generales de columnas, las empacadas y las capilares. En la actualidad éstas últimas son preferidas por ser más eficaces y rápidas. La temperatura de la columna es una variable importante que debe ser regulada para un trabajo preciso. Por consiguiente, la columna se suele alojar dentro de un horno con temperatura controlada. La temperatura óptima de la columna depende del punto de ebullición de la muestra y del grado de separación requerido.
- Sistemas de detección. Algunas de las características deseables de un detector en CG son las siguientes: sensibilidad adecuada, buena estabilidad y reproducibilidad, tiempo de respuesta corto, alta confiabilidad y manejo sencillo, respuesta selectiva para varios solutos, entre otras. Aunque actualmente existen infinidad de detectores en CG, únicamente se profundizará en el detector por conductividad térmica (TCD) y el detector de ionización de flama (FID) por ser de interés en el proyecto:
  - En un detector tipo FID, el efluente de la columna se dirige a una llama de hidrógeno y aire. La mayoría de los compuestos orgánicos producen iones y electrones cuando se pirolizan. Este detector es insensible a los gases no combustibles como  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{CO}$ , gases nobles y  $\text{NO}_x$ . La detección implica controlar la corriente producida al recolectar estos portadores de carga.
  - Un detector tipo TCD contiene una fuente que se calienta mediante electricidad y cuya temperatura a una potencia eléctrica constante depende de la conductividad térmica del gas circundante. El elemento calentado puede ser un hilo fino de platino, oro o tungsteno. La conductividad eléctrica del helio y del hidrógeno son de alrededor de 6 a 10 veces mayores que las de la mayoría de los compuestos orgánicos. Por lo tanto, incluso pequeñas cantidades de materia orgánica ocasionan una disminución relativamente grande de la conductividad térmica del efluente de la columna, lo cual da como resultado un aumento notorio en la temperatura del

detector. Las ventajas que ofrece este detector son su sencillez además de su respuesta general tanto a especies orgánicas como inorgánicas.

La preparación de la muestra es el proceso de transformación de una muestra en una forma adecuada para ser analizada. Este proceso puede incluir la extracción de un analito de una matriz compleja, la preconcentración de analitos muy diluidos, hasta obtener una concentración suficiente para ser medida, la eliminación o enmascaramiento de especies interferentes o la transformación del analito en una forma que pueda ser más fácilmente detectable [90].

Previamente se han mostrado los esfuerzos realizados en cuestión de análisis cualitativo y cuantitativo de las muestras de la reacción de reducción fotocatalítica de CO<sub>2</sub> sin embargo era necesario un análisis por cromatografía de gases de las fases líquidas y gaseosas de la reacción para una mejor comprensión del proceso de estudio. Así, derivado de la búsqueda bibliográfica se intentó implantar una técnica cromatográfica para la fase gaseosa capaz de detectar, separar y cuantificar CO<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub> y H<sub>2</sub> en un sistema Varian CP-3800 con una columna capilar Carboxen 1010-PLOT empleando un detector tipo TCD. Debido a las condiciones de operación y de infraestructura del laboratorio de cromatografía del CCIQS, no fue posible identificar exitosamente a todas las especies pues únicamente para el monóxido y dióxido de carbono se logró registrar su señal de forma satisfactoria. La detección de hidrógeno y metano era de sumo interés pero la imposibilidad de usar argón o N<sub>2</sub> como fase móvil, de acoplar detectores o de adquirir un metanizador, como ya ha sido probado en las investigaciones de Zhao [101], Seo [102], Collado [103], Lee [104], entre otros, constituyó la principal dificultad para el fin deseado.

En lo referente a las muestras de reacción en fase líquida, la técnica para la identificación y cuantificación de metanol y etanol fue desarrollada con uso del mismo cromatógrafo de gases Varian CP-3800 con el detector de ionización de flama. En este caso la técnica fue implementada con éxito y los detalles pueden encontrarse en la sección de anexos al final de este documento. Cabe mencionar que la inyección de las muestras fue en fase líquida pero la baja concentración de las muestras de reacción no permitió cuantificar en forma exitosa el contenido de ambos alcoholes durante el transcurso de la reacción. Aunado a esta dificultad, la inyección constante de agua en el cromatógrafo es perjudicial para el detector y también puede afectar el desempeño eficiente de la columna. La opción de realizar una extracción líquido-líquido de los productos presentes en el medio de reacción también fue explorada pero al ser mínimas las cantidades de compuestos orgánicos, el proceso no fue exitoso. Así, la alternativa para lograr una cuantificación satisfactoria

de ambos alcoholes fue el proceso conocido como extracción líquido-líquido “salting-out” o “salado” que consiste en la adición de una sal (NaCl habitualmente) para extraer o preconcentrar analitos en medio acuoso [105].

Generalmente, la adición de sal a un sistema líquido-líquido introduce fuerzas iónicas que inevitablemente afectan el equilibrio de fases, particularmente para líquidos parcialmente miscibles. El proceso de salado puede ser de amplia utilidad para aquellos sistemas como aquellos en los que existe un azeótropo y puede ser explicado por el hecho de que cuando los iones se encuentran solvatados, cierta parte de las moléculas de agua deja de estar disponible para el soluto que ya ha sido separado de la fase acuosa. Una de sus principales aplicaciones es la remoción de compuestos orgánicos del agua [106].

El procedimiento de preparación de análisis de muestras en fase líquida para análisis por cromatografía de gases se detalla a continuación:

- a) Separar partículas de catalizador de la fase líquida del sistema de reacción.
- b) Medir 25 mL del líquido y colocar en un matraz Erlenmeyer de 50 mL.
- c) Pesar 25 mg de NaCl, verter en el matraz y colocar un globo en la boca del matraz.
- d) Sonicar durante cinco minutos con calentamiento (Se observará disolución total de la sal y disminución de la temperatura en el matraz).
- e) Calentar a 60°C el matraz en una placa de calentamiento durante dos minutos.
- f) Separar el globo de la boca del matraz y sellar el contenido.
- g) Programar el método de análisis en el cromatógrafo y esperar a la indicación de inyección.
- h) Tomar una muestra de 1 mL del gas contenido en el globo e inyectar al cromatógrafo.
- i) Limpiar la jeringa con hexano al finalizar la inyección.
- j) Repetir el procedimiento de inyección hasta observar reproducibilidad.

Siguiendo el procedimiento anterior, fue posible detectar metanol y etanol como productos de reacción aunque en cantidades a nivel trazas. Resulta relevante hacer notar que la mejora de esta técnica cromatográfica es un paso primordial para maximizar la utilidad del proceso de reacción de reducción fotoquímica de CO<sub>2</sub> propuesto en el presente proyecto de investigación. Por otro lado, no fue posible identificar ácido fórmico ni formaldehído con la infraestructura con la que hasta el momento se cuenta en el CCIQS. La detección simultánea de dichos compuestos requiere por ejemplo, cromatógrafos de líquidos con detectores por índice de refracción acoplados con

detectores por conductividad eléctrica o UV generalmente empleando columnas de exclusión molecular; el detector de arreglo de diodos también es una alternativa para este propósito.

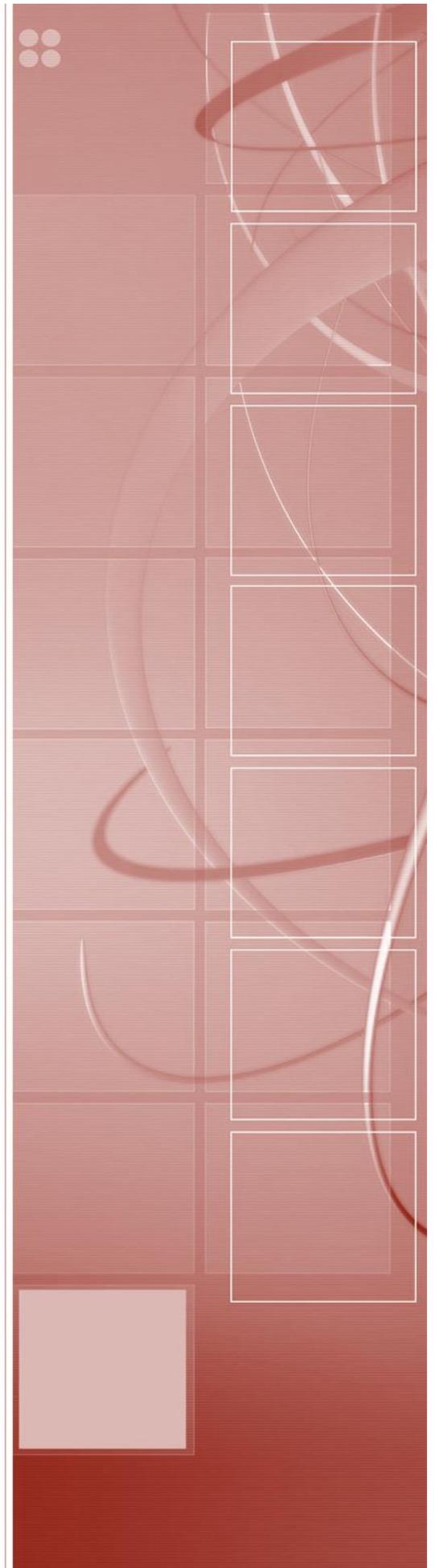
Es así como se finaliza con la presentación de los aspectos más destacados de la metodología empleada en el presente proyecto de investigación en lo concerniente a la preparación y caracterización de los recubrimientos de TiO<sub>2</sub> sobre un capilar de cuarzo así como su posterior aplicación en los procesos de degradación de una molécula contaminante además de la evidentemente atractiva reducción del CO<sub>2</sub> a compuestos orgánicos. A continuación se proporciona una recapitulación de los resultados más relevantes en la presente investigación.



# Capítulo 3

## Resultados y discusión

*“Reactores capilares para fotosíntesis artificial”*



## Capítulo 3. Resultados y discusión

En este apartado se presentan los resultados más significativos en términos de las propiedades físicas y químicas de los materiales preparados por el método sol-gel. Además, se proporciona información referente al desempeño fotocatalítico de los materiales en dos reacciones de estudio, una de ellas de oxidación y la segunda correspondiente a un proceso de reducción con énfasis especial en la importancia del reactor capilar. Por último, se revisan ciertos aspectos hidrodinámicos del sistema de reacción.

### 3.1. Caracterización estructural, morfológica y óptica de catalizadores

La caracterización de un catalizador consiste en una serie de análisis de la superficie catalítica a través de diversas técnicas y tiene como objetivo primordial extraer información sobre las características texturales y estructurales de un material que previamente ha sido sintetizado. Contar con información del catalizador es esencial para poder determinar el papel del material en un proceso fotocatalítico. A continuación se proporcionan los resultados que ilustran las características morfológicas, estructurales y ópticas de los recubrimientos de  $\text{TiO}_2$  preparadas mediante el método sol-gel.

#### 3.1.1. Microscopia electrónica de barrido (SEM)

Los recubrimientos de  $\text{TiO}_2$  preparados mediante el método sol-gel inicialmente se observaron a través del microscopio electrónico de barrido. La finalidad fue apreciar la morfología de los recubrimientos depositados sobre el sustrato de cuarzo para relacionar la influencia de las condiciones de síntesis sobre la homogeneidad del depósito resultante. Debido a que dentro del grupo de investigación los recubrimientos habían sido preparados sobre sustratos con un área no mayor a  $4 \text{ cm}^2$ , recubrir un área cinco veces mayor representó un reto considerable aunado a la dificultad debida a la superficie curva del capilar. Así, se probaron cinco distintas relaciones volumétricas de los precursores (isopropóxido de titanio, isopropanol y ácido nítrico): 1:5:0.5, correspondiente al menor grado de dilución; 1:50:1, con el mayor grado de dilución además de relaciones intermedias: 1:10:1, 1:15:1, 1:20:1 y 1:25:1. La observación mediante SEM se realizó con electrones secundarios y la energía suministrada se mantuvo dentro del intervalo de 5 a 20 kV y un  $\text{SS} \sim 50$  dependiendo de las condiciones que permitieran obtener la mejor calidad de las imágenes de la película analizada. De forma general la adhesión del recubrimiento al sustrato fue satisfactoria

pues en todos los casos se observó a la película de  $\text{TiO}_2$  recubriendo al cuarzo aunque con diferencias considerables en función del grado de dilución. La Figura 18 presenta una micrografía del corte transversal del capilar que permite identificar a la película que recubre al capilar.

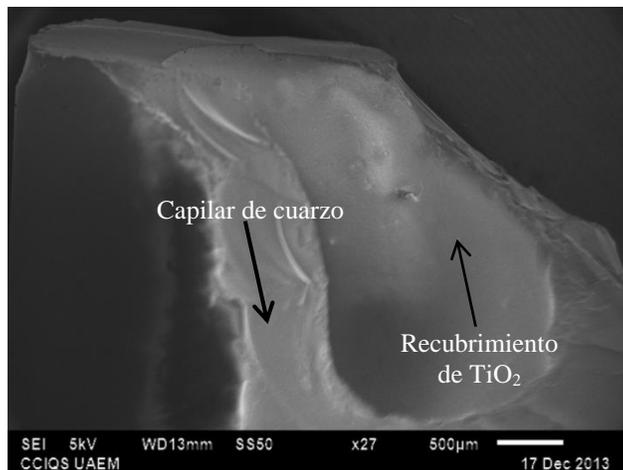


Figura 18. Micrografía del corte transversal en un capilar de cuarzo recubierto con una película de  $\text{TiO}_2$  preparada con la relación volumétrica (*i*-PrO:isopropanol: $\text{HNO}_3$ ) 1:15:1.

Por su parte, en la Figura 19 se presentan tres casos característicos de los recubrimientos. En primera instancia, en el recubrimiento preparado con la relación volumétrica 1:5:0.5 (Figura 19, A) fue notoria la presencia de aglomerados de  $\text{TiO}_2$  de hasta 100  $\mu\text{m}$  sobre el recubrimiento. Esto se puede atribuir a que alcóxido no se solubilizó completamente en el alcohol. También resalta el hecho de la ruptura del recubrimiento en diversas zonas impidiendo la formación de una película uniforme. No menos importante es el hecho de que con este grado de dilución el recubrimiento resultante se tornó opaco que, por la aplicación fotocatalítica pretendida es indeseable pues limita el paso de luz a través de la película. En contraste, el recubrimiento obtenido mediante la relación volumétrica 1:50:1 (Figura 19, C) permitió el crecimiento de una capa uniforme y libre de grumos o rupturas además de ser plenamente transparente aunque su desventaja radicó en que al ser tan delgada, el simple contacto con el haz del microscopio bastó para fracturarla. Con estos antecedentes, se procedió a preparar películas con relaciones de precursores intermedias y la Figura 19.B presenta las micrografías correspondientes a la película con relación 1:25:1 en donde se observan numerosas fracturas en el recubrimiento aunque se descarta la presencia de grumos sobre la superficie. Este caso es representativo del resto de películas preparadas con relaciones volumétricas intermedias. Con respecto a la opacidad del material, a medida que el grado de dilución aumentó, la película resultante fue más transparente.

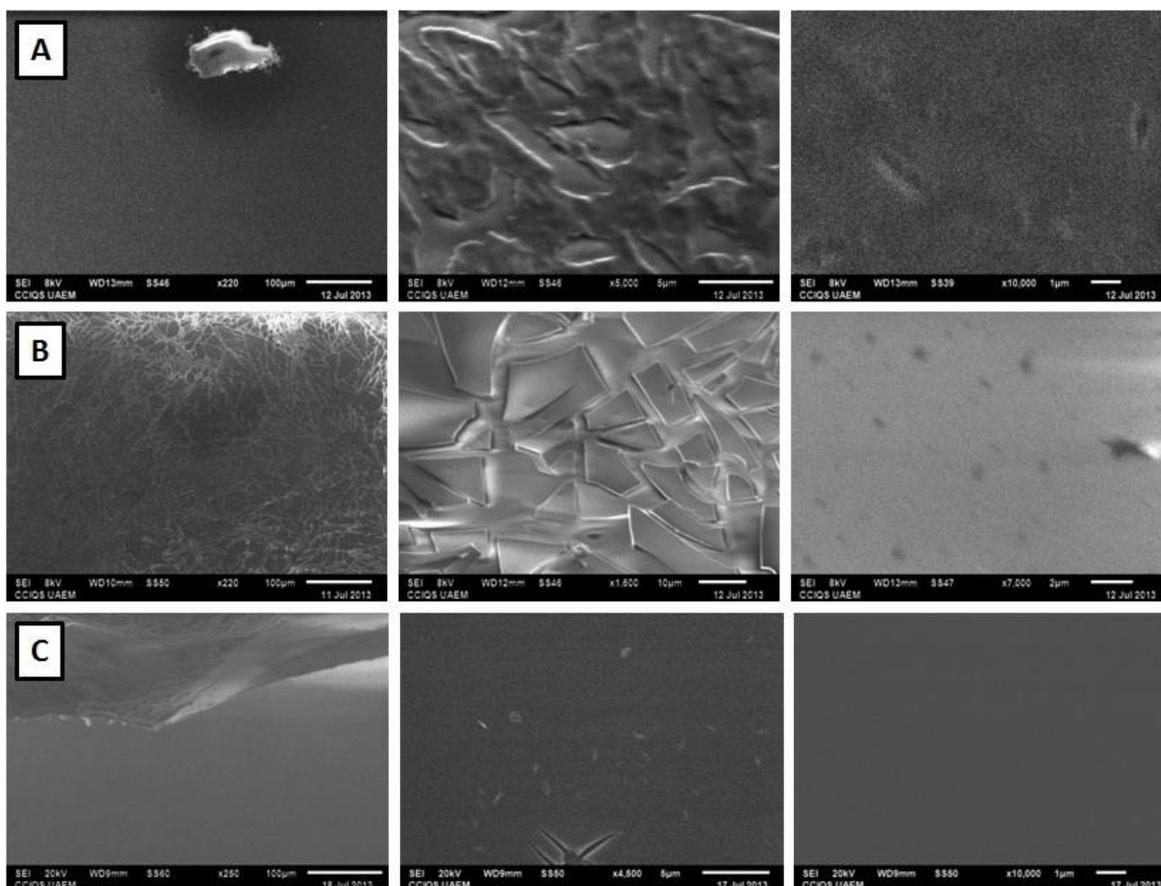


Figura 19. Micrografías obtenidas mediante SEM de los recubrimientos preparados a las relaciones volumétricas *i-PrO:isopropanol:HNO<sub>3</sub>*: A-1:5:0.5; B-1:25:1; C-1:50:1.

El proceso sol-gel para la preparación de recubrimientos fotocatalíticos está integrado por las etapas de hidrólisis, condensación, maduración y secado como ya se ha mencionado con anterioridad en la sección 1.2.2 del presente documento. El grado de transparencia de los recubrimientos puede ser explicado a partir de las diversas etapas que componen el proceso sol-gel. A menor grado de dilución (1:5:0.5), el alcóxido presente en la mezcla probablemente se encuentre en exceso con respecto al alcohol lo que favorecerá una rápida hidrólisis en la que posiblemente la totalidad de los grupos alcóxidos no sean hidrolizados quedando contenidos en el gel sin formar parte de la estructura cristalina resultando en películas de mayor espesor y con menor transparencia. En contraste, cuando los grupos OH se encuentran en mayor proporción que los grupos alcóxido (1:50:1) puede considerarse que la totalidad o la mayoría de éstos últimos son hidrolizados y participan en la condensación que posiblemente también sea completa favoreciendo la formación de una estructura cristalina de mayor regularidad que después del proceso de secado resultará en un material más homogéneo y transparente.

Al ser un proyecto orientado al área de catálisis e ingeniería de reactores, la preparación de recubrimientos fue un paso importante pero no el de mayor trascendencia por lo que una vez que el TiO<sub>2</sub> en forma de película fue depositado sobre el capilar, la variable determinante para elegir la relación volumétrica óptima fue la actividad fotocatalítica que mostró cada uno de los recubrimientos en la reacción de oxidación de ácido 2-DHB. Así, el análisis por SEM únicamente se limitó a la observación de la superficie correspondiente a la caracterización morfológica del material.

### 3.1.2. Espectroscopia Raman

La caracterización de los recubrimientos mediante espectroscopia Raman reveló la presencia de TiO<sub>2</sub> sobre la superficie de cuarzo, independientemente de la proporción volumétrica con la que fueron preparadas. De las tres fases cristalinas del TiO<sub>2</sub>, en los espectros obtenidos y que son presentados en la Figura 20, únicamente se identificaron los modos vibracionales Raman correspondientes a la fase anatasa a través de los picos en 144, 197, 397, 513 and 637 cm<sup>-1</sup> de acuerdo con lo reportado por Karthik *et. al.* [107]. Es de conocimiento general el hecho de que la fase anatasa es deseable en aplicaciones fotocatalíticas sin embargo la presencia de la fase rutilo se ha asociado a un incremento de la actividad fotocatalítica del TiO<sub>2</sub> en donde la función del rutilo es esencialmente hacer una separación más eficiente de los pares electrón-hueco [108] y reducir el ancho de banda del material para su aplicación en procesos irradiados con luz visible [109]. Castrejón [110] menciona que el potenciamiento de la actividad fotocatalítica de un material basado en TiO<sub>2</sub> con mezcla de fases anatasa y rutilo, dependerá de tres factores: 1) el ancho de banda menor del rutilo, que extiende el rango útil de fotoactividad hacia la región del visible; 2) la estabilización de la separación de cargas debido a la transferencia electrónica del rutilo a la anatasa y 3) la aparición de “puntos calientes” catalíticos en la interfase anatasa/rutilo provocados por la formación de una nanoestructura agregada de cristalitos de rutilo entretejidos con cristalitos de anatasa. Estas consideraciones son aceptadas para partículas catalíticas de TiO<sub>2</sub> y tal comportamiento podría o no extenderse a las películas de TiO<sub>2</sub>. El número de publicaciones en el área es considerablemente menor para el caso de películas y sin duda representa un área de oportunidad en trabajos futuro. Retomando la caracterización de las películas del presente proyecto, resulta evidente que la intensidad de las señales se ve disminuida cuando el grado de dilución de los precursores es mayor aunque en todos los casos se conserva la fase cristalina de interés. En el caso de la señal en 144 cm<sup>-1</sup>, se observa un ligero desplazamiento de la banda así como una disminución en su intensidad a medida que la dilución aumenta pero sin llegar a desaparecer por completo. Los

picos correspondientes a 197, 397 y 637  $\text{cm}^{-1}$  únicamente se aprecian claramente en los recubrimientos con relación volumétrica igual a 1:5:0.5 y, por el contrario, en el caso de los recubrimientos preparados con un mayor grado de dilución (1:20:1 y 1:50:1) inclusive la señal atribuida al cuarzo es apreciable ( $\sim 450 \text{ cm}^{-1}$ ) lo que es indicativo de ser películas sumamente delgadas que permiten la penetración de la energía del láser hasta el sustrato.

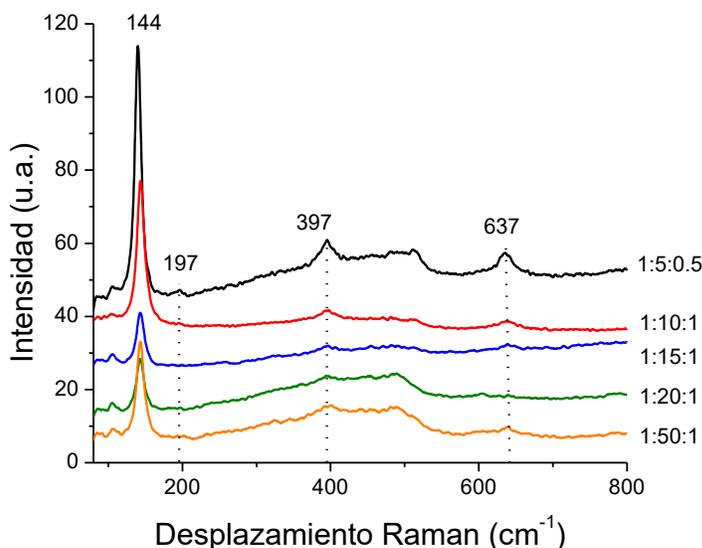


Figura 20. Espectro Raman de muestras de recubrimientos de  $\text{TiO}_2$  en función de la relación volumétrica de precursores *i*-PrO:isopropanol: $\text{HNO}_3$

En la literatura se han encontrado numerosos reportes concernientes a espectroscopia Raman de muestras de  $\text{TiO}_2$ ; sin embargo, un porcentaje mínimo de ellos está enfocado a la caracterización estructural de películas. Las investigaciones de Xu y colaboradores [111] reportan que en la vibración molecular de tensión del  $\text{TiO}_2$  normal al plano de la película, los modos Raman  $A_{1g}+B_1$  identificados en 397 y 513  $\text{cm}^{-1}$  son suprimidos debido a limitaciones dimensionales del plano de la película. Las limitaciones dimensionales bien podrían ser atribuidas al hecho de que la película catalítica sea de un espesor muy fino (5-6 Å) por lo que los modos activos referidos no son localizables. En nuestro caso de estudio, la considerable disminución en la intensidad o ausencia de los modos activos puede explicarse debido el crecimiento de películas de menor grosor a medida que la mezcla de precursores fue más diluida.

### 3.1.3. Caracterización óptica

La importancia de obtener parámetros ópticos del catalizador destinado a una aplicación fotocatalítica reside en el aspecto esencial de la interacción de la luz con el material catalítico que da lugar al proceso fotocatalítico. De esta forma, haciendo uso de los métodos de Tauc y Goodman descritos con anterioridad en la sección 2.1.2.3, se procedió a estimar los valores de energía de ancho de banda, índice de refracción y espesor de la película a través de un procedimiento simple con datos del espectro de transmitancia difusa de la película de TiO<sub>2</sub> preparada con una relación volumétrica de precursores igual a 1:15:1 presentado a continuación en la Figura 21:

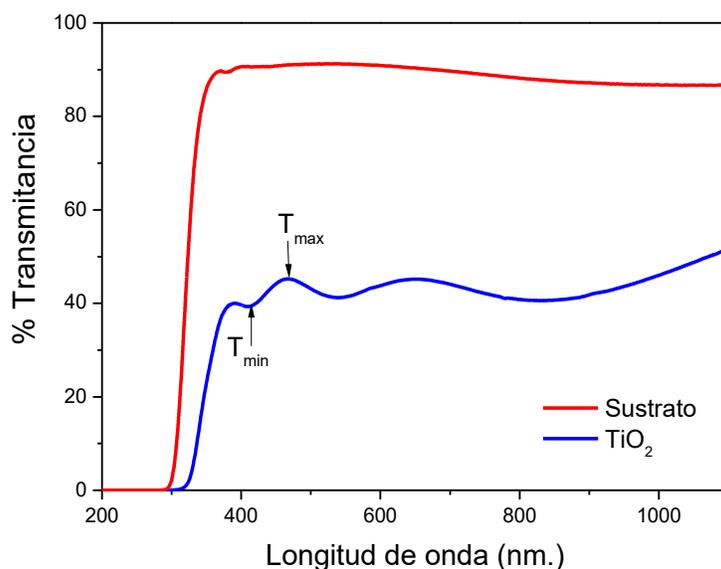


Figura 21. Espectros de transmitancia difusa de la película de TiO<sub>2</sub> preparada con relación volumétrica precursores (*i*-PrO:isopropanol:HNO<sub>3</sub>) 1:15:1 y del sustrato de cuarzo.

Las ecuaciones (6) y (8) fueron evaluadas para una película de TiO<sub>2</sub> preparada por el método sol-gel mediante una relación volumétrica de precursores igual a 1:15:1 y con dos ciclos de recubrimiento por ser la que mayor eficiencia fotocatalítica mostró en la reacción de degradación de ácido 2-DHB como más adelante se detallará. El índice de refracción de la película,  $n_{pelicula}$  se determinó igual a 1.5 mientras que el espesor de la película  $t$ , resultó de 560 nm. La información recabada de la revisión bibliográfica indica que un espesor por encima de los 500 nm excede considerablemente el intervalo habitual para películas catalíticas de TiO<sub>2</sub> como lo indican las publicaciones de Solís-Casados [83], donde el depósito se realizó por *spin-coating* resultando películas de 225±14 nm de espesor así como los recubrimientos de 100 nm preparadas por Mohamed [112] mediante un sistema de evaporación por haz de electrones. Si bien, el espesor de los recubrimientos obtenidos en

esta investigación es considerablemente mayor a los anteriores, no debe omitirse que el depósito de los precursores se realizó a través de *dip-coating*, que a diferencia de otras técnicas como el propio *spin-coating* o técnicas químicas, no permite tener pleno control de las condiciones del depósito. Este hecho aunado a las características de la superficie a recubrir (~20 cm<sup>2</sup> de área distribuidos sobre paredes curvas) son considerados como la causa del amplio espesor de la película. Por otra parte, dada la aplicación de la película a un sistema bajo operación continua en que los fluidos se encuentran en constante movimiento, resulta deseable el hecho de que la película sea resistente y se encuentre fuertemente adherida al sustrato. Si bien la película no es plenamente transparente, se prevee que alrededor del 50% de la luz en la región del espectro electromagnético de interés sea transmitida al interior del reactor.

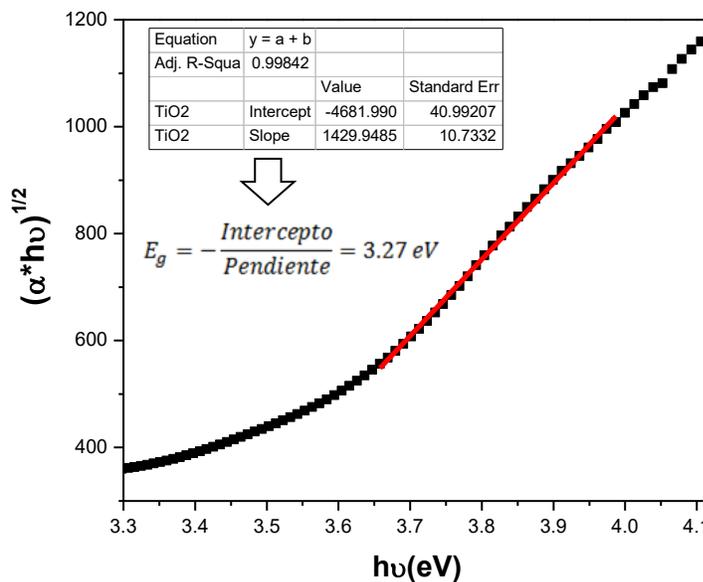


Figura 22. Gráfica tipo Tauc de la estimación del valor de ancho de banda de la película de TiO<sub>2</sub>. Relación volumétrica precursores 1:15:1.

La última propiedad óptica evaluada fue la energía del ancho de banda. Esta propiedad es de sumo interés pues está directamente relacionada con los requerimientos energéticos para que en el catalizador ocurra la formación de pares electrón-hueco. En este caso la evaluación es a través del método gráfico de Tauc como ya se ha descrito previamente en la sección 2.1.2. La Figura 22 presenta la gráfica de Tauc obtenida del espectro de transmitancia difusa de la película de TiO<sub>2</sub> presentado en la Figura 21 así como la evaluación de la regresión lineal para el ajuste de los puntos del borde de absorción de la película. La evaluación de la ecuación (9) determinó que el valor del ancho de banda de la película de TiO<sub>2</sub> preparada por el método sol-gel mediante una relación

volumétrica de precursores igual a 1:15:1 y con dos ciclos de recubrimiento fue de 3.27 eV. Este valor está en concordancia con el valor reportado para el TiO<sub>2</sub> en fase anatasa [2].

Una energía de ancho de banda de 3.2 eV justificó el uso de la lámpara de luz ultravioleta con emisión a 254 nm por ser la fuente que permitía el suministro de la energía requerida para la generación de pares electrón-hueco. Ciertamente este tipo de radiación en la actualidad únicamente puede obtenerse de lámparas pues sólo una fracción de la radiación suministrada por el sol la contiene; sin embargo, debe tenerse presente que el presente proyecto es el primer estudio exploratorio de un novedoso sistema de reacción y el dopaje de TiO<sub>2</sub> con metales o el empleo de otro tipo de fotocatalizadores pueden ser de utilidad para un acercamiento a la posibilidad real de emplear la luz solar como fuente de radiación en un proceso.

### 3.2. Actividad fotocatalítica de películas de TiO<sub>2</sub> en la degradación de ácido 2-DHB en un reactor capilar

Conocer el desempeño fotocatalítico de los recubrimientos de TiO<sub>2</sub> depositados sobre capilares de cuarzo fue esencial para determinar el efecto de las condiciones de síntesis sobre la actividad. En primera instancia se verificó mediante espectroscopia UV-vis la degradación de ácido 2-DHB asistida por luz UV y catalizada por TiO<sub>2</sub> en películas. Para fines ilustrativos, la Figura 23 (A) presenta una imagen del sistema de reacción en operación: se observa el patrón de Taylor constituido a través de una sucesión de segmentos de líquido y gas al interior del capilar. De igual forma se aprecia la opacidad resultante de la película que como ya se ha mencionado, dependió del grado de dilución del *sol* precursor. La fuente de luz empleada en los experimentos consistió en una lámpara de luz UV paralela al capilar pero debido a lo potencialmente dañina a ojos y piel que puede resultar la exposición prolongada, la imagen se captó sin ella. Los detalles del montaje del sistema pueden consultarse en la sección de metodología de este documento.

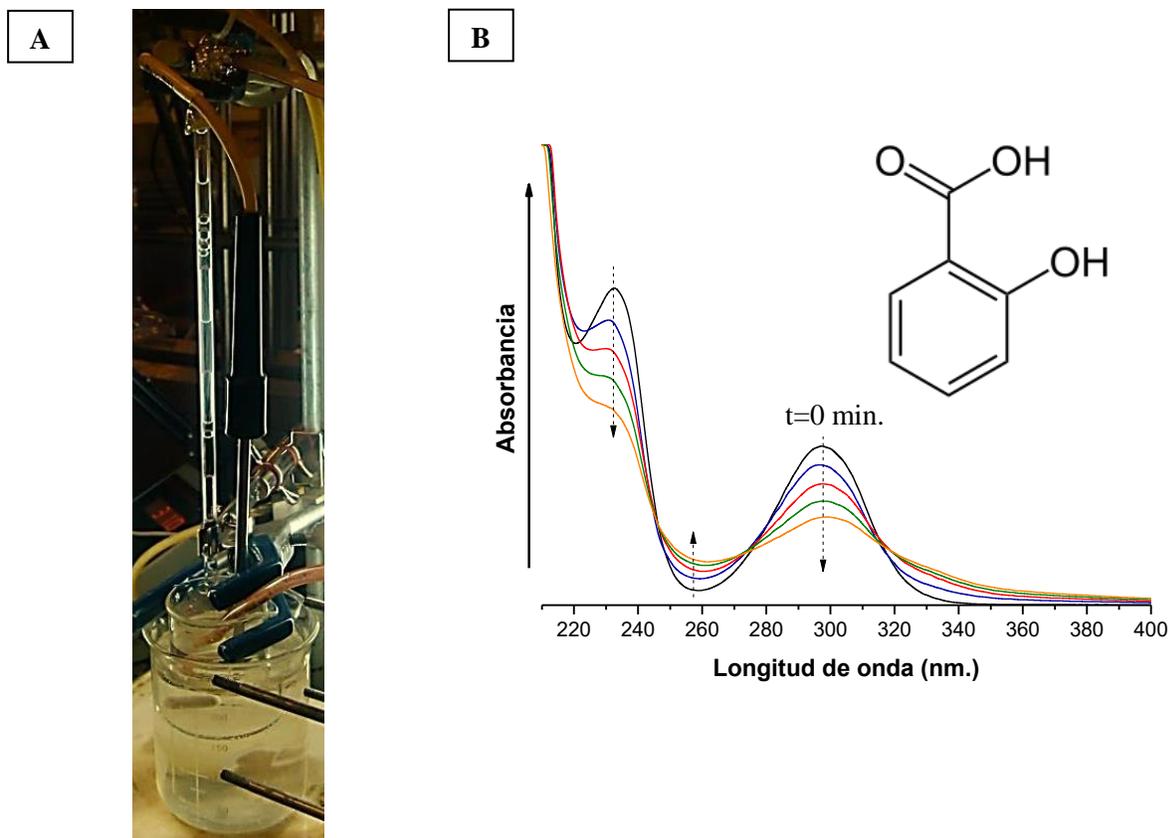


Figura 23. A) Sistema de reacción de degradación de ácido 2-DHB en operación y B) Espectro UV-Vis típico de degradación de la molécula de estudio.

En la misma Figura 23 (B) se proporciona un espectro típico del seguimiento de la degradación de la molécula de estudio, es notoria la disminución de la banda de absorción localizada a 299 nm a medida que la reacción avanza. Otro hecho a resaltar es el desplazamiento de esta misma banda de absorción hacia menores longitudes de onda atribuidas a la formación de los intermediarios de reacción. De esta forma, la presentación de los resultados comparativos de actividad fotocatalítica de los recubrimientos de TiO<sub>2</sub> se hará a través de las velocidades iniciales de reacción estimadas a partir de los datos de concentraciones en el punto inicial y cuando la molécula se ha degradado un 10% pues en este punto la rapidez de la reacción no se ve afectada por la aparición de los productos.

### 3.2.1. Efecto de la relación volumétrica de precursores

Como previamente se indicó, la primera variable de estudio de la síntesis de los recubrimientos catalíticos fue la relación volumétrica de precursores (i-Pro: isopropanol:HNO<sub>3</sub>). Se evaluaron cinco diferentes recubrimientos depositados sobre el capilar de cuarzo preparados con la relación

volumétrica de precursores 1:5:0.5, 1:10:1, 1:15:1, 1:20:1 y 1:50:1. En cada una de las síntesis se duplicó el ciclo de impregnación. La evaluación fotocatalítica se condujo bajo el régimen hidrodinámico de Taylor en el cual los segmentos de gas y líquido se mantuvieron con una longitud de  $4 \pm 0.5$  cm. Las condiciones experimentales fueron las mismas para todas las evaluaciones y los resultados presentados en la Figura 24 así como en la Tabla 4 se obtuvieron observando en todo momento reproducibilidad entre experimentos (diferencia  $\leq 2\%$ ).

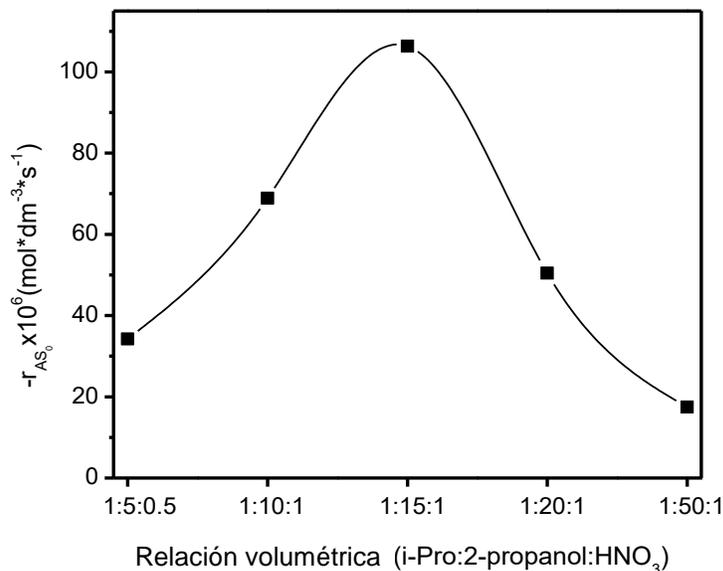


Figura 24. Rapidez de reacción inicial de la degradación de ácido 2-DHB en función de la relación volumétrica de precursores.

El proceso de oxidación de la molécula de ácido 2-DHB ocurre a través de dos rutas distintas. En una de ellas la oxidación es directa y ocurre por medio de la adsorción de la molécula orgánica en el hueco generado en el catalizador en donde a través de ataque de radicales  $\bullet\text{OH}$ , la molécula se va degradando a compuestos intermedios más simples hasta llegar a  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$ . En contraste, en la oxidación indirecta la degradación de la molécula es a través del ataque de los radicales  $\bullet\text{OH}$  en solución presentes.

Con respecto a la oxidación directa, resulta evidente que las características de la superficie de los recubrimientos inciden de forma determinante y que además dependen totalmente del proceso de síntesis como ya ha sido evidenciado en la sección previa. Así, el comportamiento observado en la Figura 24 en donde la película preparada con la relación 1:15:1 exhibe una rapidez de reacción superior al resto indica que el proceso se ve beneficiado cuando existe un equilibrio entre la

homogeneidad de la película y la opacidad de la misma. Retomando las características de la morfología de la película, la preparación con la relación 1:15:1 permitió obtener un recubrimiento en la cual aún se evidencian fracturas aunque sin la presencia de grumos de TiO<sub>2</sub>. La aparición de fracturas no resultó del todo indeseable, pues probablemente las zonas libres de recubrimiento permiten incrementar la cantidad de luz que es transmitida hacia el interior del reactor. El punto correspondiente a la relación 1:15:1 ofreció el mejor desempeño fotocatalítico y a ambos lados del mismo la actividad se vio disminuida. En las preparaciones con mayor grado de dilución la actividad pudo verse limitada por la baja cantidad de especies de Titanio que conformaron la película, tal como había sido evidenciado por espectroscopia Raman en donde ciertos modos vibracionales desaparecen a medida que el *sol* precursor se fue diluyendo. En contraste, en el caso de los recubrimientos preparados con un *sol* más concentrado, la limitante para un desempeño fotocatalítico superior fue sin duda la opacidad de la película resultante que limitó el paso de la luz al interior del reactor.

El análisis del grado de mineralización obtenido con cada uno de los recubrimientos también fue objeto de estudio y los resultados se exhiben en la Tabla 4. El porcentaje de mineralización resulta de la diferencia del carbono orgánico total inicial y tras 120 minutos de reacción presente en la muestra analizada. De forma similar a la tendencia en la rapidez de reacción inicial, con la película preparada con proporción volumétrica de 1:15:1 se obtuvo el mayor porcentaje de mineralización (12%). En contraste con la rapidez de reacción, aquí las diferencias en el porcentaje de mineralización con distintas películas no fueron tan marcadas pues sólo existe un 8% de diferencia entre el mayor y el menor porcentaje de degradación tras 120 minutos de irradiación.

Tabla 4. Degradación y mineralización de ácido 2-dihidroxibenzoico. Influencia del grado de dilución del *sol* precursor.

<b>Proporción Volumétrica</b>	<b><math>-r_{ASO} \times 10^6</math> (<math>mol \cdot dm^{-3} \cdot s^{-1}</math>)</b>	<b>% Mineralización (<math>t=120 \text{ min.}</math>)</b>
1:5:0.5	34.20	4.12
1:10:1	68.90	8.69
1:15:1	106.32	12.05
1:20:1	50.45	6.28
1:50:1	17.45	3.76

La baja mineralización de la molécula se atribuyó a la persistencia de los intermediarios de reacción en el sistema como se corroboró por HPLC y que más adelante se discutirá. Cabe mencionar que la completa mineralización de la molécula de estudio va más allá del objetivo de esta investigación y sin embargo, una aplicación emergente del reactor capilar propuesto radica en la posibilidad de efectuar oxidaciones en las que se desee moderar la selectividad sin llegar a la mineralización total. En este contexto el ácido 2-DHB ha sido empleado como agente de sacrificio en la cuantificación de radicales hidroxilo producidos por la oxidación parcial de ésta molécula en solución acuosa [113] constituyendo una aplicación en la que es de utilidad únicamente la oxidación parcial. Por último, se realizaron experimentos control para asegurar que la degradación era únicamente debida al proceso fotocatalítico, así, mediante fotólisis se observó una disminución en la concentración del ácido 2-DHB del 5% mientras que por adsorción la disminución fue únicamente del 1% tras 120 minutos. Para efectos comparativos el mismo proceso de degradación fue llevado a cabo en un reactor de tanque agitado encontrándose que la eficiencia del proceso es superior en 3.7 veces cuando un reactor capilar es utilizado.

### 3.2.2. Efecto del número de ciclos de recubrimiento

Una vez que se determinó que la relación volumétrica de precursores óptima para asegurar actividad del fotocatalizador era aquella igual a 1:15:1, el siguiente paso fue determinar el efecto del número de ciclos de recubrimiento (impregnación con su respectiva calcinación) sobre el proceso de degradación en estudio. Así, se consideró el caso en que un capilar recibió uno, dos y tres ciclos de recubrimiento hallándose diferencias notorias en la rapidez de reacción inicial obtenida en cada caso, mismas que son presentadas en la Figura 25.

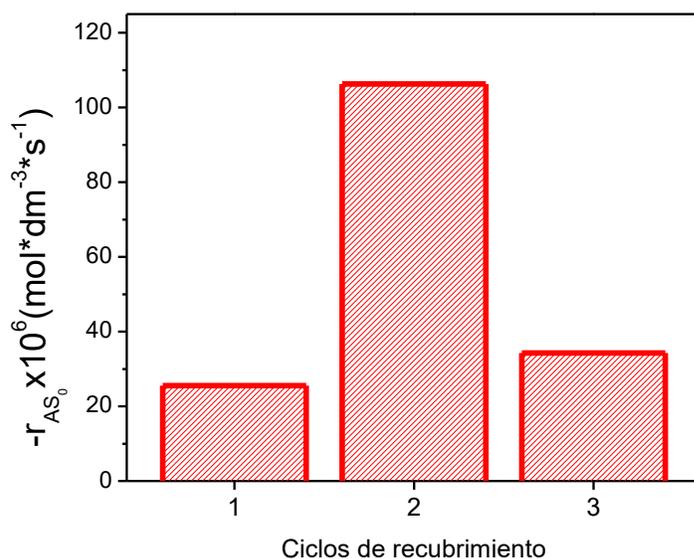


Figura 25. Efecto del número de ciclos de recubrimiento sobre la rapidez de reacción inicial de la degradación del ácido 2-DHB. Relación volumétrica de precursores 1:15:1.

De la Figura 25 es claro que nuevamente existe un valor óptimo en el cual se maximiza la rapidez de reacción inicial y en este caso se consigue al usar el capilar con dos ciclos de impregnación. Cuando el capilar recibe únicamente un ciclo de impregnación, la superficie no es uniforme a lo largo del capilar y es notoria la presencia de zonas en las que el recubrimiento es muy delgado o no existe pues es imperceptible. En contraste, para el caso en que el capilar ha recibido tres ciclos de impregnación, la carga de  $\text{TiO}_2$  es considerable y se esperaría que la cantidad de sitios activos se incrementara; sin embargo, la opacidad del material bloquea el paso de la luz hacia el interior del reactor inutilizando la totalidad de la superficie rica en especies de titanio. Por tanto, dar al capilar dos ciclos de recubrimiento con relación volumétrica de precursores 1:15:1 emergió como la opción que aseguró el crecimiento de películas homogéneas, fuertemente adheridas al sustrato y que exhibieron actividad fotocatalítica para reacciones de oxidación.

### 3.2.3. Estudio hidrodinámico

La alternativa de emplear un reactor capilar en procesos multifásicos de reacción está sustentada por las ventajas que ofrece reducir la longitud de contacto entre las tres fases presentes en el sistema que finalmente resulta en una mejora en la transferencia de masa [114]. Va más allá del objetivo de esta investigación determinar el efecto de la película catalítica sobre cada uno de los patrones; sin

embargo, se descarta que el efecto de las condiciones de síntesis afecte de manera sustancial la formación de patrones en el capilar debido al tamaño micrométrico de las películas. Así, un paso indispensable es delimitar la ventana de operación para cada uno de los regímenes de flujo que pueden formarse al interior de los capilares. Para el sistema conformado por ácido 2-DHB y oxígeno, la regulación de los caudales de la fase líquida y gas fue el punto de partida para conseguir la formación de los patrones de flujo de tipo Taylor, burbuja y anular. La medición del caudal de ambos fluidos para diversos puntos del mismo patrón de flujo y su conversión a velocidades superficiales permitieron establecer un mapa de regímenes hidrodinámicos para un capilar de 3 mm de diámetro interno operando a una temperatura del líquido de 35°C. El mapa resultante así como capturas de los regímenes de flujo de tipo Taylor, burbuja y anular se ilustran en la Figura 26.

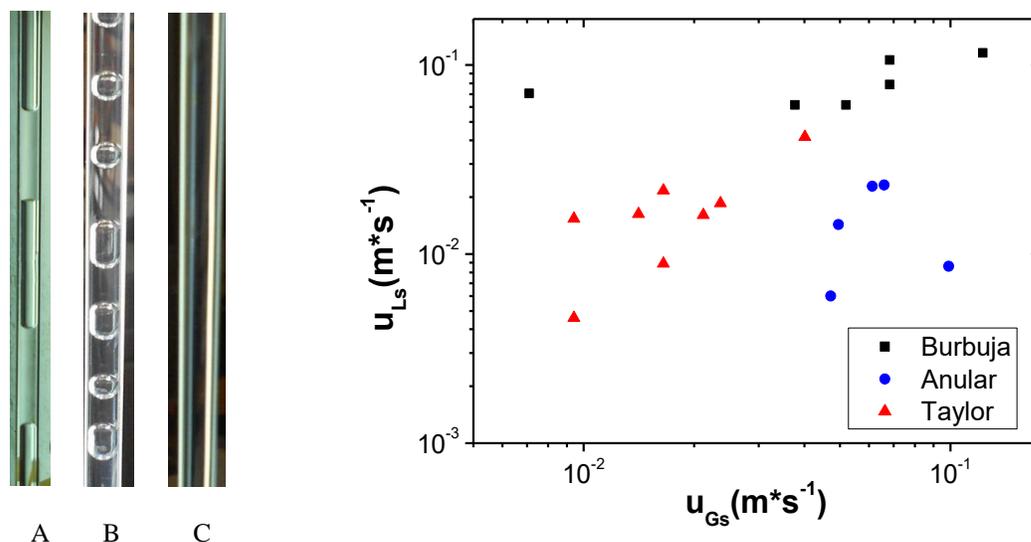


Figura 26. Patrones de flujo obtenidos al interior del reactor capilar. A) Flujo de Taylor, B) Flujo tipo burbuja, C) Flujo tipo anular. Mapeo de regímenes de flujo al interior del capilar para el sistema ácido 2-DHB-O<sub>2</sub> en función de las velocidades superficiales de los fluidos (T=35°C).

Como inicialmente se mencionó, el régimen de Taylor es de particular interés en esta investigación y su ventana de operación se encuentra delimitada por  $1 \times 10^{-2} < u_{Gs} < 7 \times 10^{-2}$  y  $4 \times 10^{-2} < u_{Ls} < 5 \times 10^{-1}$  en donde las velocidades superficiales están dadas en  $m \cdot s^{-1}$ .

3.2.4. Efecto de la concentración de oxígeno en la degradación de ácido 2-DHB

En una reacción fotocatalítica de oxidación, el oxígeno funge como receptor de electrones generados en conjunto con huecos en la superficie del catalizador. La importancia del oxígeno para un proceso de oxidación radica en la posibilidad de retardar la recombinación de pares electrón-hueco favoreciendo el incremento de la actividad fotocatalítica. En el presente proyecto de investigación se estudió el efecto de la concentración de oxígeno en el sistema de reacción. A continuación, la Tabla 5 presenta los resultados de degradación y mineralización del ácido 2-DHB obtenidos con distintas concentraciones de oxígeno tras 120 minutos de reacción.

Tabla 5. Efecto del régimen hidrodinámico y concentración de  $O_2$  disuelto en la degradación y mineralización del ácido 2-DHB. Tiempo de reacción: 120 minutos.

<i>Experimento</i>	<i>% Remoción</i>	<i>% Mineralización</i>	<i><math>O_2</math> disuelto (<math>mg L^{-1}</math>)</i>
Adsorción	1	—	—
Fotólisis	3.6	—	—
Luz UV+ $O_2$	5.5	—	—
Flujo tipo burbuja (con $O_2$ )	3.7	1.2	5.73
Flujo tipo Taylor (3.5 cm, $O_2$ )	19.2	12	7.97
Flujo tipo Taylor(3.5 cm, aire)	6.7	1.2	5.15

El proceso fotocatalítico de oxidación se ve favorecido cuando se efectúa bajo el régimen hidrodinámico de Taylor además de que el mayor porcentaje de degradación y mineralización del ácido 2-DHB se alcanzó cuando se empleó  $O_2$  como fase gaseosa. Este hecho es congruente con la literatura pues como ya se ha mencionado en la sección introductoria de este documento, la película delgada del líquido formada en las paredes del capilar y que es característica del patrón de Taylor ofrece una resistencia mínima a la transferencia de masa. El hecho de usar oxígeno y observar una mayor oxidación de la molécula es indicativo de que el oxígeno participa activamente en el proceso pues en el caso del aire, únicamente alrededor de la quinta parte de la fase gaseosa es útil para retardar la recombinación que se ve reflejada en una menor degradación del compuesto orgánico. De los resultados presentados en la Tabla 5, también puede afirmarse que la sinergia conformada por el catalizador, la luz UV y el oxígeno es esencial para favorecer el proceso de oxidación pues mediante los experimentos control de adsorción y fotólisis la degradación alcanzada tras 120 minutos es prácticamente despreciable.

### 3.2.5. Estudio de la selectividad en función del catalizador empleado

Un aspecto relevante del empleo de reactores capilares con determinado patrón de flujo es la modificación de la selectividad de un proceso. Se ha reportado que en el proceso de degradación de ácido 2-DHB a través de un proceso de oxidación avanzada se generan como subproductos de reacción a los ácidos 2,3 y 2,5-dihidroxibenzoico en mayor proporción y al catecol en menor proporción [40, 113]. Se ha propuesto que la aparición de intermediarios de reacción ocurre en forma paralela por lo que para la cuantificación de los mismos fue necesario el empleo de cromatografía de líquidos de alta resolución. Los detalles de la técnica cromatográfica empleada se pueden consultar en la sección de anexos de este documento. A continuación, la Figura 27 presenta un cromatograma típico de la evolución de los subproductos de reacción detectados en la presente investigación: ácido 2,3 dihidroxibenzoico y ácido 2,5-dihidroxibenzoico. El catecol no fue detectado en ninguno de los análisis.

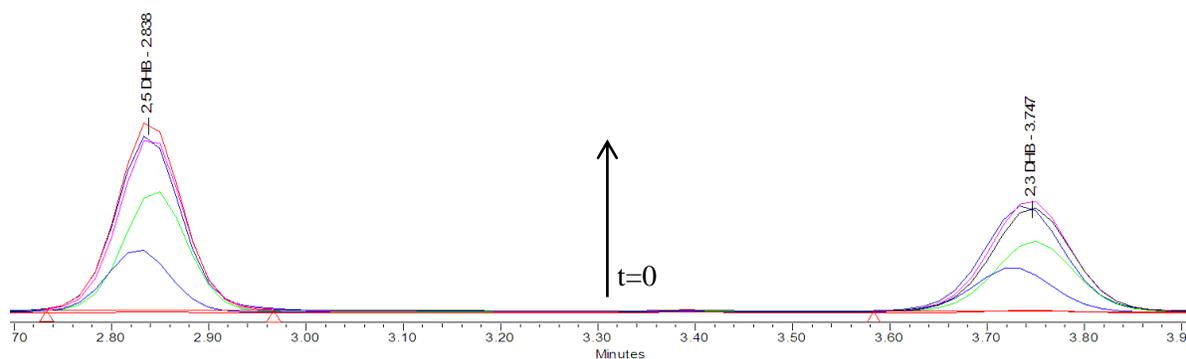


Figura 27. Evolución de los ácidos 2,3 y 2,5 dihidroxibenzoicos a través del tiempo en la reacción de degradación de ácido 2-DHB.

Se realizaron experimentos de degradación de ácido 2-DHB empleando  $\text{TiO}_2$  en dos presentaciones distintas: película catalítica y suspensión ( $C_{\text{TiO}_2}=0.5 \text{ g L}^{-1}$ ). La finalidad fue este conjunto de experimentos fue determinar si existían diferencias en el mecanismo de reacción al emplear el mismo catalizador pero suministrado al sistema de forma distinta. Como era previsible de acuerdo con la revisión bibliográfica, la selectividad hacia un producto determinado se vio modificada según el tipo de catalizador empleado y los resultados se resumen en la Figura 28.

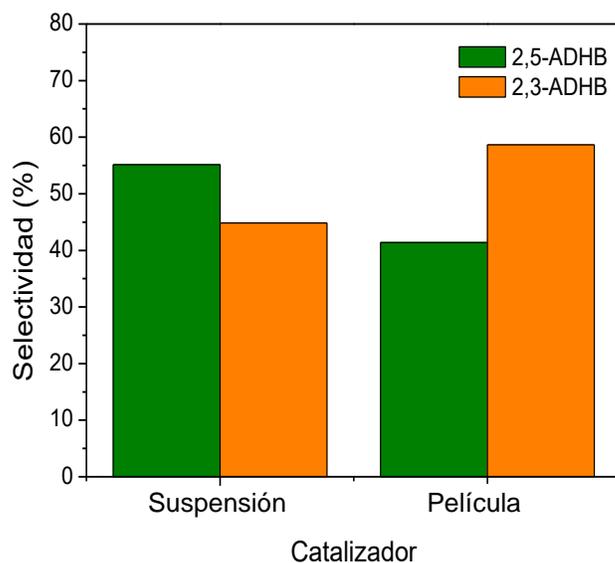


Figura 28. Selectividad hacia los subproductos de reacción en función de la presentación de TiO<sub>2</sub> empleado.

No debe omitirse que únicamente fueron detectados y cuantificados los ácidos carboxílicos derivados del ácido 2-DHB. Resulta destacable la selectividad orientada hacia productos opuestos empleando catalizadores diferentes lo que sugiere que el mecanismo de reacción sigue una ruta distinta y esto es totalmente justificable pues la eficiencia de un catalizador se encuentra fuertemente influenciada por el ambiente hidrodinámico que le rodea. Así, el catalizador al encontrarse en suspensión ofrece un área superficial mucho más extensa que en una película además de que cada uno de los *slugs* actúa como un reactor independiente en donde la reacción de degradación tiene lugar. En el caso opuesto, cuando la reacción es catalizada por una película, la reacción de estudio puede llevarse a cabo de dos formas: directamente en la superficie de la película y en los *slugs* a través de la oxidación con especies reactivas presentes en el medio como radicales hidroxilo, intermediarios inestables, etc. En el presente estudio no se tenía preferencia por alguno de las especies intermediarias al tratarse de un estudio exploratorio; sin embargo, marca la pauta para el empleo en proyectos futuros de reactores capilares con diversos materiales catalíticos para lograr un control de la selectividad sobre un producto determinado. Retomando el aspecto del bajo porcentaje de mineralización alcanzado con las condiciones óptimas de síntesis de los recubrimientos, el análisis por HPLC permitió tener conocimiento de que las especies intermediarias son sumamente estables por lo que una vez formadas, el proceso fotocatalítico no las degrada eficientemente y únicamente el ácido 2-DHB se transforma a sus ácidos carboxílicos derivados sin alcanzar la mineralización total. La alta estabilidad de las especies intermediarias de

reacción es precisamente una de las características que ha hecho de la oxidación del ácido 2-DHB un método ampliamente aceptado de cuantificación de radicales hidroxilo producidos en determinados procesos debido a que, aunque el radical hidroxilo es altamente reactivo y su tiempo de vida es sumamente corto, una medición indirecta de su producción es a través de los intermediarios de reacción químicamente estables. Este proceso ha sido empleado, por ejemplo, en la cuantificación de radicales hidroxilo producidos *in vivo* en sistemas biológicos [115], en un proceso Fenton [116] o actuando como marcador *in vivo* del estrés oxidativo en sistemas biológicos [117]. Entre los intermediarios de reacción mencionados en los procesos anteriores se encuentran diversos ácidos dihidroxibenzoicos y catecol, que concuerdan con los identificados en el presente proyecto de investigación.

El estudio de la desactivación del catalizador en forma de película indicó que después de tres experimentos de degradación de ácido-2DHB la pérdida de actividad fue menor a un 10% lo que representa una ventaja importante frente al experimento catalizado por  $\text{TiO}_2$  en polvo, que es difícilmente recuperable en su totalidad. Después de tres experimentos el recubrimiento de  $\text{TiO}_2$  originalmente de color blanco, se tornó ligeramente café y posiblemente sea debido a la adsorción de determinadas moléculas presentes en la oxidación fotocatalítica. Un estudio con mayor profundidad de las especies que “envenenan” el catalizador va más allá de los objetivos de esta investigación.

De esta forma se concluye la discusión de resultados correspondiente a la aplicación del reactor capilar recubierto con  $\text{TiO}_2$  a un proceso de oxidación de una molécula orgánica. Se concluye que los recubrimientos evaluados muestran una relación óptima de precursores así como de número de ciclos de impregnación óptimo. Además, los recubrimientos son químicamente estables pues aún después de tres ciclos de operación en modo continuo únicamente se observaron ligeros desprendimientos de la película. El siguiente objetivo fue extender la aplicación del foto-reactor capilar pero en este caso a un proceso de reducción química.

### 3.3. Fotosíntesis de compuestos orgánicos a partir del proceso de reducción de $\text{CO}_2$ con $\text{H}_2\text{O}$ en un reactor capilar

La segunda etapa de experimentación con el reactor capilar estuvo orientada a llevar a cabo la reacción de reducción de  $\text{CO}_2$  con  $\text{H}_2\text{O}$  catalizada por  $\text{TiO}_2$  e irradiada con luz UV. El sistema de reacción básicamente es el mismo que el empleado en el proceso de oxidación y únicamente fue

adaptado para permanecer libre de fugas de la fase gas durante el curso de la reacción. La longitud del capilar se extendió a 40 cm buscando extender el área de reacción bajo régimen hidrodinámico de Taylor y así, hacer más eficiente el proceso. La Figura 29 (A) presenta una perspectiva general del sistema de reacción. Aunque inicialmente los experimentos se efectuaron con los recubrimientos de  $\text{TiO}_2$  depositados sobre el capilar de cuarzo, en este caso se encontró que la reacción se ve favorecida cuando el catalizador se encuentra como polvo de  $\text{TiO}_2$  formando una suspensión. En la misma Figura 29 se ilustra el patrón de Taylor formado al interior del capilar con las dos modalidades de catalizador empleado.

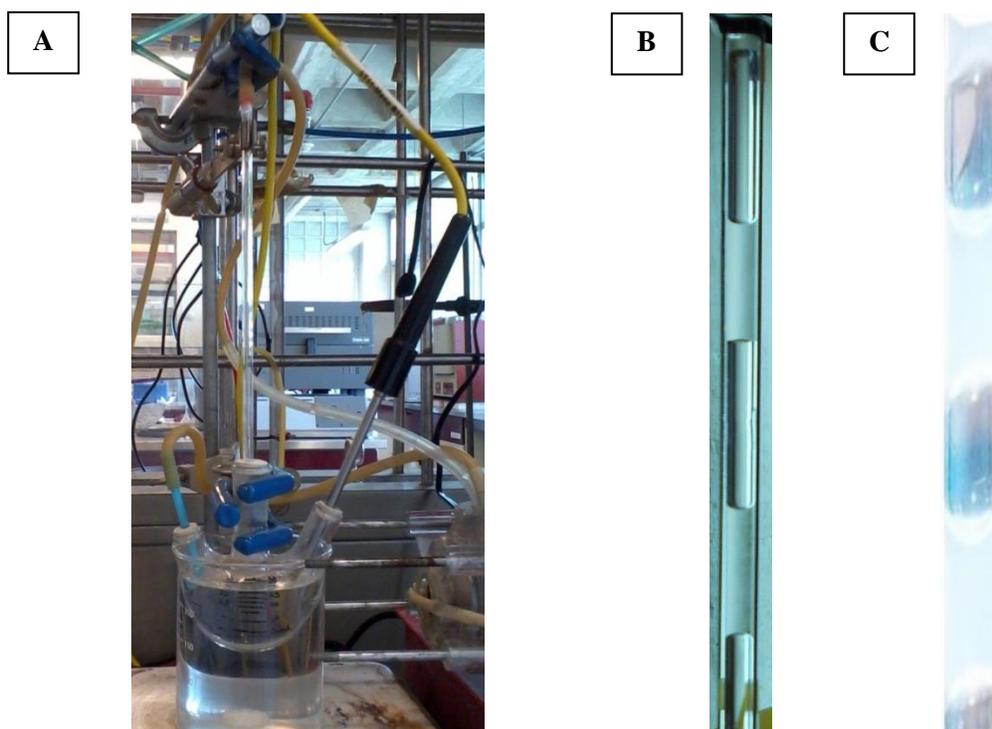


Figura 29. A) Sistema de reacción para fotosíntesis artificial; B) Patrón de Taylor con  $\text{TiO}_2$  depositado ( $u_{G_s}=1 \times 10^{-2} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ ;  $u_{L_s}=4 \times 10^{-2} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ ); C) Patrón de Taylor con una suspensión de  $\text{TiO}_2$  ( $u_{G_s}=9 \times 10^{-3} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ ;  $u_{L_s}=4 \times 10^{-2} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ ).

Es importante resaltar que la reacción de reducción de  $\text{CO}_2$  es un proceso poco selectivo e inicialmente no se contó con plena certeza de qué producto(s) de reacción estaban siendo obtenidos. No debe omitirse que fueron de interés los productos obtenidos tanto en la fase líquida como en la fase gas del sistema multifásico. El estudio de la fase líquida recibió prioridad y una primera aproximación para conocer si la transformación de  $\text{CO}_2$  a especies orgánicas se estaba llevando a cabo fue medir el incremento de carbono orgánico total. Esta variable de respuesta es inusual en la literatura, sin embargo en esta investigación se propone como una alternativa de análisis

cuantitativo a instrumentación más compleja y costosa (RMN, cromatografía) y que además requiere de horas de trabajo en la implementación de técnicas analíticas. Así, en la discusión de resultados que se presentará en las siguientes secciones, una parte considerable de ellos se muestran en función del carbono orgánico total.

Usar agua pura como reactivo del proceso fue sin duda uno de los principales atractivos del proyecto por ser un reactivo de amplia disponibilidad y accesibilidad además de su nula toxicidad; sin embargo, la molécula de CO<sub>2</sub> es termodinámicamente estable y el rompimiento de sus enlaces para su posterior transformación a compuestos orgánicos no es un proceso sencillo. La primera serie de experimentos se llevó a cabo usando agua pura como agente reductor pero la cantidad de carbono orgánico obtenida fue apenas cuantificable. De la revisión bibliográfica se encontró un sinnúmero de agentes reductores alternativos al agua y entre ellos resalta por su amplia disponibilidad el hidróxido de sodio. Se han reportado buenos resultados para la transformación de CO<sub>2</sub> a compuestos orgánicos cuando en agente reductor es el hidróxido de sodio [118, 119] y en la presente investigación se empleó como alternativa para hacer más eficiente el proceso. Enseguida se proporciona una breve discusión acerca de la importancia del agente reductor empleado en el proceso de fotosíntesis artificial.

### 3.3.1. Efecto del agente reductor

Se considera como un agente reductor a aquella especie química que es capaz de reducir a otra en un proceso determinado. La razón de sustituir al H<sub>2</sub>O con una solución de NaOH radica esencialmente dos aspectos: 1) Un medio de reacción con pH básico favorece la disolución del CO<sub>2</sub> y 2) un exceso de radicales OH es benéfico para el proceso fotocatalítico. Aunque existen infinidad de posibilidades de selección de un agente reductor alternativo al H<sub>2</sub>O, en la presente investigación se prefirió únicamente alterar el equilibrio ácido-base del sistema para favorecer la transformación a compuestos orgánicos y la adición de agentes de sacrificio de tipo orgánico no se contempló por ser un primer estudio exploratorio de la reacción.

Se realizaron experimentos de reducción fotocatalítica de CO<sub>2</sub> catalizados por TiO<sub>2</sub> (suspensión, C<sub>cat</sub>=0.5 g\*L<sup>-1</sup>) en el reactor capilar usando dos agentes reductores: H<sub>2</sub>O y una solución acuosa de NaOH 0.5 M. En esta etapa del proyecto se carecía de técnicas propiamente adecuadas para cuantificar los productos de reacción generados por lo que se recurrió al análisis de las muestras de reacción por espectroscopia UV-vis así como a la medición de carbono orgánico total presente en la

reacción. A continuación se presenta el espectro correspondiente en donde se observó la aparición de una banda de absorción intensa en 280 nm cuando el NaOH estuvo presente en la reacción. De este espectro no puede obtenerse ninguna información cualitativa ni cuantitativa de los compuestos presentes sin embargo, evidencia la diferencia que implica cambiar las condiciones del medio de reacción tras 120 minutos de irradiación UV al reactor capilar.

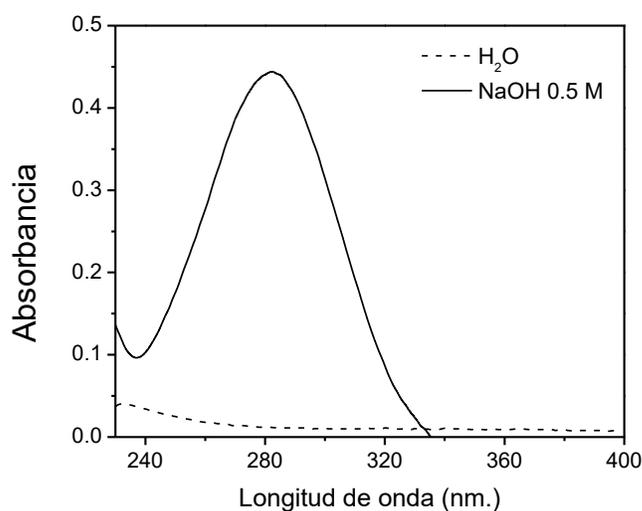


Figura 30. Comparativo del análisis por espectroscopia UV-vis del proceso de reducción de CO<sub>2</sub> empleando distintos agentes reductores.

La cuantificación de carbono orgánico total contempló el hecho de que el CO<sub>2</sub> así como los carbonatos generados en medio acuoso son cuantificados como carbono inorgánico por lo que al inicio de la reacción únicamente este último tipo de carbono debería estar presente. En este documento se mencionará como incremento de COT pues inicialmente su valor es de cero. El comparativo del incremento de carbono orgánico total tras 120 minutos de reacción bajo condiciones de reacción idénticas con la única variante del agente reductor se presenta de forma comparativa en la Tabla 6:

Tabla 6. Comparativo del incremento de COT en el proceso de reducción fotocatalítica del CO<sub>2</sub> en función del agente reductor empleado.

<b>Reductor</b>	<b>Incremento COT (mg L<sup>-1</sup>)</b>
H <sub>2</sub> O	43.78
NaOH 0.5M	5384.76

El incremento de carbono orgánico total en dos órdenes de magnitud con el simple hecho de sustituir el agente reductor fue destacable en esta investigación. Una cuestión que va más allá del alcance de este trabajo es la elucidación del mecanismo de reacción sin embargo la forma en que el carbono ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ) se encuentra para ser reducido influencia considerablemente el proceso. Un ejemplo de la importancia del agente reductor en el proceso de fotosíntesis artificial es la investigación de Zhong [120], en donde los resultados muestran que no se detectó ácido fórmico cuando  $\text{CO}_2$  gaseoso fue empleado sugiriendo que el gas no participa directamente en el proceso. Esto puede deberse a la baja solubilidad del  $\text{CO}_2$  en medio acuoso y de este modo se usó una solución de hidróxido de sodio para promover la absorción del  $\text{CO}_2$  en fase líquida y consecuentemente, el ácido fórmico fue generado. Sus resultados indican que la especie reducida es el carbonato y no el dióxido de carbono en su forma gaseosa. También se encontró que la producción del ácido fórmico se incrementa proporcionalmente con la concentración de hidróxido de sodio hasta alcanzar un máximo de  $8 \text{ mmol L}^{-1}$  a la concentración de  $\text{NaOH}$   $1\text{M}$ .

De acuerdo con Nijsing *et. al.* [121] la absorción de  $\text{CO}_2$  en soluciones causticas puede ser representada a través de las siguientes reacciones químicas:



Y en donde debido a las altas concentraciones de iones  $\text{OH}^-$  ambas reacciones pueden ser consideradas como irreversibles. De acuerdo con la teoría de reacciones iónicas, la velocidad de reacción entre un ion y una molécula polar será altamente dependiente de la fuerza iónica. La fuerza iónica es considerada como la medida del efecto de las interacciones ion-ion y ion-solvente en un medio electrolítico [121]. La determinación de la dependencia de la fuerza iónica y el tipo de iones sobre la constante de reacción para la ecuación 13 ha sido objeto de varios estudios [121-123] y en ellos se ha utilizado a los iones  $\text{Li}^+$ ,  $\text{K}^+$  y  $\text{Na}^+$  formando hidróxidos para absorber  $\text{CO}_2$ . En la investigaciones de Nijsing [121] y Kucka [122] se encontró que la constante de reacción es mayor cuando el ion presente es potasio contrastando con los resultados de Gondal [123], en donde la mayor constante de reacción se obtuvo para el proceso en donde se empleó  $\text{NaOH}$  ( $k_r=38 \text{ s}^{-1}$ ). La hidratación del  $\text{CO}_2$  (ecuación 13) es una reacción de segundo orden que depende tanto de la composición de la solución como de los contraiones presentes en el medio. También se reportó que la difusividad de los iones  $\text{OH}^-$  es notoriamente superior a la del  $\text{CO}_2$  en una solución de hidróxido de sodio ( $2.8 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$  frente a  $1.68 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ ). Si se considera el hecho de que la difusividad es

un aspecto central del proceso de transferencia de masa molecular, es claro que la presencia de un mayor número de iones  $\text{OH}^-$  favorecerá el proceso de absorción de  $\text{CO}_2$  y por ende, su transformación a compuestos orgánicos y en contraste, cuando únicamente se emplea agua como agente reductor, la cantidad de iones  $\text{OH}^-$  resulta limitada para alcanzar velocidades de absorción competitivas con respecto a medios básicos de reacción. De las investigaciones referidas es claro que la presencia de cationes en solución es un aspecto que debe ser considerado para tratar de elucidar el mecanismo de reacción de la transformación de  $\text{CO}_2$  a compuestos orgánicos pues la cantidad de los mismos está relacionada directamente con la fuerza iónica de la solución.

Se sabe que para el  $\text{CO}_2$  en medio acuoso, el equilibrio del radical carbonato es fuertemente dependiente del pH. A un pH entre 7.5 y 8.5,  $\text{HCO}_3^-$  es el anión dominante y que para valores de pH superiores a 11.5 únicamente el ion  $\text{CO}_3^{2-}$  se encuentra presente [120]. La Figura 31 presenta el diagrama de distribución de especies generadas a partir de la dilución de  $\text{CO}_2$  en  $\text{H}_2\text{O}$  en donde se aprecia la proporción de las especies carbonato, bicarbonato y  $\text{CO}_2$  existentes en el medio en función del pH. En el presente trabajo de investigación, el pH inicial fue de 12 cuando el agente reductor consistió en una solución acuosa de  $\text{NaOH}$  0.5 M. Durante el curso de la reacción el pH disminuyó hasta 7.5 posiblemente influenciado por la disolución del  $\text{CO}_2$  en el medio básico y posterior formación de ácido carbónico y carbonatos. El mecanismo de reacción es una tarea verdaderamente compleja para esta reacción de estudio y únicamente con fines ilustrativos a continuación la Figura 32 presenta el mecanismo de reacción de la reducción fotocatalítica de  $\text{CO}_2$  en medio ácido y básico propuesto por Qin y colaboradores [124] en donde los productos de reacción son metanol, formaldehído y ácido fórmico.

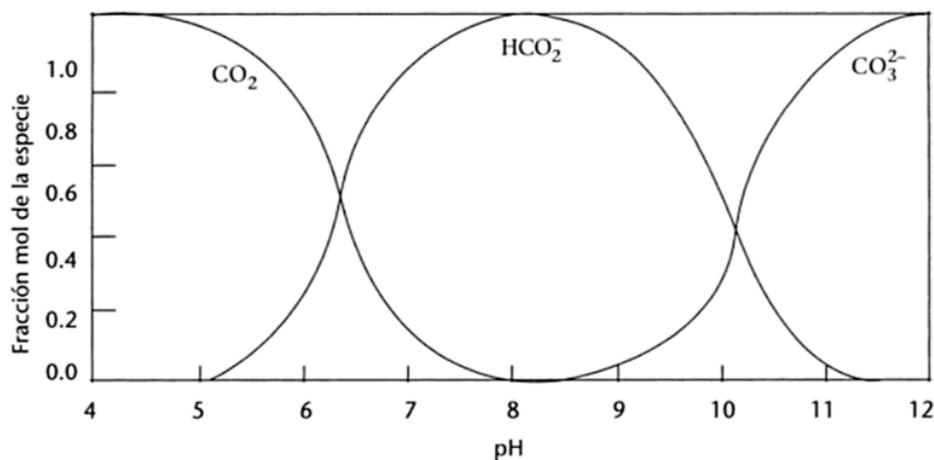
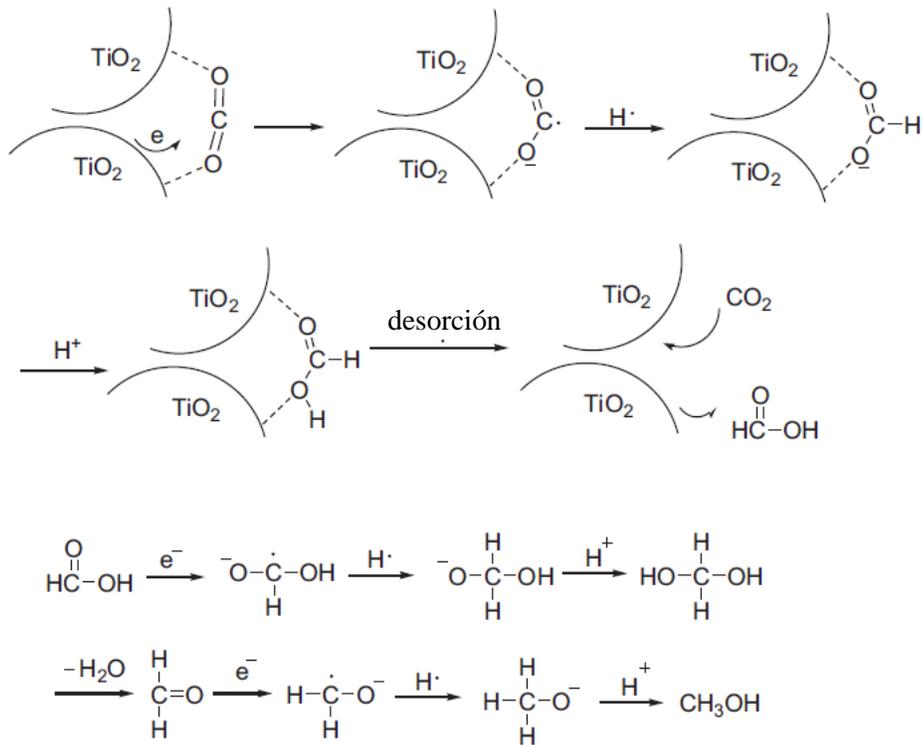


Figura 31. Diagrama de distribución de especies para el sistema  $\text{CO}_2 - \text{HCO}_3^- - \text{CO}_3^{2-}$  en  $\text{H}_2\text{O}$  [125].

*Medio ácido*



*Medio básico*

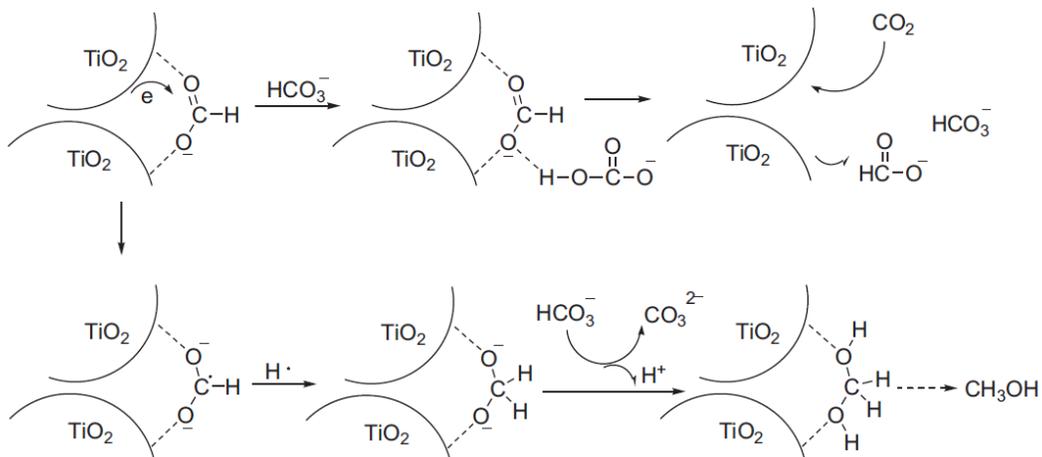


Figura 32. Mecanismos de reacción propuesto para formación de metanol, ácido fórmico y formaldehído a través de un proceso fotocatalítico de reducción de  $\text{CO}_2$  en medio ácido y alcalino [124].

Una vez que se comprobó la ventaja considerable de llevar a cabo la reacción en medio alcalino, se procedió al estudio de la influencia de la concentración de catalizador ( $\text{TiO}_2$ ) sobre el proceso de

reducción siendo la variable de respuesta nuevamente el incremento del COT presente en el sistema y que se discutirá en la siguiente sección.

### 3.3.2. Efecto de la concentración de $\text{TiO}_2$

El seguimiento de la formación de carbono orgánico como función de la concentración de catalizador usado en el proceso se presenta en la Figura 33. De aquí, es notorio que el proceso efectivamente se encuentra influenciado por el catalizador pues su presencia en el sistema de reacción a mayor o menor concentración repercute en la rapidez de formación de especies orgánicas. Puede inferirse que la formación de materia orgánica ocurre rápidamente sin embargo los productos formados o bien carecen de estabilidad y su desintegración ocurre prácticamente “al instante” por interacción con las especies reactivas presentes en el medio de reacción.

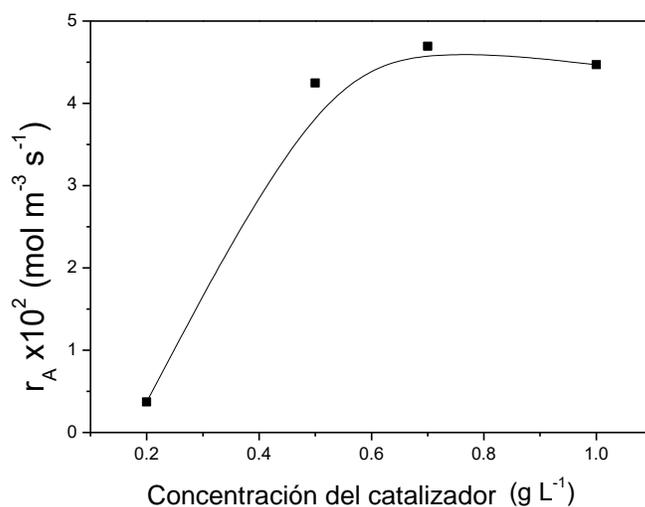


Figura 33. Cinética de formación de carbono orgánico total a través de la reducción fotocatalítica de  $\text{CO}_2$ : Efecto de la concentración de  $\text{TiO}_2$  en el sistema.

De la figura anterior también puede concluirse que la concentración de catalizador alcanza un punto óptimo en  $0.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  pues por encima de esta concentración la rapidez de formación no sufre un cambio considerable que justifique alimentar un exceso de catalizador al reactor.

Hasta el momento se ha presentado información que permite afirmar que existe formación de materia orgánica a través de la reducción fotocatalítica de  $\text{CO}_2$  o fotosíntesis artificial en medio alcalino. El siguiente reto en la presente investigación fue tratar de identificar y cuantificar los

compuestos presentes en el medio de reacción. En el transcurso de las siguientes secciones de presentarán las acciones realizadas es este sentido además de los hallazgos más significativos.

### 3.3.3. Identificación de especies orgánicas sintetizadas

La identificación cualitativa de las especies presentes en las muestras de reacción fue auxiliada por análisis por espectroscopia IR pues en esta técnica pudieron analizarse las muestras acuosas sin tener que recibir un tratamiento adicional. Se prepararon estándares de  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ,  $\text{HCOH}$  y  $\text{HCOOH}$  en medio acuoso y se analizaron en un espectrofotómetro FTIR en estado líquido. De la misma forma, las muestras de reacción fueron analizadas y por comparación de las señales características de cada grupo funcional se determinó si el compuesto estaba presente en la muestra de reacción.

En los experimentos de reducción de  $\text{CO}_2$  usando la configuración 1 del sistema de reacción en los que se empleó como agente reductor al agua no se observó producción de compuestos orgánicos y aunque este proceso era sumamente atractivo por considerarse ambientalmente amigable, desde el punto de vista químico esta transformación es compleja por la estabilidad de la molécula de  $\text{CO}_2$ . Como alternativa el agente reductor fue sustituido por una solución de  $\text{NaOH}$  0.5 M y en este caso si fue posible detectar concordancia entre los espectros IR de los estándares de etanol (Figura 34) y formaldehído (Figura 35) con las muestras de reacción.

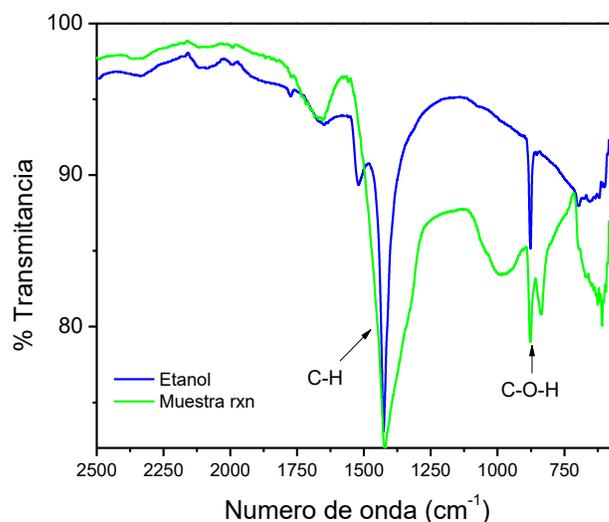


Figura 34. Espectro IR de estándar de etanol: comparativo con muestra de reacción

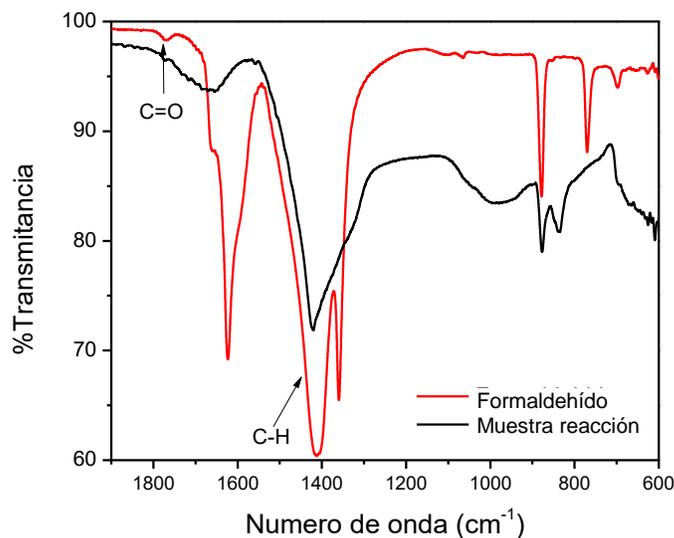


Figura 35. Espectro IR de estándar de formaldehído: comparativo con muestra de reacción

De la Figura 34, se consideró como señales características del grupo  $\text{CH}_2\text{CH}_3\text{OH}$  al enlace C-H ( $1424\text{ cm}^{-1}$ ) y al enlace C-O-H ( $875\text{ cm}^{-1}$ ). La aparición de las señales típicas de estos enlaces se verificó con tablas de frecuencias características de las bandas de absorción en compuestos orgánicos. [126]. Cabe mencionar que las señales obtenidas de las muestras de reacción son débiles en intensidad; sin embargo, para fines de identificación cualitativa de las especies se consideró de utilidad. En el caso del formaldehído, la banda en  $1404\text{ cm}^{-1}$  es asociada con el enlace C-H y se encuentra bien definida en el espectro de la muestra; en contraste, la señal en  $1772\text{ cm}^{-1}$  atribuida al enlace C=O no se localizó en la muestra de reacción, sin embargo este hecho puede atribuirse a que las especies se encuentran en concentraciones considerablemente bajas por lo que el uso de técnicas alternativas complementarias fue necesario. La espectroscopia Raman emergió como alternativa para la detección de modos vibracionales no activos en IR pero si en Raman. En este caso se analizaron dos muestras tomadas a distintos tiempos de reacción además de los estándares de los compuestos orgánicos y los espectros obtenidos son presentados en la Figura 36.

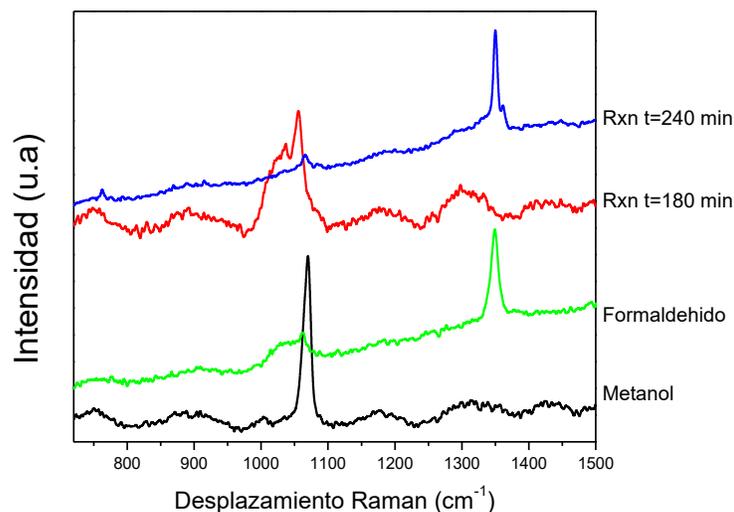


Figura 36. Espectro Raman para la identificación cualitativa de productos de reacción de fotosíntesis artificial.

El comparativo de los espectros correspondientes a estándares frente a los obtenidos de las muestras sugiere que en la fase líquida de la reacción se encuentra presente metanol ( $1070\text{ cm}^{-1}$ ) y formaldehído ( $1350\text{ cm}^{-1}$ ). La evolución de los productos de reacción a través del tiempo transcurrido de reacción señala que el metanol se produce en primera instancia tras 180 minutos para posteriormente consumirse o transformarse en otras especies como formaldehído (240 minutos). El orden de aparición de éstos compuestos orgánicos contrasta con reportes como el de Qin *et. al* [124] en donde el metanol es formado tras la transformación del  $\text{CO}_2$  en diversos compuestos carbonílicos (véase Figura 32). Es importante mencionar que en el presente proyecto de investigación ya ha sido demostrado que una de las principales características del reactor capilar es precisamente el manejo de la selectividad que puede ofrecer en función del catalizador empleado, configuración del sistema de reacción y el régimen hidrodinámico bajo el que se efectúe la reacción. Una cuestión que tampoco debe omitirse es el hecho de que probablemente existan más intermediarios de reacción que no fue posible detectar por espectroscopia Raman por la ausencia de modos activos o debido a que su presencia está por debajo del límite de detección. Es desde luego limitada la elucidación de un mecanismo de reacción con los elementos aquí presentados pues es claro que los análisis por espectroscopia Raman no son la opción más habitual para la identificación cualitativa de especies orgánicas, sin embargo, un aspecto esencial en la investigación debe ser aprovechar las herramientas disponibles para resolver dificultades emergentes y en este sentido fue

sumamente útil el hallazgo de modos activos Raman que permiten elucidar el curso de la reacción de reducción de CO<sub>2</sub>.

#### 3.3.4. Efecto de la configuración del reactor

Dentro de cualquier proceso químico, el reactor es el elemento central por ser el espacio en el que los reactivos se transforman a productos. En este sentido, un proceso fotocatalítico no es la excepción y en el presente proyecto, una reacción multifásica fue objeto de estudio en la que una solución acuosa de NaOH, TiO<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub> se alimentaron al reactor. De acuerdo con la bibliografía existente, la molécula de CO<sub>2</sub> posee gran estabilidad química ( $\Delta G^\circ = -394.59$  kJ/mol); sin embargo, se ha reportado que la reacción de reducción en fase gas, empleando vapor de agua o hidrógeno como agente reductor bajo irradiación con luz UV es suficiente para la conversión de CO<sub>2</sub> a compuestos orgánicos en presencia de un catalizador de tipo hidróxido doble laminar (LDH) o hidrotalcita [127] y de TiO<sub>2</sub> [66], entre otros. Con base en estos resultados, se propuso que el paso de la corriente de CO<sub>2</sub> a través de un capilar con depósito de TiO<sub>2</sub> y bajo irradiación UV previo a fungir como reactivo en el proceso multifásico podría favorecer el proceso de conversión a compuestos orgánicos debido a la interacción de la molécula de CO<sub>2</sub> con la superficie catalítica que permitiría la formación de radicales del CO<sub>2</sub> altamente reactivos. Las cuatro distintas configuraciones del foto-reactor capilar estudiadas fueron: **Configuración 1:** Tratamiento fotocatalítico del CO<sub>2</sub> en capilar con recubrimiento de TiO<sub>2</sub> en película como paso previo a reacción multifásica con suspensión de TiO<sub>2</sub>. **Configuración 2:** Tratamiento fotocatalítico del CO<sub>2</sub> en paso previo a reacción multifásica con suspensión de TiO<sub>2</sub>. **Configuración 3:** Reacción sin tratamiento fotoquímico del CO<sub>2</sub> previo a reacción multifásica con suspensión de TiO<sub>2</sub> y **Configuración 4:** Tratamiento fotocatalítico del CO<sub>2</sub> en paso previo a reacción multifásica en donde en ambos casos el catalizador se encontró depositado como película. Un esquema de estas configuraciones de reacción puede ser consultado en la sección 2.3.1 de la sección correspondiente a materiales y métodos del presente documento.

Los experimentos de fotosíntesis artificial en las cuatro distintas configuraciones se realizaron en condiciones idénticas de temperatura (35 °C), concentración de catalizador (0.5 g\*L<sup>-1</sup>), longitud del reactor (40 cm) y fuente de radiación ( $\lambda = 254$  nm). Las modificaciones se centraron en la existencia del paso previo de “activación” del CO<sub>2</sub> así como si el catalizador se usó como película o como suspensión. Se obtuvieron espectros UV-vis de muestras de reacción con cada una de las configuraciones del sistema de reacción para comprobar si las modificaciones propuestas tenían

alguna repercusión sobre la producción de compuestos orgánicos. La Figura 37 presenta dichos espectros y con base en la señal obtenida puede afirmarse que la etapa del tratamiento previo (fotocatálisis: configuración 1) del CO<sub>2</sub> altera considerablemente la selectividad del proceso frente a los casos restantes. La plena comprensión de los fenómenos que ocurren derivados de la interacción del CO<sub>2</sub> con el catalizador requerirían de estudios espectroscópicos *in-situ* (por ejemplo, resonancia paramagnética electrónica) para tener plena certeza sobre si verdaderamente ciertas especies reactivas se producen en esta etapa de la reacción. Es imperativo mencionar que en la literatura no se encontró un proceso similar a este pre-tratamiento del CO<sub>2</sub> por lo que no se cuenta con alguna referencia para comparar nuestros resultados. Así, queda abierta un área de oportunidad sumamente interesante en la continuación de la presente investigación.

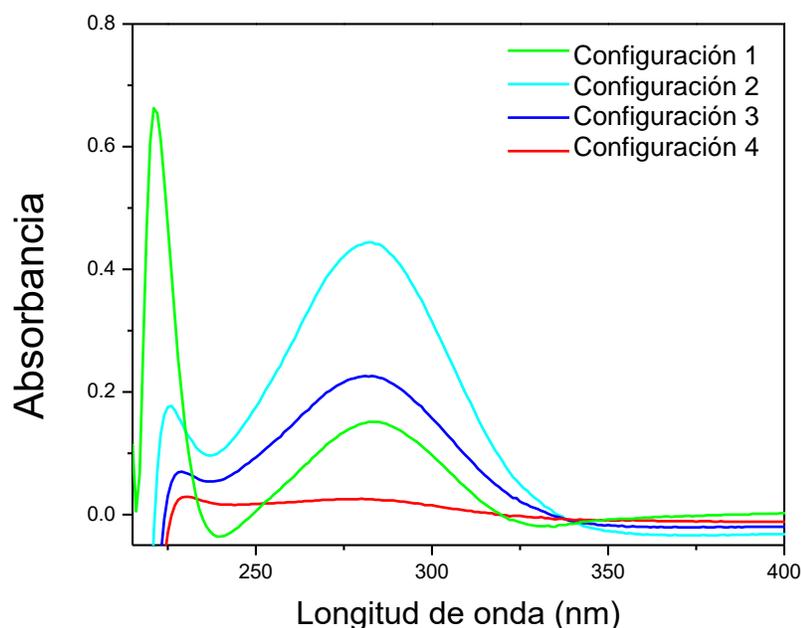


Figura 37. Comparativo de las muestras de reacción del proceso de fotosíntesis artificial realizado con distintas configuraciones del sistema de reacción.

Un aspecto que también representó un hallazgo significativo fue la notablemente menor actividad fotocatalítica de los recubrimientos de TiO<sub>2</sub> en la reacción multifásica del proceso de reducción de CO<sub>2</sub> (Configuración 4). Esta situación permite tener un mayor conocimiento de la funcionalidad de los recubrimientos depositados sobre el reactor capilar. Con los resultados obtenidos para los procesos de degradación de ácido 2-DHB y reducción de CO<sub>2</sub> puede afirmarse que el sistema brinda la posibilidad de manipular la selectividad de la reacción y que las reacciones de reducción no se ven favorecidas cuando son catalizadas por películas.

Si bien es cierto que el  $\text{TiO}_2$  es un excelente material para efectuar procesos de oxidación orientados a fines de remediación ambiental, las aplicaciones a procesos de reducción son más bien limitadas. La causa bien puede explicarse desde el punto de vista de la naturaleza del semiconductor. Es de conocimiento general que el  $\text{TiO}_2$  es un semiconductor tipo  $n$  en el cual su superficie se encuentra con carga eléctrica predominantemente negativa y que por tanto, actúa como donador de electrones facilitando el proceso de oxidación. En contraste, en un proceso de reducción es deseable catalizar la reacción con un material que done protones ( $\text{H}^+$ ), por ejemplo semiconductores o materiales con carga eléctrica positiva en su superficie (p. ej.: semiconductores tipo  $p$ ). Aunque en la literatura existe infinidad de publicaciones sobre reducción de  $\text{CO}_2$  catalizada por  $\text{TiO}_2$  generalmente el catalizador se encuentra dopado con la finalidad de que la superficie reúna las características apropiadas para un proceso de reducción. Algunas investigaciones en esta línea presentan el dopaje con Pt [53], con Cu [60] o con Pd [62].

El seguimiento de la fase gas de la reacción permanece como un aspecto a estudiar en la continuación de este proyecto. Se espera que una vez reunidas las condiciones de infraestructura en los laboratorios de cromatografía e ingeniería química del CCIQS, sea posible identificar y cuantificar productos como  $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$  y  $\text{CO}$  provenientes del proceso de reducción de  $\text{CO}_2$  y que con esta información sea posible vislumbrar un probable mecanismo de reacción del proceso de estudio. Por ahora, el último apartado de la discusión de resultados se enfoca en la presentación de aspectos hidrodinámicos del reactor capilar de utilidad y novedad en el área de ingeniería de reactores.

### 3.3.5. Aspectos hidrodinámicos de interés

El ambiente hidrodinámico en el que una reacción química tiene lugar juega un papel determinante en la eficiencia del proceso. Como se ha mencionado en distintas oportunidades en el presente documento, el interés por llevar a cabo las reacciones de estudio bajo el patrón de Taylor está justificado por la considerable mejora en la transferencia de masa que se logra al minimizar la longitud que el gas debe recorrer desde el seno de la burbuja elongada hasta su difusión en la película de líquido para su posterior reacción química. Es importante puntualizar que una gran parte de los estudios existentes sobre hidrodinámica en capilares fueron realizados para sistemas bifásicos en donde una fase líquida y una fase gas estaban presentes. Uno de los pilares de esta investigación fue precisamente extender la aplicación del patrón de Taylor a un sistema trifásico en donde el catalizador constituyó la fase sólida del sistema. No es del conocimiento de la autora la existencia

de investigaciones publicadas en donde se presente un sistema trifásico operando bajo el patrón hidrodinámico de Taylor por lo que este hecho representa un campo de estudio a ser explorado.

De esta forma, en la presente sección se tratarán aspectos generales implicados en la operación de reactores bajo el régimen hidrodinámico de Taylor. Para ello es necesario introducir un grupo adimensional comúnmente empleado en esta área de estudio, el número capilar [114]:

$$Ca = \mu u_{TP} / \gamma \quad \text{Ec. (15)}$$

Donde:

$Ca$ : Número capilar

$\mu$ : Viscosidad (Pa s)

$u_{TP}$ : Velocidad superficial de las fases líquido y gas ( $\text{m s}^{-1}$ )

$\gamma$ : Tensión superficial del líquido ( $\text{N m}^{-1}$ )

Este grupo adimensional físicamente representa el balance entre las fuerzas viscosas y la tensión superficial. En el patrón de Taylor la forma de las burbujas está regida por las fuerzas viscosas por lo que a medida que el número capilar se incrementa, el espesor de la película de líquido también se incrementa [28]. Experimentalmente este comportamiento fue demostrado con una serie de mediciones de los caudales de la fase gas y líquida para diferentes longitudes de las burbujas y *slugs* que conforman el patrón de Taylor en el sistema  $\text{H}_2\text{O-CO}_2$  al interior de un capilar de 3 mm de diámetro interno. Los caudales se transformaron a velocidades superficiales y la evaluación de la ecuación (15) permitió obtener  $Ca$  para cada punto. Kreutzer y colaboradores [114] han realizado investigaciones en el área y en su publicación “*Multiphase monolith reactors: Chemical reaction engineering of segmented flow in microchannels*” presentan una serie de correlaciones empíricas que sirven como base para el estudio de los aspectos hidrodinámicos en el presente proyecto de investigación. De esta forma, la Figura 38 presenta la relación existente entre el espesor de la película de líquido ( $\delta$ ) y el número capilar ( $Ca$ ).

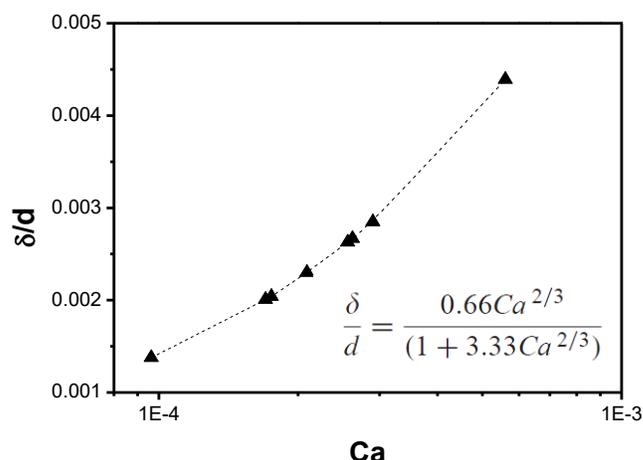


Figura 38. Espesor de película formada entre burbuja elongada y pared del capilar en función del número Capilar. Sistema H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>. T=35°C.

La tendencia marcada en la Figura 38, indica que a medida que la película de líquido formada entre la pared del capilar y la burbuja incrementa su espesor, el número capilar también se incrementa indicando que las fuerzas viscosas se hacen más fuertes y tienen dominio sobre la tensión superficial. El incremento del espesor de la película de forma experimental se consigue al reducir el caudal de la fase líquida.

La caída de presión al interior del capilar es un aspecto que también debe ser analizado por las implicaciones de seguridad en la operación del reactor que trae consigo. Nuevamente con base en las investigaciones de Kreutzer [114] para un capilar redondo, se reporta una correlación empírica para estimar la caída de presión friccional ( $f_{app}Re$ ) en función de la longitud del slug adimensional  $\Psi_{slug} = L_{slug}/d$ . El factor de fricción aparente,  $f_{app}$  esta dada por la ecuación (16):

$$f_{app} = \frac{16}{Re} \left[ 1 + 0.17 \frac{d}{L_{slug}} \left( \frac{Re}{Ca} \right)^{1/3} \right]. \quad \text{Ec. (16)}$$

Donde:

$f_{app}$  = Factor de fricción aparente

$Re$  = Número de Reynolds

$d$  = Diámetro del capilar

$L_{slug}$  = Longitud del slug

$Ca$  = Número capilar

La Figura 39 presenta la evaluación experimental de la caída de presión friccional para un capilar de 3 mm de diámetro. La longitud del *slug* del flujo tipo Taylor es un factor decisivo en la caída de presión en el reactor capilar y a medida que ésta se incrementa, la rugosidad disminuye. En contraste, una mayor presencia de burbujas en el canal incrementa la caída de presión.

Es importante hacer la observación de que de las caídas de presión en sistemas de reacción empleando capilares son considerablemente bajas en comparación con otros sistemas sin embargo la formación de los patrones de flujo al interior del capilar naturalmente depende de factores como la caída de presión pues es deseable mantener el patrón constante hasta completar el experimento y así asegurar reproducibilidad.

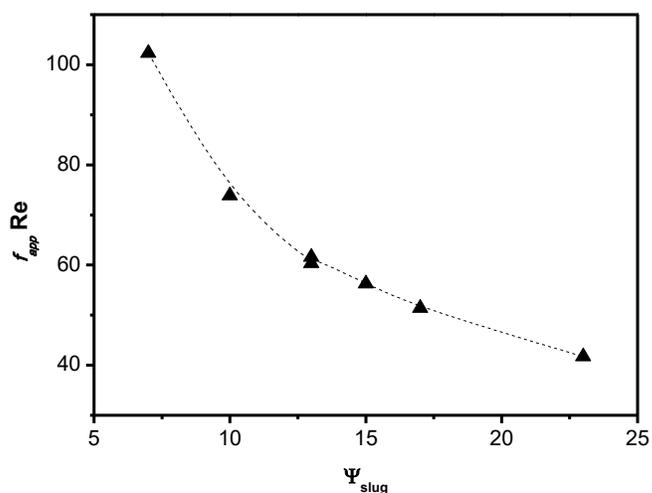


Figura 39. Caída de presión friccional en función de la longitud adimensional de slug. Sistema  $H_2O-CO_2$ .  $T=35^\circ C$ .

Un último aspecto dependiente de la hidrodinámica del sistema está relacionado con el transporte de masa en las interfaces líquido-sólido y gas-sólido. A través de las correlaciones empíricas de Kreutzer [114] presentadas en las ecuaciones (17) y (18) se estimaron los coeficientes locales de transferencia de masa para la interfase líquido-sólido ( $H_2O-TiO_2$ ) y gas-sólido ( $CO_2-TiO_2$ ) respectivamente:

$$k_{LS}a_{LS} = \frac{D}{\delta} \frac{4\epsilon_L}{d} \left( 1 + \frac{L_{slug}}{\delta} \sqrt{\frac{D\pi}{8u_{TP}d}} \right)^{-1} \quad \text{Ec. (17)}$$

$$k_{GS}a_{GS} = \frac{D}{\delta} \frac{4(1 - \epsilon_L)}{d} \quad \text{Ec. (18)}$$

El coeficiente de difusión para el sistema  $H_2O-CO_2$  a  $35\text{ }^\circ C$  se ha reportado igual a  $D_{CO_2-H_2O} = 2.45 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  [128]. Para un capilar de diámetro igual a 3 mm, se estimaron los coeficientes de transferencia de masa para distintos casos del flujo de Taylor y los resultados se muestran en la Figura 40 para distintas condiciones del citado régimen hidrodinámico.

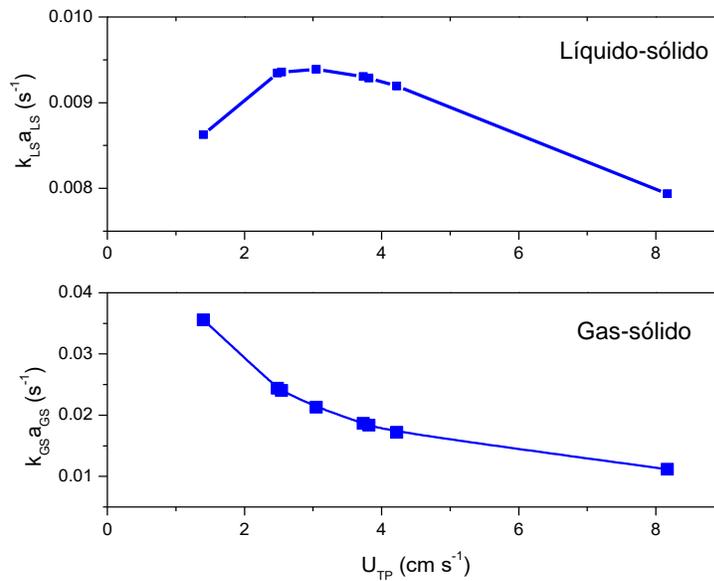


Figura 40. Coeficientes de transferencia gas-sólido y líquido-sólido para el sistema  $H_2O-CO_2-TiO_2$ .  $T=35^\circ C$

De la figura anterior es claro que la mayor resistencia al transporte de masa ( $1/k$ ) se presenta del líquido al sólido. Una alternativa para vencer esta resistencia es disminuir el espesor de la misma a través del incremento del caudal del líquido. La transferencia de masa del gas al sólido parece seguir una tendencia decreciente pues a medida que la velocidad de ambas fases se incrementa, el coeficiente es menor, lo que indica que los fluidos carecen del tiempo suficiente para llevar a cabo una transferencia de masa eficiente cuando las velocidades se incrementan. Por el contrario, en el caso de la transferencia del líquido al sólido la tendencia dentro de la ventana de operación del patrón de Taylor presenta un punto máximo en  $3 \text{ cm s}^{-1}$  sugiriendo que en este punto la resistencia al transporte disminuye pero que si la velocidad de ambos fluidos sigue incrementándose, la resistencia se incrementa. Desde el punto de vista de la ingeniería de la reacción la información presentada en la Figura 40 permitió conocer qué parámetros físicos eran susceptibles de ser modificados para disminuir las resistencias a la transferencia de masa. Aunque la discusión de resultados concerniente a aspectos hidrodinámicos del reactor capilar es breve, ya se ha puntualizado que al ser un primer estudio exploratorio en el área el objetivo principal fue establecer

las bases para que en investigaciones futuras se profundice no sólo en el aspecto hidrodinámico, sino también en el catalizador y en la propuesta de un mecanismo de reacción. De esta forma se concluye la exposición de resultados obtenidos durante la presente investigación.

## Capítulo 4. Conclusiones

- La homogeneidad del depósito de  $\text{TiO}_2$  en fase anatasa sobre los capilares de cuarzo así como su actividad fotocatalítica en la oxidación de ácido 2-DHB es dependiente de la relación volumétrica de precursores empleada en la síntesis y de los ciclos de recubrimiento. De las cinco relaciones volumétricas de precursores estudiadas (1:5:0.5; 1,10,1; 1:15:1; 1:20:1 y 1:50:1), el depósito fotocatalítico con el cual se obtiene la mayor rapidez de oxidación fue la correspondiente a 1:15:1 con dos ciclos de recubrimiento y calcinación.
- Los subproductos de la reacción de degradación de ácido 2-DHB son los ácidos 2,3-dihidroxibenzoico y 2,5-dihidroxibenzoico. La selectividad de la reacción hacia un producto determinado es dependiente del catalizador empleado:  $\text{TiO}_2$  en películas favorece la formación del ácido 2,3-DHB mientras que una suspensión de  $\text{TiO}_2$  favorece la aparición del ácido 2,5-DHB.
- El régimen hidrodinámico de Taylor favorece la transferencia de masa entre las fases gaseosa y líquida en la oxidación de ácido 2-DHB. La rapidez de oxidación se incrementa cuando la concentración de oxígeno en el sistema es mayor.
- La cantidad de carbono orgánico total presente en el sistema se incrementó en dos órdenes de magnitud usando como agente reductor del proceso de fotosíntesis artificial a una solución acuosa de NaOH 0.5M.
- Los compuestos orgánicos identificados como productos del proceso de fotosíntesis artificial en la fase líquida son metanol, etanol y formaldehído.
- El tratamiento fotocatalítico del  $\text{CO}_2$  previo a su incorporación al reactor capilar favorece la producción de compuestos orgánicos y altera considerablemente la selectividad frente a las otras configuraciones estudiadas. La actividad fotocatalítica de los recubrimientos de  $\text{TiO}_2$  en el proceso de reducción del  $\text{CO}_2$  es limitada para la producción de compuestos orgánicos.

- La máxima producción de metanol y etanol obtenida en este proyecto fue de  $0.62 \mu\text{mol CH}_3\text{OH} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$  y  $0.78 \mu\text{mol CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$  cuando el proceso fue catalizado por  $\text{TiO}_2$  dopado con Flúor y Platino tras 240 minutos de reacción.
- El uso de un reactor capilar para un proceso multifásico de reducción de  $\text{CO}_2$  fotocatalizado por  $\text{TiO}_2$  favoreció la producción de compuestos orgánicos.

## Capítulo 5. Referencias bibliográficas

1. Herrmann, J.M., *Fundamentals and misconceptions in photocatalysis*. Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry, 2010. **216**(2-3): p. 85-93.
2. Gassim, F., A.N. Alkhateeb, and F.H. Hussein, *Photocatalytic oxidation of benzyl alcohol using pure and sensitized anatase*. Desalination, 2007. **209**(1-3): p. 342-349.
3. Shiraishi, Y. and T. Hirai, *Selective organic transformations on titanium oxide-based photocatalysts*. Journal of Photochemistry and Photobiology C-Photochemistry Reviews, 2008. **9**(4): p. 157-170.
4. Schiavello, M. and D. North Atlantic Treaty Organization. Scientific Affairs, *Photocatalysis and environment: trends and applications*. NATO SCIENCE SERIES SERIES C: MATHEMATICAL AND PHYSICAL SCIENCES. 1988: Kluwer Academic Publishers.
5. Kryukova, G.N., et al., *Structural peculiarities of TiO<sub>2</sub> and Pt/TiO<sub>2</sub> catalysts for the photocatalytic oxidation of aqueous solution of Acid Orange 7 Dye upon ultraviolet light*. Applied Catalysis B-Environmental, 2007. **71**(3-4): p. 169-176.
6. Robert, D., et al., *Photocatalytic detoxification with TiO<sub>2</sub> supported on glass-fibre by using artificial and natural light*. 1999, Catalysis Today. p. 291–296.
7. Sasikala, R., et al., *Role of support on the photocatalytic activity of titanium oxide*. Applied Catalysis A: General, 2010. **390**(1–2): p. 245-252.
8. Dufour, F., et al., *Morphological control of TiO<sub>2</sub> anatase nanoparticles: What is the good surface property to obtain efficient photocatalysts?* Applied Catalysis B: Environmental, 2015. **174–175**: p. 350-360.
9. <http://oil-additives.evonik.com/sites/lists/IM/Documents/TI-1243-Titanium-Dioxide-as-Photocatalyst-EN.pdf>. Consulta: [01/04/2010].
10. Fujishima, A., T.N. Rao, and D.A. Tryk, *Titanium dioxide photocatalysis*. Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews, 2000. **1**(1): p. 1-21.
11. Fujishima, A. and X. Zhang, *Titanium dioxide photocatalysis: present situation and future approaches*. Comptes Rendus Chimie, 2006. **9**(5–6): p. 750-760.
12. Schulte, K.L., P.A. DeSario, and K.A. Gray, *Effect of crystal phase composition on the reductive and oxidative abilities of TiO<sub>2</sub> nanotubes under UV and visible light*. Applied Catalysis B: Environmental, 2010. **97**(3–4): p. 354-360.
13. <http://cst-www.nrl.navy.mil/lattice/struk.picts/c4.s.png>. Consulta: [01/04/2010].

14. Bauer, R., et al., *The photo-fenton reaction and the TiO<sub>2</sub>/UV process for waste water treatment - novel developments*. 1999, Catalysis Today. p. 132-133.
15. Curti, M., D.W. Bahnemann, and C.B. Mendive, *Mechanisms in Heterogeneous Photocatalysis: Titania under UV and Visible Light Illumination*, in *Reference Module in Materials Science and Materials Engineering*. 2016, Elsevier.
16. Mackenzie, J. and E. Bescher, *Physical Properties of Sol-Gel Coatings*. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2000. **19**(1-3): p. 23-29.
17. Wright, J.D. and N.A.J.M. Sommerdijk, *Sol-Gel Materials: Chemistry and Applications*. 2000: Taylor & Francis.
18. Ward, D.A. and E.I. Ko, *Preparing Catalytic Materials by the Sol-Gel Method*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 1995. **34**(2): p. 421-433.
19. Brinker, C.J. and G.W. Scherer, *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. 2013: Elsevier Science.
20. Hench, L.L. and J.K. West, *The sol-gel process*. Chemical Reviews, 1990. **90**(1): p. 33-72.
21. Walas, S., *Chemical Process Equipment, Selection and Desing*. 1998, Butterworth-Heinemann series in chemical engineering.: Washington.
22. Natividad, R., et al., *Analysis of the performance of single capillary and multiple capillary (monolith) reactors for the multiphase Pd-catalyzed hydrogenation of 2-Butyne-1,4-Diol*. Chemical Engineering Science, 2004. **59**(22–23): p. 5431-5438.
23. Charpentier, J.-C., *Modern Chemical Engineering in the Framework of Globalization, Sustainability, and Technical Innovation<sup>†</sup>*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2007. **46**(11): p. 3465-3485.
24. He, Z., et al., *Capillary microchannel-based microreactors with highly durable ZnO/TiO<sub>2</sub> nanorod arrays for rapid, high efficiency and continuous-flow photocatalysis*. Applied Catalysis B: Environmental, 2010. **93**(3–4): p. 376-382.
25. Lasa, H.I.D., B. Serrano, and M. Salaices, *Photocatalytic reaction engineering*. 2005: Springer.
26. Serpone, N. and A.V. Emeline, *Modelling heterogeneous photocatalysis by metal-oxide nanostructured semiconductor and insulator materials: factors that affect the activity and selectivity of photocatalysts*. Research on Chemical Intermediates, 2005. **31**(4): p. 391-432.
27. Blesa, M.A. and B.S. Cabrero, *Eliminación de contaminantes por fotocátalisis heterogénea: texto colectivo elaborado por la Red CYTED VIII-G : Usos de óxidos semiconductores y materiales relacionados para aplicaciones ambientales y ópticas*. Colección Documentos CIEMAT. 2004: CIEMAT.

28. Zhang, T., et al., *Gas-liquid flow in circular microchannel. Part I: Influence of liquid physical properties and channel diameter on flow patterns*. Chemical Engineering Science, 2011. **66**(23): p. 5791-5803.
29. Liu, H., C.O. Vandu, and R. Krishna, *Hydrodynamics of Taylor flow in vertical capillaries: Flow regimes, bubble rise velocity, liquid slug length, and pressure drop*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2005. **44**(14).
30. Tsoligkas, A.N., M.J.H. Simmons, and J. Wood, *Influence of orientation upon the hydrodynamics of gas-liquid flow for square channels in monolith supports*. Chemical Engineering Science, 2007. **62**(16): p. 4365-4378.
31. Enache, D.I., et al., *Direct Comparison of a Trickle Bed and a Monolith for Hydrogenation of Pyrolysis Gasoline*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2005. **44**(25): p. 9431-9439.
32. Natividad, R., et al., *Scaling-out selective hydrogenation reactions: From single capillary reactor to monolith*. Fuel, 2007. **86**(9): p. 1304-1312.
33. Fletcher, P.D.I., et al., *Micro reactors: principles and applications in organic synthesis*. Tetrahedron, 2002. **58**(24): p. 4735-4757.
34. Lapkin, A.A., B. Bozkaya, and P.K. Plucinski, *Selective Oxidation of 1-Butene by Molecular Oxygen in a Porous Membrane Taylor Flow Reactor*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2006. **45**(7): p. 2220-2228.
35. Lachheb, H., et al., *Photocatalytic degradation of various types of dyes (Alizarin S, Crocein Orange G, Methyl Red, Congo Red, Methylene Blue) in water by UV-irradiated titania*. Applied Catalysis B: Environmental, 2002. **39**(1): p. 75-90.
36. Alanis, C., et al., *Photocatalytically enhanced Cr(VI) removal by mixed oxides derived from MeAl (Me:Mg and/or Zn) layered double hydroxides*. Applied Catalysis B: Environmental, 2013. **140-141**: p. 546-551.
37. Martín del Campo, E., et al., *Photo-Fenton oxidation of phenolic compounds catalyzed by iron-PILC*. Fuel, 2014. **138**: p. 149-155.
38. Martín del Campo, E., et al., *4-Chlorophenol Oxidation Photocatalyzed by a Calcined Mg-Al-Zn Layered Double Hydroxide in a Co-current Downflow Bubble Column*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2011. **50**(20): p. 11544-11552.
39. Tian, M., et al., *Photoelectrochemical oxidation of salicylic acid and salicylaldehyde on titanium dioxide nanotube arrays*. Electrochimica Acta, 2009. **54**(14): p. 3799-3805.
40. Mills, A., et al., *Photomineralization of salicylic acid: a kinetic study*. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 1994. **83**(3): p. 257-263.

41. Franch, M.I., et al., *Aluminium(III) adsorption: a soft and simple method to prevent TiO<sub>2</sub> deactivation during salicylic acid photodegradation*. Chemical Communications, 2005(14): p. 1851-1853.
42. Ranjit, K.T., et al., *Lanthanide Oxide Doped Titanium Dioxide Photocatalysts: Effective Photocatalysts for the Enhanced Degradation of Salicylic Acid and t-Cinnamic Acid*. Journal of Catalysis, 2001. **204**(2): p. 305-313.
43. Hidaka, H., et al., *Photocatalyzed degradation on a TiO<sub>2</sub>-coated quartz crystal microbalance. Adsorption/desorption processes in real time in the degradation of benzoic acid and salicylic acid*. Catalysis Communications, 2006. **7**(6): p. 331-335.
44. Adán, C., et al., *Photochemical and photocatalytic degradation of salicylic acid with hydrogen peroxide over TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> fibres*. Applied Catalysis A: General, 2006. **303**(2): p. 199-206.
45. Yu, D.-H., et al., *Synthesis of Natural Cellulose-Templated TiO<sub>2</sub>/Ag Nanosponge Composites and Photocatalytic Properties*. ACS Applied Materials & Interfaces, 2012. **4**(5): p. 2781-2787.
46. Garza-Campos, B., et al., *Salicylic acid degradation by advanced oxidation processes. Coupling of solar photoelectro-Fenton and solar heterogeneous photocatalysis*. Journal of Hazardous Materials.
47. Song, C., *Global challenges and strategies for control, conversion and utilization of CO<sub>2</sub> for sustainable development involving energy, catalysis, adsorption and chemical processing*. Catalysis Today, 2006. **115**(1-4): p. 2-32.
48. Abou Asi, M., et al., *Photocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> to hydrocarbons using AgBr/TiO<sub>2</sub> nanocomposites under visible light*. Catalysis Today, 2011. **175**(1): p. 256-263.
49. Koci, K., L. Obalova, and Z. Lacny, *Photocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> over TiO<sub>2</sub> based catalysts*. Chemical Papers, 2008. **62**(1).
50. Lindsey, J.S., *Carbon Dioxide*. McGraw-Hill Encyclopedia of Chemistry. Second ed. 1993, New York: McGraw-Hill.
51. Ormerod, W., P. Riemer, and A. Smith, *Carbon dioxide utilisation. Greenhouse gas R&D programme*. 1995, London, UK: IEA.
52. de\_Richter, R. and S. Caillol, *Fighting global warming: The potential of photocatalysis against CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O, CFCs, tropospheric O<sub>3</sub>, BC and other major contributors to climate change*. Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews, 2011. **12**(1): p. 1-19.

53. Zhang, Q.-H., et al., *Photocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> with H<sub>2</sub>O on Pt-loaded TiO<sub>2</sub> catalyst*. *Catalysis Today*, 2009. **148**(3–4): p. 335-340.
54. Indrakanti, V.P., J.D. Kubicki, and H.H. Schobert, *Photoinduced activation of CO<sub>2</sub> on Ti-based heterogeneous catalysts: Current state, chemical physics-based insights and outlook*. *Energy & Environmental Science*, 2009. **2**(7): p. 745-758.
55. Kalyanasundaram, K. and M. Graetzel, *Artificial photosynthesis: biomimetic approaches to solar energy conversion and storage*. *Current Opinion in Biotechnology*, 2010. **21**(3): p. 298-310.
56. Hurtado, L. and R. Natividad, *Fotosíntesis artificial: Hacia el aprovechamiento del CO<sub>2</sub>* 2014, Enlace Químico. p. 41.
57. Kohno, Y., et al., *Photoreduction of carbon dioxide by hydrogen over magnesium oxide*. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2001. **3**(6).
58. Gokon, N., et al., *Photocatalytic effect of ZnO on carbon gasification with CO<sub>2</sub> for high temperature solar thermochemistry*. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2003. **80**(3).
59. Fujiwara, H., et al., *Effect of Surface Structures on Photocatalytic CO<sub>2</sub> Reduction Using Quantized CdS Nanocrystallites*. *The Journal of Physical Chemistry B*, 1998. **102**(22): p. 4440-4440.
60. Adachi, K., K. Ohta, and T. Mizuno, *Photocatalytic reduction of carbon dioxide to hydrocarbon using copper-loaded titanium dioxide*. *Solar Energy*, 1994. **53**(2): p. 187-190.
61. Yamashita, H., et al., *Photocatalytic synthesis of CH<sub>4</sub> and CH<sub>3</sub>OH from CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O on highly dispersed active titanium oxide catalysts*. *Energy Conversion and Management*, 1995. **36**(6–9): p. 617-620.
62. Subrahmanyam, M., S. Kaneco, and N. Alonso-Vante, *A screening for the photo reduction of carbon dioxide supported on metal oxide catalysts for C1–C<sub>3</sub> selectivity*. *Applied Catalysis B: Environmental*, 1999. **23**(2–3): p. 169-174.
63. Sasirekha, N., S.J.S. Basha, and K. Shanthi, *Photocatalytic performance of Ru doped anatase mounted on silica for reduction of carbon dioxide*. *Applied Catalysis B-Environmental*, 2006. **62**(1-2).
64. Tan, S.S., L. Zou, and E. Hu, *Photocatalytic reduction of carbon dioxide into gaseous hydrocarbon using TiO<sub>2</sub> pellets*. *Catalysis Today*, 2006. **115**(1-4).
65. Xia, X.-H., et al., *Preparation of multi-walled carbon nanotube supported TiO<sub>2</sub> and its photocatalytic activity in the reduction of CO<sub>2</sub> with H<sub>2</sub>O*. *Carbon*, 2007. **45**(4).
66. Uner, D. and M.M. Oymak, *On the mechanism of photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction with water in the gas phase*. *Catalysis Today*, 2012. **181**(1): p. 82-88.

67. Nguyen, T.-V. and J.C.S. Wu, *Photoreduction of CO<sub>2</sub> to fuels under sunlight using optical-fiber reactor*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2008. **92**(8): p. 864-872.
68. Colthup, N., *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*. 2012: Elsevier Science.
69. Bumbrah, G.S. and R.M. Sharma, *Raman spectroscopy – Basic principle, instrumentation and selected applications for the characterization of drugs of abuse*. Egyptian Journal of Forensic Sciences.
70. Tsai, T.-H., et al., *Label-free identification and characterization of murine hair follicle stem cells located in thin tissue sections with Raman micro-spectroscopy*. Analyst, 2014. **139**(11): p. 2799-2805.
71. Hawi, S.R., et al., *Detection of Membrane-Bound Enzymes in Cells Using Immunoassay and Raman Microspectroscopy*. Analytical Biochemistry, 1998. **259**(2): p. 212-217.
72. Caspers, P.J., et al., *In Vivo Confocal Raman Microspectroscopy of the Skin: Noninvasive Determination of Molecular Concentration Profiles*. Journal of Investigative Dermatology, 2001. **116**(3): p. 434-442.
73. McCreery, R.L., et al., *Noninvasive identification of materials inside USP vials with raman spectroscopy and a raman spectral library*. Journal of Pharmaceutical Sciences, 1998. **87**(1): p. 1-8.
74. Mulvaney, S.P. and C.D. Keating, *Raman Spectroscopy*. Analytical Chemistry, 2000. **72**(12): p. 145-158.
75. Callister, W.D., *Introducción a la ciencia e ingeniería de los materiales*. 2002: Reverté.
76. <https://www.purdue.edu/ehps/rem/rs/sem.htm>. Consulta: [17/03/2016].
77. Vaamonde, A.J.V., J.J. de Damborenea, and J.J.D. González, *Ciencia e ingeniería de la superficie de los materiales metálicos*. 2001: Consejo Superior de Investigaciones Científicas.
78. <http://www.upv.es/entidades/SME/info/753120normalc.html>. Consulta: [17/03/2016].
79. <http://mty.cimav.edu.mx/sem/>. Consulta: [17/03/2016].
80. Guo, B., et al., *Sol gel derived photocatalytic porous TiO<sub>2</sub> thin films*. Surface and Coatings Technology, 2005. **198**(1–3): p. 24-29.
81. Yoshiki, H. and T. Mitsui, *TiO<sub>2</sub> thin film coating on a capillary inner surface using atmospheric-pressure microplasma*. Surface and Coatings Technology, 2008. **202**(22–23): p. 5266-5270.
82. Haimi, E., et al., *Optical and structural properties of nanocrystalline anatase (TiO<sub>2</sub>) thin films prepared by non-aqueous sol-gel dip-coating*. Thin Solid Films, 2011. **519**(18): p. 5882-5886.

83. Solís-Casados, D., et al., *Malachite green degradation in simulated wastewater using Ni<sub>x</sub>:TiO<sub>2</sub> thin films*. Fuel, 2013. **110**(0): p. 17-22.
84. Weckhuysen, B.M. and R.A. Schoonheydt, *Recent progress in diffuse reflectance spectroscopy of supported metal oxide catalysts*. Catalysis Today, 1999. **49**(4): p. 441-451.
85. Murphy, A.B., *Band-gap determination from diffuse reflectance measurements of semiconductor films, and application to photoelectrochemical water-splitting*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2007. **91**(14): p. 1326-1337.
86. <https://www.labsphere.com/labsphere-products-solutions/materials-coatings-2/coatings-materials/spectralon/>. Consulta: [29/03/2016]
87. Goodman, A.M., *Optical interference method for the approximate determination of refractive index and thickness of a transparent layer*. Applied Optics, 1978. **17**(17): p. 2779-2787.
88. Tauc, J., R. Grigorovici, and A. Vancu, *Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium*. physica status solidi (b), 1966. **15**(2): p. 627-637.
89. Escobar-Alarcón, L., et al., *An alternative procedure for the determination of the optical band gap and thickness of amorphous carbon nitride thin films*. Applied Surface Science, 2007. **254**(1): p. 412-415.
90. Harris, D.C., V.B. Navarro, and Á.B. Murcia, *Análisis químico cuantitativo*. 2006: Reverté.
91. Skoog, D.A., et al., *Principios de análisis instrumental*. 2000: McGraw-Hill.
92. Pungor, E. and G. Horvai, *A Practical Guide to Instrumental Analysis*. 1994: Taylor & Francis.
93. Ramalho, R.S., D.J. Beltrán, and F. de Lora, *Tratamiento de aguas residuales*. 1990: Reverté.
94. et, O.D., *Depuración de aguas residuales por medio de humedales artificiales*. Nelson Antequera.
95. [http://www.waters.com/waters/es\\_MX/HPLC---High-Performance-Liquid-Chromatography-Beginner%27s-Guide/nav.htm?cid=10048919&locale=es\\_MX](http://www.waters.com/waters/es_MX/HPLC---High-Performance-Liquid-Chromatography-Beginner%27s-Guide/nav.htm?cid=10048919&locale=es_MX). Consulta: [23/03/2016].
96. [http://www.waters.com/waters/es\\_MX/How-Does-High-Performance-Liquid-Chromatography-Work%3F/nav.htm?cid=10049055&locale=es\\_MX](http://www.waters.com/waters/es_MX/How-Does-High-Performance-Liquid-Chromatography-Work%3F/nav.htm?cid=10049055&locale=es_MX). Consulta: [24/03/016].
97. Skoog, D.A., et al., *Fundamentals of Analytical Chemistry*. 2013: Cengage Learning.
98. Chang, R., et al., *Química, 1*. 1997: McGraw-Hill/Interamericana de México.
99. Stuart, B.H., *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*. 2004: Wiley.

100. Cases, M.V. and A.G. Hens, *Técnicas analíticas de separación*. 1988: Reverté.
101. Zhao, Q. and J.L. Anderson, *Selective extraction of CO<sub>2</sub> from simulated flue gas using polymeric ionic liquid sorbent coatings in solid-phase microextraction gas chromatography*. Journal of Chromatography A, 2010. **1217**(27): p. 4517-4522.
102. Seo, H.O., et al., *Carbon dioxide reforming of methane to synthesis gas over a TiO<sub>2</sub>-Ni inverse catalyst*. Applied Catalysis A: General, 2013. **451**: p. 43-49.
103. Collado, L., et al., *Enhancement of hydrocarbon production via artificial photosynthesis due to synergetic effect of Ag supported on TiO<sub>2</sub> and ZnO semiconductors*. Chemical Engineering Journal, 2013. **224**: p. 128-135.
104. Lee, W.-H., et al., *A novel twin reactor for CO<sub>2</sub> photoreduction to mimic artificial photosynthesis*. Applied Catalysis B: Environmental, 2013. **132–133**: p. 445-451.
105. Akramipour, R., et al., *Combination of counter current salting-out homogenous liquid-liquid extraction and dispersive liquid-liquid microextraction as a novel microextraction of drugs in urine samples*. Journal of Chromatography B, 2016. **1012–1013**: p. 162-168.
106. Hasseine, A., A.H. Meniai, and M. Korichi, *Salting-out effect of single salts NaCl and KCl on the LLE of the systems (water + toluene + acetone), (water + cyclohexane + 2-propanol) and (water + xylene + methanol)*. Desalination, 2009. **242**(1–3): p. 264-276.
107. Karthik, K., S.K. Pandian, and N.V. Jaya, *Effect of nickel doping on structural, optical and electrical properties of TiO<sub>2</sub> nanoparticles by sol-gel method*. Applied Surface Science, 2010. **256**(22): p. 6829-6833.
108. Nakajima, H., et al., *Photoluminescence study of mixtures of anatase and rutile TiO<sub>2</sub> nanoparticles: Influence of charge transfer between the nanoparticles on their photoluminescence excitation bands*. Chemical Physics Letters, 2005. **409**(1–3): p. 81-84.
109. Bouras, P., E. Stathatos, and P. Lianos, *Pure versus metal-ion-doped nanocrystalline titania for photocatalysis*. Applied Catalysis B: Environmental, 2007. **73**(1–2): p. 51-59.
110. Castrejón Sánchez, V.H., *Depósito de películas delgadas de TiO<sub>2</sub> por erosión catódica y su nitruración para posibles aplicaciones fotocatalíticas*. 2015, Doctorado en Ciencia de Materiales, UAEM.
111. Xu, W.-X., et al., *The structure of TiO<sub>x</sub> thin film studied by Raman spectroscopy and XRD*. Applied Surface Science, 1999. **148**(3–4): p. 253-262.
112. Mohamed, S.H. and E.R. Shaaban, *Microstructural, optical and photocatalytic properties of CdS doped TiO<sub>2</sub> thin films*. Physica B: Condensed Matter, 2011. **406**(22): p. 4327-4331.
113. Peralta, E., et al., *Hydroxyl Radicals quantification by UV spectrophotometry*. Electrochimica Acta, 2014. **129**: p. 137-141.

114. Kreutzer, M.T., et al., *Multiphase monolith reactors: Chemical reaction engineering of segmented flow in microchannels*. Chemical Engineering Science, 2005. **60**(22): p. 5895-5916.
115. Diez, L., et al., *High-performance liquid chromatographic assay of hydroxyl free radical using salicylic acid hydroxylation during in vitro experiments involving thiols*. Journal of Chromatography B: Biomedical Sciences and Applications, 2001. **763**(1–2): p. 185-193.
116. Jen, J.-F., M.-F. Leu, and T.C. Yang, *Determination of hydroxyl radicals in an advanced oxidation process with salicylic acid trapping and liquid chromatography*. Journal of Chromatography A, 1998. **796**(2): p. 283-288.
117. Luo, X. and D.C. Lehotay, *Determination of hydroxyl radicals using salicylate as a trapping agent by gas chromatography-mass spectrometry*. Clinical Biochemistry, 1997. **30**(1): p. 41-46.
118. Mizuno, T., et al., *Effect of CO<sub>2</sub> pressure on photocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> using TiO<sub>2</sub> in aqueous solutions*. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 1996. **98**(1–2): p. 87-90.
119. Tseng, I.H., W.C. Chang, and J.C.S. Wu, *Photoreduction of CO<sub>2</sub> using sol-gel derived titania and titania-supported copper catalysts*. Applied Catalysis B-Environmental, 2002. **37**(1).
120. Zhong, H., et al., *Highly efficient water splitting and carbon dioxide reduction into formic acid with iron and copper powder*. Chemical Engineering Journal, 2015. **280**: p. 215-221.
121. Nijssing, R.A.T.O., R.H. Hendriksz, and H. Kramers, *Absorption of CO<sub>2</sub> in jets and falling films of electrolyte solutions, with and without chemical reaction*. Chemical Engineering Science, 1959. **10**(1): p. 88-104.
122. Kucka, L., E.Y. Kenig, and A. Górak, *Kinetics of the Gas–Liquid Reaction between Carbon Dioxide and Hydroxide Ions*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2002. **41**(24): p. 5952-5957.
123. Gondal, S., H.F. Svendsen, and H.K. Knuutila, *Activity based kinetics of CO<sub>2</sub>–OH<sup>-</sup> systems with Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup> and K<sup>+</sup> counter ions*. Chemical Engineering Science, 2016. **151**: p. 1-6.
124. Qin, G., et al., *Photocatalytic reduction of carbon dioxide to formic acid, formaldehyde, and methanol using dye-sensitized TiO<sub>2</sub> film*. Applied Catalysis B: Environmental, 2013. **129**: p. 599-605.
125. Manahan, S.E., *Introducción a la química ambiental*. 2006: Reverte. 760.
126. Wade, L.G., *Organic Chemistry*. 2009: Prentice Hall.

127. Sastre, F., A. Corma, and H. García, *185 nm Photoreduction of CO<sub>2</sub> to Methane by Water. Influence of the Presence of a Basic Catalyst*. Journal of the American Chemical Society, 2012. **134**(34): p. 14137-14141.
128. Green, D. and R. Perry, *Perry's Chemical Engineers' Handbook, Eighth Edition*. 2007: McGraw-Hill Education.
129. Latorre-Sánchez, M., A. Primo, and H. García, *P-Doped Graphene Obtained by Pyrolysis of Modified Alginate as a Photocatalyst for Hydrogen Generation from Water–Methanol Mixtures*. Angewandte Chemie International Edition, 2013. **52**(45): p. 11813-11816.
130. Xiang, Q., J. Yu, and M. Jaroniec, *Graphene-based semiconductor photocatalysts*. Chemical Society Reviews, 2012. **41**(2): p. 782-796.
131. Gusain, R., et al., *Reduced graphene oxide–CuO nanocomposites for photocatalytic conversion of CO<sub>2</sub> into methanol under visible light irradiation*. Applied Catalysis B: Environmental, 2016. **181**: p. 352-362.
132. Schneider, J., et al., *Photocatalysis: Fundamentals and Perspectives*. 2016: Royal Society of Chemistry.

---

## Recomendaciones sobre trabajo futuro

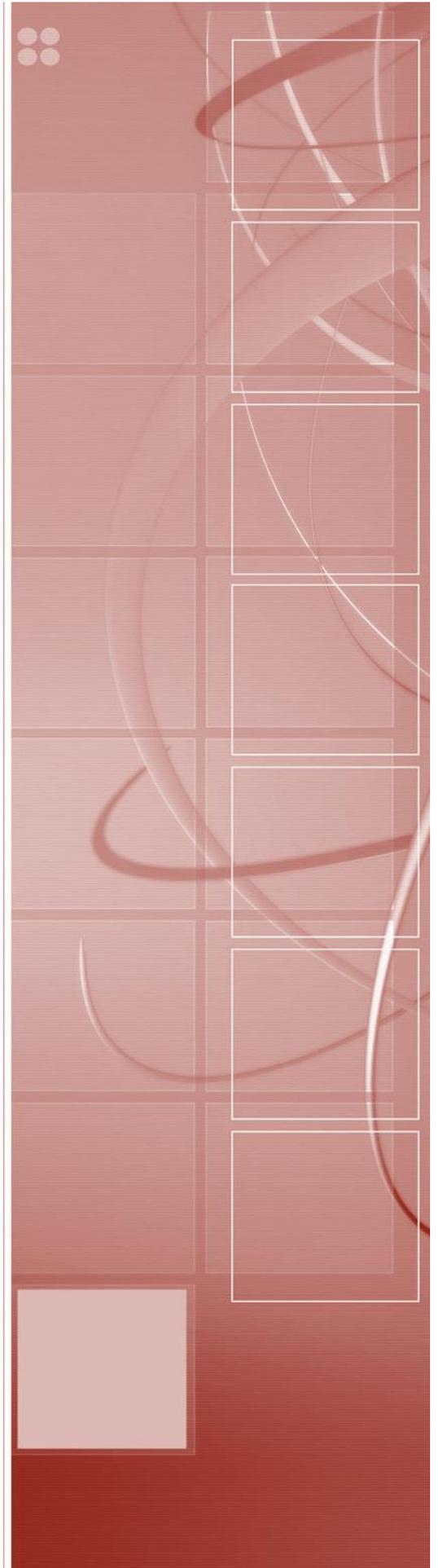
Con base en la experimentación realizada en el presente proyecto de investigación, la autora sugiere retomar los siguientes aspectos en investigaciones posteriores para mejorar la comprensión del proceso de reducción de CO<sub>2</sub> asistido por energía luminosa:

- Síntesis de catalizadores susceptibles de actuar como donadores de electrones para favorecer el proceso de reducción. La preparación del catalizador en forma de película delgada es deseable para descartar el proceso de separación del mismo al final de la reacción. La actividad de los catalizadores bajo irradiación visible también es deseable.
- Optimización del procedimiento de preparación de películas por el método sol-gel al interior de los capilares para obtener recubrimientos de menor espesor que permitan el paso de una mayor cantidad de luz al interior del reactor.
- Realizar estudios espectroscópicos *in-situ* para elucidar los fenómenos que ocurren en el tratamiento fotocatalítico del CO<sub>2</sub> previo a la reacción de foto-síntesis artificial.
- Explorar la influencia de otros agentes reductores como trietanolamina o borohidruro de sodio sobre el proceso de foto-reducción de CO<sub>2</sub>.
- Proponer y validar un mecanismo de reacción a través del seguimiento de la reacción mediante cromatografía de gases y cromatografía de líquidos con detector por índice de refracción.
- Estudio del efecto del diámetro y longitud del reactor capilar sobre el proceso.
- Escalamiento del proceso a una batería de reactores capilares que permita incrementar el volumen de los reactivos en el proceso.



# Anexos

*Reactores capilares para  
fotosíntesis artificial”*



## Anexos

### I. Publicaciones

1. Fotosíntesis artificial: hacia el aprovechamiento del CO<sub>2</sub>.
2. Multiphase photo-capillary reactors coated with TiO<sub>2</sub> films: Preparation, characterization and photocatalytic performance.
3. Photocatalytic activity of Cu<sub>2</sub>O supported on multi layers graphene for CO<sub>2</sub> reduction by water under batch and continuous flow.

# FOTOSÍNTESIS ARTIFICIAL: HACIA EL APROVECHAMIENTO DEL CO<sub>2</sub>

## Artificial photosynthesis: towards CO<sub>2</sub> utilization

LOURDES HURTADO<sup>1</sup>, REYNA NATIVIDAD\*<sup>1</sup>

\*Correo electrónico: reynanr@gmail.com

Recepción: 27 de agosto de 2013.

Aceptación: 20 de noviembre de 2013.

### RESUMEN

La fotosíntesis artificial es un proceso emergente que busca convertirse en una alternativa energética mediante el aprovechamiento del CO<sub>2</sub> atmosférico, transformándolo en hidrocarburos e hidrógeno, con reactivos de amplia disponibilidad como agua y luz solar. Se ha evidenciado su viabilidad desde el punto de vista técnico y es por ello que existe un interés creciente a nivel mundial por profundizar en el tema y ofrecer una solución integral a la problemática generada por la elevada concentración de este gas en la atmósfera. Aunque la investigación realizada hasta el momento en este ámbito marca una tendencia favorable a la producción de químicos con valor comercial, aún es posible optimizar el proceso, comprendiendo cada etapa del proceso de fotosíntesis natural para transferir exitosamente lo esencial al proceso artificial. El tema de fotosíntesis artificial es vasto y se presentan solamente generalidades y áreas de oportunidad para la mejora de dicho proceso.

*Palabras claves:* calentamiento global, dióxido de carbono, fotocatalisis.

### ABSTRACT

Artificial photosynthesis is an emerging process which is called to become a clean energetic alternative by approaching atmospheric CO<sub>2</sub> and its transformation to hydrocarbons and hydrogen using water and sunlight as reagents given its wide availability. The viability of this process has been technically proven and nowadays there is a growing interest in the study of this field because of its important contribution as component of an integral solution against global warming. Exists evidence about the positive tendency in the production of high-value chemicals by using this technology but research still be focused in the comprehensive study of steps of natural photosynthesis in order to transfer successfully the essential features to artificial process. This subject is vast and therefore this work aims to summarize general aspects and some current issues related to artificial photosynthesis process.

*Key words:* Global warming, carbon dioxide, photocatalysis.

<sup>1</sup> Universidad Autónoma del Estado de México, Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable UAEM-UNAM, Km.14.5 Carretera Toluca-Atzacomulco, CP 50200, Toluca, Estado de México, México.

## INTRODUCCIÓN

Los efectos del calentamiento global son evidentes en nuestra vida diaria. Sequías, inundaciones, alteración de los ciclos de lluvia, afectación de cultivos y extinción de especies por daño a su hábitat, constituyen una serie de eventos que amenazan el bienestar de la humanidad y que encuentran su origen en el daño irreversible que las actividades humanas han provocado al equilibrio ambiental. Es bien sabido y aceptado que los gases de efecto invernadero y su persistencia en la atmósfera son la mayor contribución al cambio climático. Así, el dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) producto de actividades antropogénicas es entre los gases de efecto invernadero el que representa la mayor contribución a este fenómeno. La principal fuente de emisiones de CO<sub>2</sub> es la quema de combustibles de origen fósil, además de aquellas producto del transporte e industrialización. Informes recientes han permitido conocer que la concentración atmosférica de CO<sub>2</sub> ha alcanzado niveles cercanos a las 400 ppm mostrando un incremento constante en los últimos 200 años [1].

Aunque los efectos negativos del cambio climático son evidentes, no puede dejarse de mencionar que por extraño que pueda parecer, esta situación ha traído beneficios para determinadas poblaciones del planeta. Un claro ejemplo es el desarrollo de la agricultura y ganadería en lugares típicamente inhóspitos como por ejemplo, Groenlandia, que en cuatro años ha duplicado el volumen de cultivos de papas alcanzando 100 toneladas en 2012, disminuyendo su dependencia alimentaria de Dinamarca. El ejemplo anterior es ya una realidad y actualmente se encuentran en desarrollo propuestas que modificarían el curso de las actividades económicas a nivel mundial, como la apertura de rutas marítimas a través del Ártico, la explotación de yacimientos petrolíferos y mineros en zonas anteriormente gélidas y el desarrollo de actividades turísticas

en lugares típicamente fríos. Aunque el panorama luce alentador para ciertas regiones, lo cierto es que a nivel global los efectos negativos cobran mayor notoriedad día con día y por ello su mitigación ha sido objeto de estudio y discusión, de donde han emanado conclusiones de amplia aceptación como las formuladas por The Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC), The Berkeley Earth Surface Temperature (BEST) project y el informe Stern, entre otros.

El *informe Stern* sobre la economía del cambio climático es un estudio realizado por el economista Sir Nicholas Stern que evalúa el impacto del cambio climático y calentamiento global sobre la economía a través de una perspectiva internacional. En dicho informe se advierte sobre el peligro que representa para la población mundial el incremento en la temperatura del planeta además de la grave problemática económica y social que representará para los gobiernos de todo el mundo si no se toman acciones contundentes desde ahora. Entre las acciones recomendadas en su informe, Stern menciona que para brindar una respuesta efectiva a la reducción de emisiones, las políticas instauradas deben tomar en cuenta tres elementos: 1) Precio del carbono, a través de impuestos a la población y la instauración de un esquema de bonos de emisiones de carbono; 2) Política tecnológica orientada al desarrollo y uso a gran escala de productos de alta eficiencia con reducción de niveles de carbono; 3) Cooperación internacional para la integración de políticas de desarrollo, intercambio de información regional y sobre el impacto del cambio climático, donde además, los países ricos deberían facilitar asistencia a aquellos en vías de desarrollo. El informe también refiere que la no mitigación del cambio climático actualmente cuesta a la sociedad al menos 5% del PIB y si las predicciones más dramáticas se cumplen, este costo podría

alcanzar el 20% del PIB. Según su estudio, si se destinase anualmente el 1% del PIB a la reducción de emisiones, podría estabilizarse el nivel de CO<sub>2</sub> atmosférico alrededor de 550 ppm para el año 2050, evitando así daños catastróficos en un futuro. De acuerdo con sus estimaciones, si la sociedad a nivel mundial participara en acciones de mitigación de reducción de emisiones, la economía obtendría un beneficio de alrededor de \$2.5 trillones de dólares anualmente.

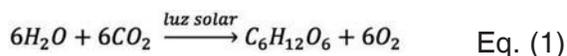
La reducción de emisiones, captura y transformación de CO<sub>2</sub> a productos con valor comercial son temas de gran relevancia y que ya han sido estudiados con anterioridad. En el primer caso, con la instauración del protocolo de Kioto en 1997 se buscó comprometer a los países firmantes a llevar a cabo acciones que regularan la emisión del gas a la atmósfera. En cuanto a la captura de dióxido de carbono hay avances significativos y actualmente las técnicas de adsorción, absorción, separación por membranas y procesos criogénicos están disponibles para tal fin. Finalmente, la transformación de dióxido de carbono a productos químicos de amplia demanda requiere de mayor investigación y desarrollo, y es así como surge el interés por incursionar en el proceso conocido como fotosíntesis artificial. Este proceso ha sido estudiado desde finales del siglo pasado con la promesa del desarrollo de no sólo una alternativa energética, sino de una estrategia de remediación ambiental. Por lo tanto, en este documento se pretende plasmar generalidades y áreas de oportunidad de mejora del proceso de fotosíntesis artificial.

## FOTOSÍNTESIS ARTIFICIAL

La fotosíntesis artificial se refiere a la serie de etapas mediante las que el dióxido de carbono puede transformarse en productos con valor comercial empleando energía luminosa, agua

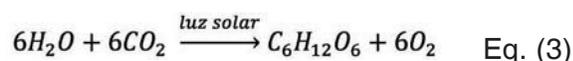
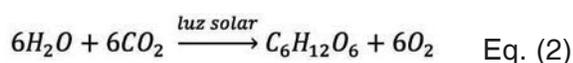
y un catalizador, generando en un proceso atractivo desde el punto de vista técnico y económico. Este proceso se ha nombrado “fotosíntesis artificial” debido a la similitud que guarda con el proceso mediante el cual las plantas transforman el CO<sub>2</sub> atmosférico a glucosa y otros carbohidratos, aunado a la liberación de oxígeno molecular para el aprovechamiento del ser humano.

El proceso de fotosíntesis natural se desarrolla en dos fases: luminosa y oscura. En la fase luminosa el proceso inicia con la absorción de luz proveniente del sol a través de pigmentos, entre ellos, la clorofila. Enseguida, se da paso a una serie de reacciones inducidas por la luz en la transferencia de electrones que da lugar a la formación de especies que almacenan la energía absorbida como el adenin trifosfato (ATP) y la nicotinamida adenina dinucleotido fosfato (NADPH) así como a la oxidación de la molécula de agua y la consiguiente liberación de oxígeno molecular. En la fase oscura de la fotosíntesis, el CO<sub>2</sub> se reduce con el ATP y el NADPH formando los enlaces covalentes C-C de glucosa y otros carbohidratos. Las células de las algas obtienen el CO<sub>2</sub> directamente del agua que las rodea y en las plantas, el gas llega a las células a través de los estomas, ubicados en las hojas y tallos verdes. La fotosíntesis natural ocurre de acuerdo con la siguiente reacción [2]:

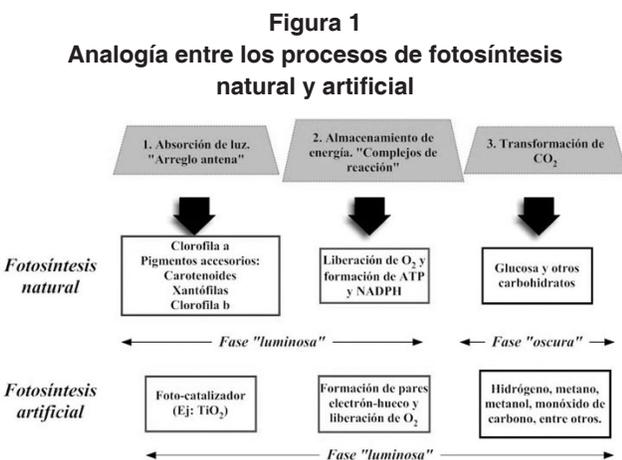


La intención de la fotosíntesis artificial es precisamente mimetizar el proceso natural y de forma asistida aprovechar el exceso de CO<sub>2</sub> para su transformación a hidrocarburos y su eventual aplicación como combustibles. En este entendido, el proceso artificial inicia con la absorción de luz por el catalizador empleado dando origen a los pares electrón-hueco cuya principal función es la transferencia de cargas y el almacenamiento de energía. Enseguida,

la interacción de la molécula de agua con los huecos presentes conlleva a la descomposición de la molécula de agua y la liberación de oxígeno. Aquí, si el producto deseado es hidrógeno, la oxidación de iones  $H^+$  dará lugar a la formación de  $H_2$ . En contraparte, si el objetivo es sintetizar hidrocarburos, el  $CO_2$  será reducido con las condiciones de reacción ácido-base que aseguren la mayor selectividad hacia el producto deseado. Así, el proceso artificial para producción de hidrógeno (Eq. 2) y metano (Eq. 3), por mencionar algunos posibles productos, se describe de acuerdo con [3]:



Resumiendo, en ambos procesos de síntesis es posible identificar tres etapas, en primera instancia la absorción de luz o también llamado "arreglo antena" seguido por la formación de complejos de reacción y por último la reducción de  $CO_2$ . La figura 1 resume las características esenciales de cada proceso:



Fuente: creación del autor.

Cabe mencionar que la selección del catalizador es un punto clave del éxito del proceso de fotosíntesis artificial pues mientras

las plantas contienen una serie de pigmentos que en conjunto permiten absorber la totalidad del espectro de la luz solar (~350-900 nm.), un gran porcentaje de investigación en procesos fotocatalíticos se ha centrado en aquellos basados en  $TiO_2$  que, aunque es ambientalmente benigno y químicamente estable, únicamente absorbe energía con longitud de onda menor a 400 nm. A pesar de que hay innumerables investigaciones con respecto al dopaje del  $TiO_2$  para extender su intervalo de absorción, la síntesis de un catalizador que supere el desempeño del  $TiO_2$  sigue representando un área de oportunidad para este proceso. En particular, en nuestro país, Conacyt a finales de año pasado consideró a la fotosíntesis artificial como una iniciativa de energía renovable y hoy en día la investigación en el país se centra principalmente en el desarrollo de nanomateriales para su utilización como fotocatalizadores más eficientes.

Sin embargo, de acuerdo con la literatura especializada, el reactor y la forma de poner en contacto los reactivos también impacta de manera importante el rendimiento y la selectividad del proceso. En la investigación efectuada predomina la configuración del reactor de flujo continuo donde la fase gaseosa y el agente reductor se ponen en contacto con el catalizador, generalmente en suspensión. Con estos elementos los máximos rendimientos alcanzados para producción de metano son menores a  $10 \mu\text{mol}$  tras 65 horas de reacción. Por lo tanto, resulta importante explorar otras opciones de configuraciones de reactor como lo son los reactores capilares. En este sentido, el único reporte de fotosíntesis de  $CH_4$  a partir de la reducción de  $CO_2$  en micro-reactores es la investigación de Alxneit [4] donde se empleó al vapor de agua como agente reductor con  $TiO_2$  depositado sobre una ventana de zafiro bajo irradiación de una lámpara de Hg/Xe. La producción reportada de  $CH_4$  fue  $20 \mu\text{mol} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$  después de 250 minutos.

Finalmente, se puede concluir que el proceso de fotosíntesis artificial es viable y su mejora depende tanto del desarrollo de fotocatalizadores eficientes así como del desarrollo de reactores que permitan el uso óptimo de dichos catalizadores. Actualmente este problema está siendo abordado por el grupo de Ingeniería Química del Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable UAEM-UNAM. Aunque en el presente análisis se ha abordado el desarrollo de una alternativa para mitigar los efectos del CO<sub>2</sub> atmosférico, es claro que la problemática debe ser manejada de forma integral y multidisciplinaria, pues es indispensable una mayor responsabilidad social para cumplir con acciones que fomenten la sustentabilidad en nuestras actividades cotidianas.

## REFERENCIAS

- [1] IPCC (2007), *Fourth Assessment Report: Climate Change*, 18.
- [2] Kalyanasundaram K, Graetzel M. (2010), "Artificial photosynthesis: biomimetic approaches to solar energy conversion and storage", *Current Opinion in Biotechnology*, 21, 298-310.
- [3] Koci K., Obalova L., Lacny Z. (2008), "Photocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> over TiO<sub>2</sub> based catalysts", *Chemical Papers*. 62, 1-9.
- [4] Alxneit I., Corboz M. (1999), "Influence of photoadsorbed O<sub>2</sub> on the photoreduction of CO<sub>2</sub> with H<sub>2</sub>O at the surface of TiO<sub>2</sub>", *J Phys IV France*, 295-299.



# Multiphase photo-capillary reactors coated with TiO<sub>2</sub> films: Preparation, characterization and photocatalytic performance



L. Hurtado<sup>a</sup>, D. Solís-Casados<sup>a</sup>, L. Escobar-Alarcón<sup>b</sup>, R. Romero<sup>a</sup>, R. Natividad<sup>a,\*</sup>

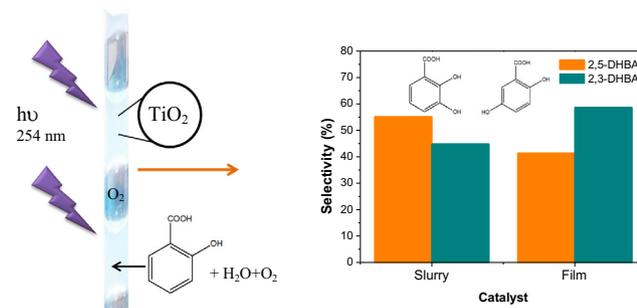
<sup>a</sup> Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable, UAEMex-UNAM, Universidad Autónoma del Estado de México, km 14.5 Toluca-Atacomulco Road, 50200 Toluca, Mexico

<sup>b</sup> Departamento de Física, Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, Mexico

## HIGHLIGHTS

- Quartz capillaries were coated with TiO<sub>2</sub> films by sol-gel method.
- TiO<sub>2</sub> coated capillaries were assessed as multiphase photocatalytic reactors.
- TiO<sub>2</sub> film precursors volumetric ratio and number of coating cycles affect oxidation rate.
- A multiphase photocatalytic capillary reactor allows tuning product distribution.

## GRAPHICAL ABSTRACT



## ARTICLE INFO

### Article history:

Received 1 April 2016

Received in revised form 27 May 2016

Accepted 1 June 2016

Available online 2 June 2016

### Keywords:

Photocatalysis

TiO<sub>2</sub>

2-hidroxibenzoic acid

Taylor flow

Catalyst immobilization

## ABSTRACT

Quartz capillaries were assessed as multiphase photocatalytic reactors. The tested reaction was the salicylic acid (2-dihydroxibenzoic acid) oxidation. The catalyst (TiO<sub>2</sub>) was either in slurry or immobilized by sol-gel method onto the capillary wall. All experiments were conducted under oxygen flow and Taylor flow hydrodynamic regime. TiO<sub>2</sub> films were characterized by Raman spectroscopy, diffuse reflectance UV–vis spectroscopy and scanning electronic microscopy. The effect of two synthesis variables was established. These variables were volumetric ratio of precursors solutions (i-PrO:2-propanol:nitric acid) and number of capillary coating cycles. These variables were found to importantly affect film homogeneity and oxidation rate. The highest initial reaction rate ( $106.32 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ ) was obtained when using the TiO<sub>2</sub> as film prepared with a precursors volumetric ratio of 1:15:1 and with two coating cycles. For comparison purposes, the same oxidation process was conducted in a stirred reactor and it was found that the reaction rate value is diminished by almost four times in comparison with that obtained under Taylor flow in the capillary reactor. Selectivity was found to be dependant on the type of catalyst addition, slurry or immobilized. Catalytic films employed in this non-common reaction system were reused three times losing less than 10% of their photocatalytic activity. The photonic efficiency was found to be two orders of magnitude higher in the coated capillary reactor than in the slurry stirred reactor.

© 2016 Elsevier B.V. All rights reserved.

## 1. Introduction

Heterogeneous photocatalysis has been recognized as an advanced oxidation process (AOP) able to successfully degrade

and mineralize a wide range of toxic organic compounds [1–4]. Nevertheless, in the last decade and in the context of green chemistry, special attention has been given to photocatalytic processes to conduct selective photocatalyzed oxidation reactions [5,6]. In either type of photocatalytic processes, advanced or selective oxidation, the essential components are the catalyst, the radiation source, the chemical compound to be degraded and the

\* Corresponding author.

E-mail address: [reynanr@gmail.com](mailto:reynanr@gmail.com) (R. Natividad).

photoreactor. In this sense, there are various plausible reactor configurations reported in literature, most of them aiming at maximizing photonic efficiency. This efficiency depends on the parameters affecting reaction rate, the incident radiation and the surface illuminated per volume inside the reactor [7]. Therefore, by changing the catalyst type and concentration, reagents concentration and the irradiated area and volume, the photonic efficiency can be tuned.

In this context, capillary reactors are expected to be efficient for photocatalytic applications due to a higher illuminated surface area, lower pressure drop, functionalized surfaces as well as improved mass and heat transfer compared to traditional batch reactors [8,9]. The great performance in mass and heat transfer in capillary channels are based on their specific hydrodynamics characteristics. Regarding this feature, different flow patterns have been observed inside a capillary channel, for example annular, bubbly, churn, and slug or also called Taylor flow. This type of flow consists of an arrangement of elongated bubbles and liquid *slugs*. It has been reported that the hydrodynamics of this flow pattern improves the mass transfer due to the thin layer of liquid formed between the gas phase and the wall of the channel, minimizing the resistance to mass transfer [10]. Also, the phenomena in one capillary can be extrapolated to a bunch of capillaries [11,12]. This makes the scaling up of a process conducted in a capillary reactor relatively easier than one performed in a typical stirred tank reactor. Albeit the attractive features of capillary reactors and Taylor flow, their application to heterogeneous photocatalytic processes is rather scarce. Thus, this work aims to assess the performance of such technology (multiphase capillary reactors) in photocatalysis. This was conducted with TiO<sub>2</sub> in slurry and immobilized as a film onto the capillary reactor wall. It is well known that TiO<sub>2</sub> is an efficient photocatalyst and exhibits a high oxidative power, high stability, low cost and relatively low toxicity [13]. It is very common to use TiO<sub>2</sub> powder in photocatalytic processes due to its large surface area/volume ratio which improves the photocatalytic efficiency. However, the use of a slurry catalyst implies an additional step in the process, i.e. separate and recover catalyst from reaction media. In order to address this issue an alternative route is to immobilize the catalyst onto a suitable support as a thin film. Albeit the existent catalytic thin film preparation methods (chemical vapor deposition [14], chemical spray pyrolysis [15], pulsed laser deposition [16] and sol–gel method [17,18]), in this work we use the sol–gel method since it was considered the most suitable one from a geometric point of view.

The elected model molecule to assess the performance of the proposed multiphase photo-reaction system was salicylic acid or also called 2-dihydroxibenzoic acid (2-DHBA). This molecule is considered as representative of the soluble aromatic compounds and possesses both, intramolecular and intermolecular hydrogen bonds (see Fig. 1) [19]. In addition, the reported salicylic acid degradation mechanism [20] suggests a number of parallel and consecutive reactions. This type of mechanism is desirable to assess the versatility of the proposed reaction system to tune products distribution.

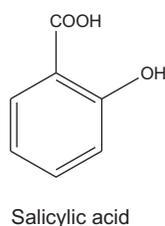


Fig. 1. Chemical structure of salicylic acid (SA) or 2-dihydroxibenzoic acid (2-DHBA).

## 2. Experimental methods

### 2.1. Reagents

Titanium (IV) isopropoxide (i-PrO) Ti[OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>4</sub> (97%) was purchased from Sigma-Aldrich. 2-propanol CH<sub>3</sub>CHOHCH<sub>3</sub> and nitric acid HNO<sub>3</sub> (70%) were purchased from Fermont. 2-dihydroxibenzoic acid (2-DHBA), 2,3-dihydroxibenzoic acid (2,3-DHBA), 2,5-dihydroxibenzoic acid (2,5-DHBA) and ortho-phosphoric acid (85% in aqueous solution) were supplied by Sigma-Aldrich. Potassium phosphate (K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) and methanol HPLC degree were purchased from Fermont. Deionized water was employed at all experiments. All chemicals were used as received without further purification except the mobile phase for HPLC analysis. Quartz rounded capillaries with inner diameter of 0.003 m, 0.001 m thickness and 0.2 m length were employed as substrates.

### 2.2. Thin films preparation

Capillary-channels were washed, rinsed with distilled water and dried at 150 °C for 2 h before impregnation of precursors of TiO<sub>2</sub> by sol-gel method. Quantities of precursors were selected according to the desired properties of the thin films. The first studied synthesis variable was the alkoxide:alcohol ratio. For this purpose, solutions with volumetric ratios of i-PrO:2-propanol:nitric acid equal to 1:5:0.5, 1:10:1, 1:15:1, 1:20:1 and 1:50:1, were prepared. Once the optimal precursors ratio was established according to photocatalytic performance on 2-dihydroxibenzoic acid degradation, the next step was to determine the number of coating cycles that leads to the highest degradation rate of the model molecule. The tested number of coating cycles were 1, 2 and 3. Regarding films preparation, alcohol and isopropoxide were mixed in a glass beaker and finally nitric acid was dropwise added. Precursors solution was kept under magnetic stirring for 4 h at 800 rpm avoiding contact with air. Once the precursor sol was homogenized, dried substrate was completely immersed in a receipt containing sol phase during 60 s and thrown out. The resulting film outside the channel was taken away. After impregnation, the substrates were calcined at 450 °C for 5 h at a heating rate of 10 °C per minute and finally cooled down to room temperature.

### 2.3. Films characterization

The resulting TiO<sub>2</sub> films were characterized by scanning electron microscopy (SEM) and Raman (RS) and UV-Visible spectroscopies. The Raman spectra were acquired using an HR LabRam 800 system equipped with an Olympus BX40 confocal microscope. SEM images provided information about the morphology of samples and were obtained with a JEOL microscope (Model JSM-6510LV) equipped with an Oxford INCA Penta FETx3 EDS system. Values of band gap energy and film thickness were estimated by using the Tauc and Goodman method respectively from UV-vis spectra obtained with a Perkin Elmer Lambda 35 UV-vis spectrometer equipped with a Labsphere RSA-PE-20 integrating sphere of 50 mm of diameter. The material used as reference was Spectralon.

### 2.4. Reaction set-up and chemical analysis

The capillary reaction system is shown in Fig. 2 and it was configured as follows: capillary channel with internal coating of TiO<sub>2</sub> worked as reaction zone. Inlets of liquid and gas phases were placed in a “T” junction located at the top of the channel. Liquid phase consisted of an aqueous solution of 2-DHBA [100 ppm] and was introduced to the system driven by a peristaltic pump (Cole-Parmer model 7553-30) from the reservoir vessel containing

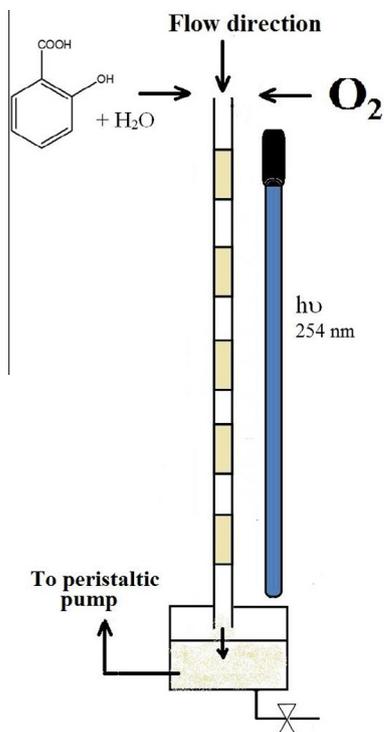


Fig. 2. Capillary reactor system configuration.

45 mL at the beginning of the experiment, the pump head selected was a Masterflex 7016-20 with a silicon tubing L/S 16. Gas phase was oxygen provided directly from the cylinder (Infra 99.5%) and the entrance flow was regulated by a mass flow controller (Aalborg GFC17). Liquid deposit was kept under constant temperature of 35 °C by employing a water bath. Due to the strong influence of the rheological properties of working fluids over the Taylor flow pattern, it was explored an interval of temperature of the liquid between 25 and 40 °C and it was found that 35 °C was the temperature which offers a better control and stability of the flow pattern. Temperature was continuously measured with a temperature sensor (Conductronic STD11MonoB11). The source of radiation consisted of a UVP-Pen Ray lamp model 3SC-9. This mercury lamp possesses its main emission at 254 nm. Irradiation flux was determined with a UVP® radiometer model UVX equipped with an UV sensor (254 nm). The lamp was located next to the channel at a distance of 0.002 m from the external wall of the capillary reactor and with this configuration, the photonic flux inside the channel was determined to be 3.92 mW cm<sup>-2</sup>. Prior photo-reaction, liquid and gas velocities were regulated until the Taylor flow-pattern was observed. The amount of catalyst per liter of solution inside the coated capillary reactor was determined to be 1.43 g L<sup>-1</sup>. Additional experiments were conducted to determine the effect of adding oxygen rather than air and to establish whether or not Taylor flow favours oxidation over bubbly flow. Samples were withdrawn from the liquid reservoir periodically for chemical analysis. Control experiments included adsorption and photolysis. Also, the effect of hydrodynamics on conversion and selectivity was studied by conducting the reaction not only in a capillary reactor but also in a stirred tank reactor. The experiment conducted in a stirred tank reactor was performed by placing 45 mL of 2-DHBA acid solution [100 ppm] and TiO<sub>2</sub> Degussa P25 (catalyst concentration equal to 0.5 g L<sup>-1</sup>) in a flask which also was equipped with an oxygen distributor at the bottom. This catalytic suspension was kept at 35 °C and under magnetic stirring (800 rpm) until the end of the experiment. Oxygen was bubbled continuously at a flow equal to

20 mL min<sup>-1</sup>. For selected experiments the dissolved oxygen concentration was determined by a dissolved oxygen portable meter from HACH (HQ 40d). The employed radiation source was the same previously described for the capillary reactor and in this case was placed inside the suspension at the centre of the flask. The photonic flux inside this reactor was determined to be 7.56 mW cm<sup>-2</sup>. For samples of catalytic suspensions, prior to analysis it was necessary to separate the powder by centrifugation at 10,000 rpm during 10 min.

Degradation of the 2-DHBA molecule was established by UV–vis spectroscopy in a HACH 5000 equipment following the absorbance change at 299 nm. The molecule mineralization degree at the end of the photocatalytic process was established by Total Organic Carbon (TOC) analysis by employing a Shimadzu TOC-L<sub>CPN</sub> device. Furthermore, the main reaction intermediates were identified and quantified by high performance liquid chromatography in a HPLC Waters 1015 equipment operating in isocratic mode with a Sigma-Aldrich® Discovery C18 column at room temperature. Mobile phase composition was determined to be K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> buffer: Methanol in a 65:35 ratio. Buffer pH was adjusted to 2.5 with ortho-phosphoric acid prior to be mixed with methanol. The mobile phase flow was kept constant (1.35 mL min<sup>-1</sup>) during analysis. The UV detector of the equipment was configured to 299 nm for 2-DHBA and 315 nm for 2,3-DHBA and 2,5-DHBA.

### 3. Results and discussion

#### 3.1. Thin films characterization

##### 3.1.1. Morphology

The inner wall of quartz capillaries was coated with TiO<sub>2</sub> films as is revealed by the microscopies shown in Fig. 3. These are representative of different films obtained depending on synthesis conditions. In all of them, the deposited film over the quartz wall is evident. However, there are remarkable differences that depend on the precursors dilution degree. By increasing the alcohol:alcoxide ratio, the transparency in the obtained films was considerably higher. This fact was initially desirable due to the photocatalytic application. On the other hand, however, it was found that the low thickness of the film likely is related to the partial or complete separation from the substrate resulting in low photocatalytic activity. Three representative cases of the degree of dilution are presented. When films were prepared with the volumetric ratio of the sol precursor (i-PrO:2-propanol:HNO<sub>3</sub>) equal to 1:5:0.5 (Fig. 3A), lumps of approximately 100 μm were observed over the main film. Additionally, an important degree of cracking in the film was also detected. The next studied volumetric ratio was 1:25:1 (Fig. 3B). In this case, cracks in the film were also detected, although the formation of lumps was discarded given the higher solubility of the precursor sol. Finally, the volumetric ratio equal to 1:50:1 (Fig. 3C) allowed the formation of films without lumps neither considerable breakages on the surface (size < 5 μm). Furthermore the opacity of the film was considerably diminished in comparison with more concentrated preparations. These differences were definitely expected to have an impact on catalytic performance and this will be discussed in another section. Meanwhile, the characterization results presented here will be focused on the films prepared with the volumetric ratio equal to 1:15:1 due to its higher photocatalytic activity in the degradation and mineralization of 2-DHBA. Fig. 4 presents a typical micrography of as-prepared quartz substrate internally covered with TiO<sub>2</sub> with a volumetric ratio of 1:15:1 exposed to two dip-coating and calcination cycles. As one can see, the film is mainly conformed by a regular coating without excessive lumps or fractures. Also, it is worth noticing that the film was not damaged by cutting the capillary

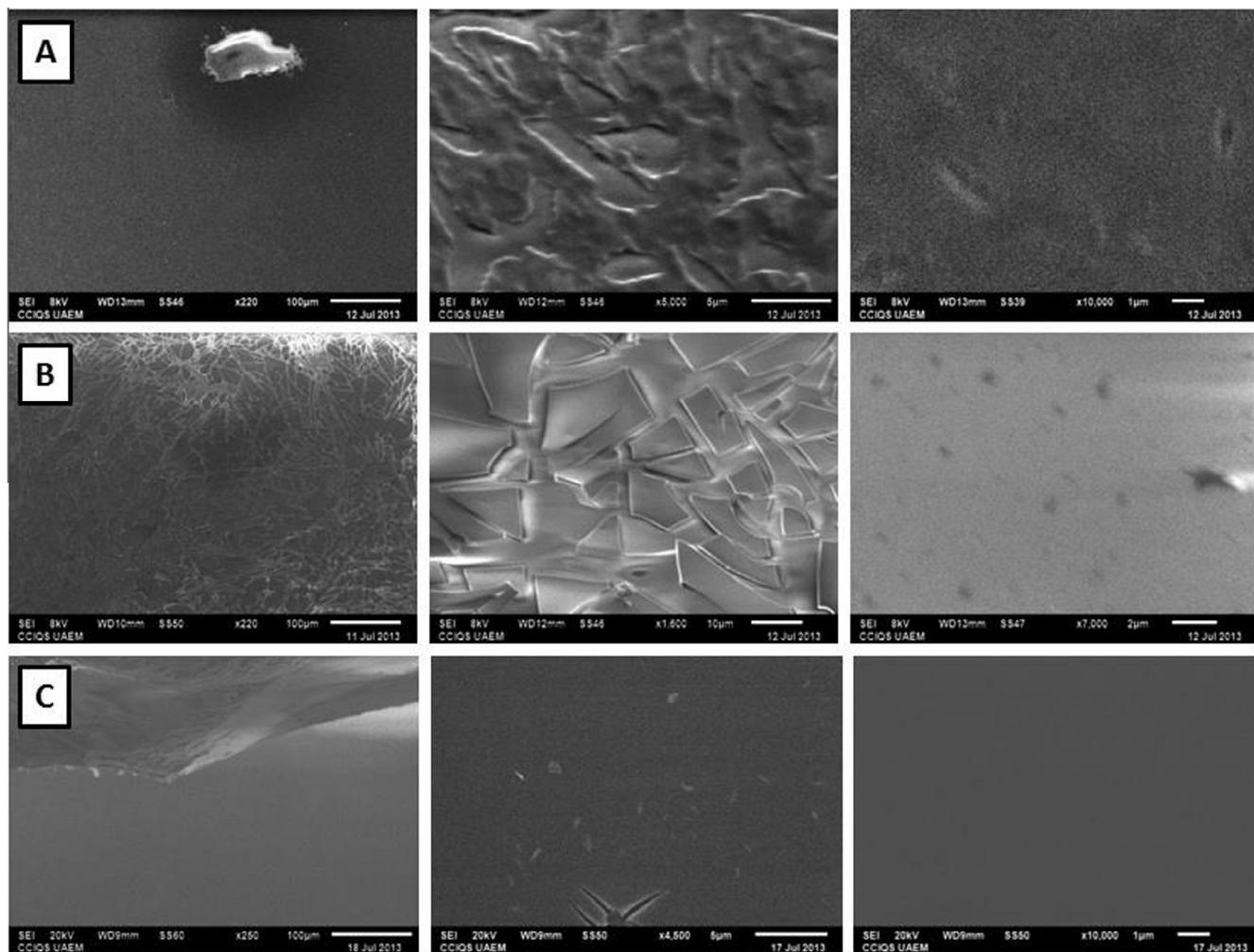


Fig. 3. SEM images of films prepared at volumetric ratio i-PrO:2-propanol:HNO<sub>3</sub>: A-1:5:0.5; B-1:25:1; C-1:50:1.

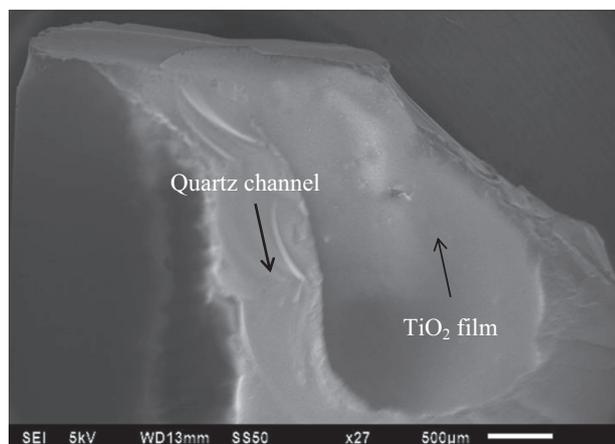


Fig. 4. SEM image of quartz capillary coated with TiO<sub>2</sub> film prepared with a volumetric proportion (i-PrO:2-propanol:HNO<sub>3</sub>) 1:15:1.

to obtain this image indicating that the film was strongly adhered to the wall because of the sol acidity (pH < 2) used.

### 3.1.2. Raman spectroscopy

Microstructure characterization of films performed by Raman spectroscopy confirms the deposit of TiO<sub>2</sub> over the surface of

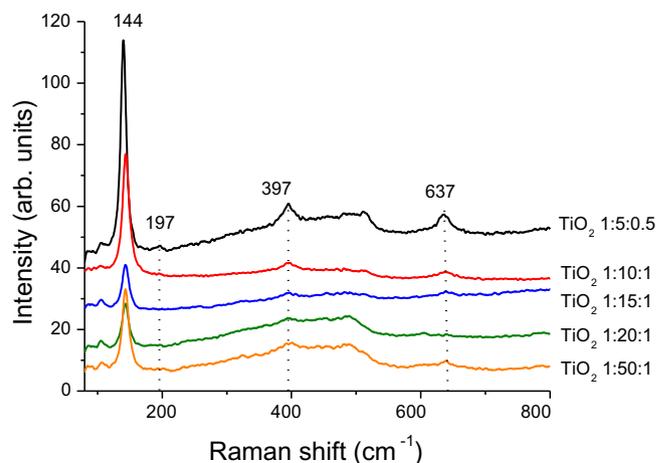


Fig. 5. Raman spectra of TiO<sub>2</sub> films samples as function of volumetric ratio of precursors i-PrO:2-propanol:HNO<sub>3</sub>.

substrates. The Anatase phase was identified as the only TiO<sub>2</sub> crystalline phase characterized by five active Raman modes peaking at 144, 197, 397, 513 and 637 cm<sup>-1</sup>, as is shown in Fig. 5. The most intense signal appears at 144 cm<sup>-1</sup> and is characteristic of anatase phase. Table 1 summarizes the point group symmetry corresponding to the band assignment reported by Karthik et al. [21].

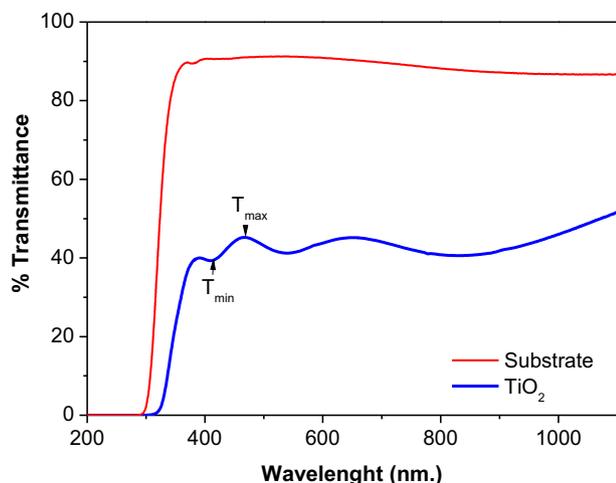
**Table 1**  
Active Raman modes of anatase phase of TiO<sub>2</sub>.

Location	Point group symmetry
144 cm <sup>-1</sup>	E <sub>g</sub>
197 cm <sup>-1</sup>	E <sub>g</sub>
397 cm <sup>-1</sup>	B <sub>1g</sub>
513 cm <sup>-1</sup>	A <sub>1g</sub>
637 cm <sup>-1</sup>	E <sub>g</sub>

In Fig. 5, a slight displacement and changes on intensities of the peak at 144 cm<sup>-1</sup> can be observed. This could be attributed to variations in composition of the precursor sol. It was found that for a less diluted precursor sol (1:5:0.5) the signals are clearly identified. As dilution increases, however, the Raman intensity decreases and the bands at higher frequencies almost disappear and only the signal corresponding to 144 cm<sup>-1</sup> is noticeable. Additionally, at the higher dilutions a broad band peaking around 450 cm<sup>-1</sup>, attributed to the quartz substrate, is clearly seen. This result suggests films with lower thicknesses as the dilution increases. This fact is expected since the growing of films is strongly influenced by dilution degree as has been previously shown by SEM images albeit our main interest was to keep crystalline phase of TiO<sub>2</sub> in order to explain the influence of precursor sol over photocatalytic activity. Despite the vast literature regarding Raman spectroscopy for TiO<sub>2</sub> samples, the study of structural characterization of thin films is limited but an interesting fact is provided by Xu and co-workers [22]. In such a study, the Ti-O stretching modes normal to the film plane, A<sub>1g</sub> + B<sub>1g</sub>, are suppressed due to dimensional limitations in the film plane. The suppression of these vibration modes means that the film has a very low thickness. This fact may help to explain the reason to observe only four typical bands of anatase phase in our samples instead of five.

### 3.1.3. Optical characterization

Since the application of thin films is related to photocatalytic processes, we consider essential to characterize them from the optical perspective; specifically, estimation of film thickness, refractive index and band gap energy. For the first two parameters, the optical interference Goodman method for the approximate determination of a transparent layer on a transparent substrate was selected [23]. The required experimental information is obtained from a single spectrophotometric study recording transmittance of the catalytic film and its substrate (see Fig. 6). It must



**Fig. 6.** Transmittance spectra of a TiO<sub>2</sub> film and the substrate. Precursors volumetric ratio equal to 1:15:1.

be considered that the film and the substrate are assumed to be nondispersive over the wavelength region of interest.

Thus, for refractive index estimation of thin films, Eq. (1) must be evaluated:

$$n_{film} = \left\{ \frac{-(n_0^2 + n_2^2)(1 - 2\rho_{T2}) + [(n_0^2 + n_2^2)^2(1 - 2\rho_{T2})^2 - 4n_0^2 + n_2^2]^{1/2}}{2} \right\}^{1/2} \quad (1)$$

$$\rho_{T2} = \frac{T_{MAX}}{T_{MIN}} \quad (2)$$

where:

- $n_{film}$ : refractive index of thin film
- $n_0$ : refractive index of medium (air, 1.0)
- $n_2$ : refractive index of substrate (glass, 1.5)

Furthermore, once the refractive index of films was estimated, Eq. (3) was employed to estimate the film thickness ( $t$ ),

$$t = \frac{M_{ab} \lambda_a \lambda_b}{2(\lambda_a - \lambda_b) (n_p^2 - \sin^2 \theta_0)^{1/2}} \quad (3)$$

where:

- $n_{film}$ : Refractive index of thin film
- $\lambda_a$ : Wavelength corresponding to maximum transmittance
- $\lambda_b$ : Wavelength corresponding to minimum transmittance
- $M_{ab}$ : Number of max. and min. between  $\lambda_a$  and  $\lambda_b$
- $\theta_0$ : Light incident angle

Summarizing, the optical parameters of the TiO<sub>2</sub> film synthesized with a volumetric precursors ratio equal to 1:15:1 and two coating cycles was estimated to be  $n_{film} = 1.5$  and  $t = 560$  nm. The thickness of 560 nm is certainly large compared to those reported in literature for thin films although most of them were prepared by chemical methods. A few examples are the TiO<sub>2</sub> films of 225 ± 14 nm thickness reported by Solis [18] prepared by spin coating and the TiO<sub>2</sub> film of 100 nm thickness prepared by Mohamed [24] by electron beam evaporation. It should be bear on mind that in this study dip coating was selected as coating technique due to the large area to cover (1.884 × 10<sup>-3</sup> m<sup>2</sup>) and the complexity to cover a round and large inner wall by rather sophisticated procedures. Nevertheless the broad thickness, the transmittance is around 50% in the wavelength of interest and losses in transparency of the films are compensated by strong adherence of the film to the substrate. This is highly desirable for photocatalytic purposes in continuous operation.

In addition, the band gap energy of the synthesized TiO<sub>2</sub> films was evaluated. Again, from the transmittance spectrum, the band gap energy was determined according to the Tauc plot method reported elsewhere [25] This was performed by plotting  $(\alpha h\nu)^{1/2}$  as function of the photon energy (Fig. 7) and then by a linear regression of the linear part corresponding to the absorption edge region of the film. The calculated band gap energy was 3.2 eV in very good agreement with the value reported for the anatase phase of TiO<sub>2</sub> [26].

### 3.2. Flow patterns mapping

Prior testing the photocatalytic activity of the prepared films, it was necessary to identify the operational window of Taylor flow. This makes necessary the introduction of two dimensionless

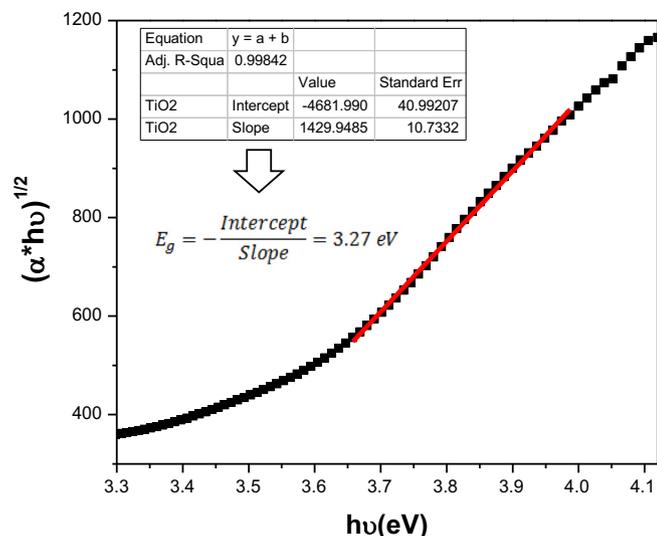


Fig. 7. Tauc plot for estimation of band gap energy of TiO<sub>2</sub> film. Precursors volumetric ratio equal to 1:15:1.

groups, i.e. Capillary (Ca) and Reynolds (Re) numbers which are given by the following expressions (adapted from [10]):

$$Ca = \mu u_{TP} / \gamma \quad (4)$$

where:

Ca: Capillary number

$\mu$ : Viscosity (Pa s)

$u_{TP}$ : Velocity of two phases (m s<sup>-1</sup>)

$\gamma$ : Surface tension (N m<sup>-1</sup>)

And:

$$Re = D \rho u_{TP} / \mu \quad (5)$$

where:

Re: Reynolds number

D: Capillary diameter (m)

$\rho$ : Density (kg m<sup>-3</sup>)

$u_{TP}$ : Velocity of two phases (m s<sup>-1</sup>)

$\mu$ : Viscosity (Pa s)

A set of experiments for the system 2-DHBA-O<sub>2</sub> in which velocities of liquid and gas phase were varied was performed in order to establish flow regions in which bubble, Taylor and annular patterns are achieved and the results are shown in Fig. 8 as function of dimensionless groups.

Flow patterns are clearly defined and for the specific case of Taylor flow can be developed in the following intervals:  $20 < Re < 100$  and  $1 \times 10^{-4} < Ca < 4 \times 10^{-4}$ .

### 3.3. Photocatalytic activity

In order to assess the performance of the multiphase capillary reactor in photo-oxidation reactions, the oxidation of 2-DHBA was selected. Liquid and gas flowrates were varied until Taylor flow was observed. Among flow patterns in capillary channels, we focused on Taylor flow because of its benefits regarding mass transfer due to its hydrodynamics. Fig. 9 presents typical absorbance spectra of reaction samples.

In these spectra two main absorption bands can be distinguished. The absorption band with a maximum at 299 nm is characteristic of 2-DHBA and was employed to establish this molecule concentration at initial and close to initial conditions in order to

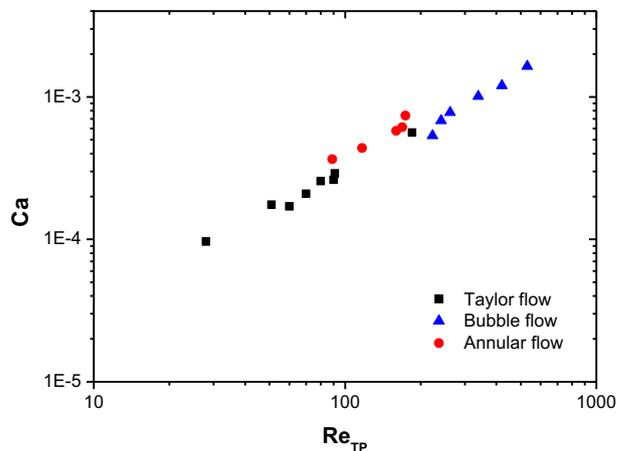


Fig. 8. Flowmap of hydrodynamic regimes as function of dimensionless groups. System 2-DHBA-O<sub>2</sub>; T = 35 °C; Capillary channel internal diameter = 0.003 m.

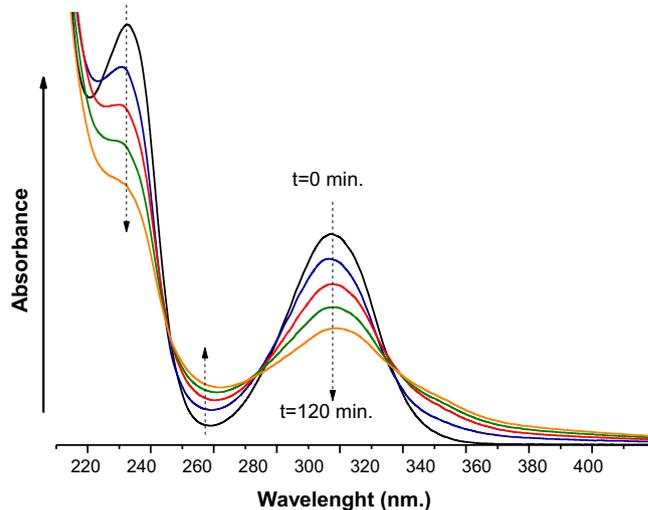


Fig. 9. Typical absorbance spectra of the 2-DHBA degradation ( $C_0 = 100$  ppm) during an experiment conducted in a TiO<sub>2</sub> coated capillary reactor. TiO<sub>2</sub> film with precursors volumetric ratio equal to 1:15:1.  $u_L = 0.0089$  m s<sup>-1</sup>;  $u_G = 0.0165$  m s<sup>-1</sup>; reaction volume: 45 mL; T = 35 °C. Samples were withdrawn each 30 min.

calculate the initial reaction rates reported in Table 2. The relationship of this band with the presence of aromatic rings is well known and therefore the loss of intensity likely indicates the rupture of the aromatic ring in the 2-DHBA molecule. The identification of intermediates was conducted by HPLC analysis and selectivity results are presented in the final section of this work.

The first response variable was the dilution degree of precursor sol. Five different concentrations were tested. Every capillary received two coating cycles and the differences in photocatalytic

Table 2

Effect of sol precursor composition on 2-DHBA initial oxidation rate and mineralization degree.

Volumetric Proportion	$-r_{AS_0} \times 10^6$ (mol*dm <sup>-3</sup> *s <sup>-1</sup> )	% Mineralization (t = 120 min.)
1:5:0.5	34.20	4
1:10:1	68.90	9
1:15:1	106.32	12
1:20:1	50.45	6.3
1:50:1	17.45	4

activity in terms of initial reaction rate of 2-DHBA oxidation presented in Fig. 10 and summarized in Table 2. In addition, mineralization percentage after 120 min of irradiation is also presented in Table 2. Experimental data for each point was replicated until a difference between values obtained was  $\leq 2\%$ . All experiments were performed under Taylor hydrodynamic regime. Length of elongated bubbles and slugs was approximately  $4 \pm 0.5$  cm.

It is widely accepted that the photocatalytic oxidation of 2-DHBA molecule is strongly influenced by the catalytic surface properties [20,27], it means, the ability of the material to generate electron-hole pairs is directly related to the OH $\cdot$  radical formation that acts as oxidizing agent in the process. Initially, the molecule is adsorbed on the catalytic surface and by means of hydroxyl radical attack is decomposed to intermediates and finally to carbon dioxide and water. In this way, it was expected to find differences in photocatalytic performance as the dilution was varied. The effect of sol dilution degree on 2-DHBA initial oxidation rate is presented in Fig. 10. It can be observed that the maximum initial reaction rate ( $106.32 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ ) is obtained when the volumetric proportion is equal to 1:15:1 and this point represents the synthesis conditions that provide the balance between titanium dioxide deposited over a substrate and the transparency of the film required to ensure that UVC light goes inside the reactor. At both sides of this point the photocatalytic performance is diminished. Firstly, when the precursor sol is quite concentrated or on the other hand, when the dilution increases. This can be attributed to the quantity of active sites being too low when dilution increases. On the other hand, the drawback of a very concentrated sol is the low transparency inhibiting transmittance of light to the reactor and as consequence, the photo-oxidation processes become restricted.

The results shown in Table 2, suggest the existence of an optimum value of the precursors volumetric ratio for film synthesis and is directly related to the volume of alcohol added to the sol. Regarding the mineralization of model molecule, the percent is reported as the difference between initial and final total organic carbon in samples. For this response variable the differences among them are not really drastic, however, it is evident the existence of a maximum point corresponding to 12% when the film was prepared with a ratio equal to 1:15:1. The small degree of mineralization suggests this type of reactors might be an alternative to conduct selective photo-oxidation reactions. In addition, photolysis and adsorption experiments were conducted to ensure the pho-

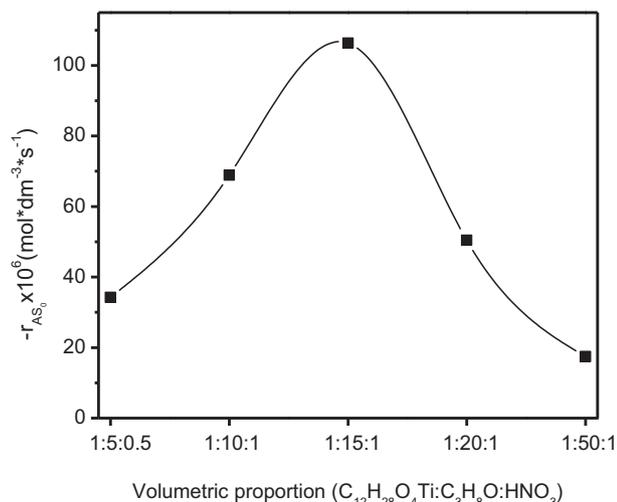


Fig. 10. Initial reaction rate of degradation of salicylic acid as function of precursor sol composition.

tocatalytic effect presented here by using TiO<sub>2</sub> films. Also, in order to establish whether or not there was an effect of hydrodynamic regime and oxygen concentration, two further experiments were conducted. One experiment was with oxygen but under bubbly flow and the other one was under Taylor flow but with air rather than with oxygen. The obtained results are summarized in Table 3. By observing these results, it can be concluded that the 2-DHBA is not removed by adsorption and that the concentration of oxygen is important to increase both, the removal and mineralization percentages of 2-DHBA.

The influence of the number of coating cycles on the oxidation of 2-DHBA was also tested. The number of coating cycles was varied between 1 and 3. It can be observed in Fig. 11 that the best performance in terms of initial oxidation rate is given by the intermediate value (2 cycles). For only one cycle is likely that the film is not completely distributed over the substrate thus limiting the oxidation process. On the other hand, when the capillary channel receives three coating cycles, albeit the amount of titanium dioxide is expected to be higher than when the capillary is coated only once or twice, the results shown in Fig. 11 suggests that light does not penetrate as effectively as when the capillary was coated only twice. Therefore, it can be concluded that a balance between number of active sites and transmittance of light should be kept in order to attain a maximum of photo-reaction rate.

It is worth pointing out that coating an inner, round and large wall is not an easy task and here we found an opportunity area for future work in order to improve reproducibility from synthesis to synthesis. By now, we can affirm that the process employed and described before accomplish the goal to successfully perform photocatalytic oxidation of a given molecule in a better way than in a classical batch reactor: the photocatalytic performance is increased by 3.7 times when the 2-DHBA oxidation process is conducted in capillary reactor instead a batch one. Fig. 12 shows a comparative of initial reaction rate of 2-DHBA degradation in three different reaction system configurations: The stirred tank reactor (STR) employing TiO<sub>2</sub> Degussa P25 suspension as catalyst, the capillary reactor with slurry catalyst and finally the slurry reactor with catalytic film. Among these particular cases, the better performance is reached when the catalytic film is employed. Regarding to the advantages of catalytic films versus slurry catalyst, we found that beyond the highest photocatalytic performance, a coated capillary can be used at least three times in separate experiments and the loss of photocatalytic activity is less than 10% (For precursors volumetric rate equal to 1:15:1). This fact is clearly desirable because by only washing channels they can be reused without additional procedures. Furthermore, the step of filtration and/or centrifugation to separate catalytic powders is not necessary when TiO<sub>2</sub> films are used. The higher photocatalytic performance obtained in a capillary reactor versus stirred tank reactor is also influenced by the illuminated surface per unit of volume inside the reactor and in this sense it was found that for a capillary reactor this ratio is equal to  $1346 \text{ m}^2 \text{ m}^{-3}$  while for a stirred tank reactor, this ratio becomes only  $146 \text{ m}^2 \text{ m}^{-3}$ . These values definitely impact the photonic

Table 3

Effect of hydrodynamic regime and dissolved oxygen concentration on 2-DHBA removal and mineralization percentages. Reaction time = 120 min.

Experiment	% Removal	% Mineralization	Dissolved O <sub>2</sub> (mg L <sup>-1</sup> )
Adsorption	1	–	–
Photolysis	3.6	–	–
UV light + O <sub>2</sub>	5.5	–	–
Bubbly flow (with O <sub>2</sub> )	3.7	1.2	5.73
Taylor flow (3.5 cm, O <sub>2</sub> )	19.2	12	7.97
Taylor flow (3.5 cm, aire)	6.7	1.2	5.15

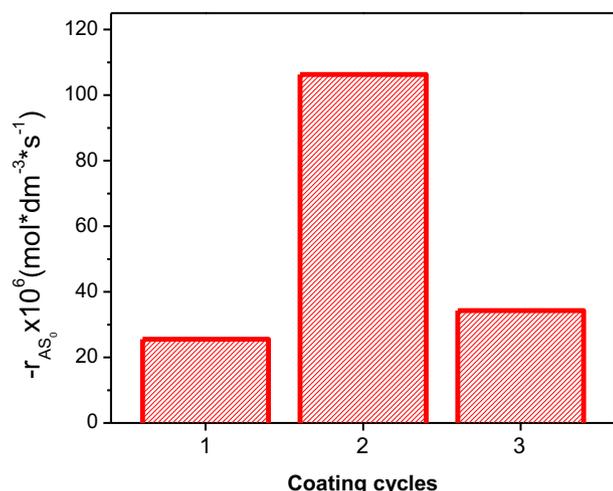


Fig. 11. Influence of number of coating cycles on initial reaction rate of 2-DHBA oxidation. Precursors volumetric ratio equal to 1:15:1.

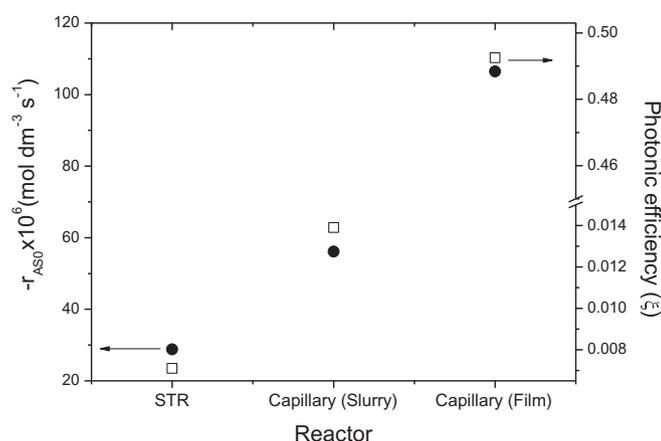


Fig. 12. Initial oxidation rate of 2-DHBA: Comparison of reaction system configuration. STR: TiO<sub>2</sub> Degussa P25 concentration = 0.5 g L<sup>-1</sup>; Capillary (Slurry): TiO<sub>2</sub> Degussa P25 concentration: 0.5 g L<sup>-1</sup>; Capillary (Film): TiO<sub>2</sub> film with precursors volumetric ratio 1:15:1 and two coating cycles.

efficiency. This was calculated for the three reaction systems according to the procedure described by Schneider et al. [7]:

$$\zeta = \frac{\langle r \rangle_{V_{\text{reactor}}} * V_{\text{reactor}}}{q_0 * A_{\text{irr}}} \quad (6)$$

where,

- $\zeta$ : Photonic efficiency
- $\langle r \rangle_{V_{\text{reactor}}}$ : Initial reaction rate of 2-DHBA oxidation
- $q_0$ : Incident radiation flux
- $V_{\text{reactor}}$ : Reaction volume
- $A_{\text{irr}}$ : Irradiated area

The incident irradiation was determined to be  $1.6041 \times 10^{-8}$  mol cm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup> by a radiometric procedure. The calculated photonic efficiency values have been plotted in Fig. 12. It can be observed that the use of a capillary reactor allows to increase up to one order of magnitude the photonic efficiency compared to a stirred tank reactor when using the same catalyst concentration. It can also be observed that a further increase on photonic efficiency is attained when the catalyst is on the capillary reactor wall. It is worth noticing that the latter allows a higher amount of catalyst per liter of liquid inside the reactor (about three times more).

Nevertheless, the coated capillary reactor is characterized by back-side illumination. This implies that the charge carriers are generated relatively far from the liquid-catalyst interface and, consequently, are more susceptible to recombination losses.

Also the photocatalyst reactivity in combination with the photo-reactor was calculated and the values are summarized in Table 4. It can be observed that the photocatalyst reactivity is higher in the coated capillary reactor than in the slurry capillary reactor.

As the concluding step of this work, selectivity results are shown in Fig. 13. The plotted values were obtained with the intermediates concentrations calculated from HPLC analysis. It can be observed that the main formed products of 2-DHBA degradation were 2,5-DHBA and 2,3-DHBA. The product distribution, however, depends on the operating mode of the capillary reactor: slurry or immobilized catalyst. When catalyst is in slurry (0.5 g L<sup>-1</sup> of TiO<sub>2</sub> Degussa P25), the main product is 2,5-DHBA while the immobilized catalyst favours the formation of 2,3-DHBA. This can be ascribed to the different hydrodynamics under which the oxidation of 2-DHBA occurs. In the slurry mode, the reaction occurs within the liquid slugs. Within these slugs, a perfect mixing is expected [7]. This mixing also favours the oxygen mass transfer from the oxygen elongated bubbles to the solution (see Table 3). When the reaction is catalysed with the immobilized TiO<sub>2</sub>, however, the oxidation reaction is expected to take place in both, the functionalized wall by direct oxidation and in the liquid slugs by oxidation with reactive species in the liquid (i.e. hydroxyl radicals, non-stable intermediates, dissolved oxygen radicals, etc.).

There is included as Supplementary Material a chromatogram of a mixture of standard samples (S1). Retention times of compounds of interest are summarized in Table S1 and a representative chromatogram of a reaction sample is provided also as Supplementary Material (S2).

Table 4  
Effect of photo-reactor on photocatalyst reactivity.

Photo-reactor	Photocatalyst reactivity	
	(mol illuminated m <sup>-3</sup> s <sup>-1</sup> )	(mol kJ <sup>-1</sup> illuminated m <sup>-3</sup> )
Slurry STR	0.02877	0.3382
Capillary (slurry)	$5.26 \times 10^{-4}$	0.3973
Capillary (film)	$9.97 \times 10^{-4}$	6.99

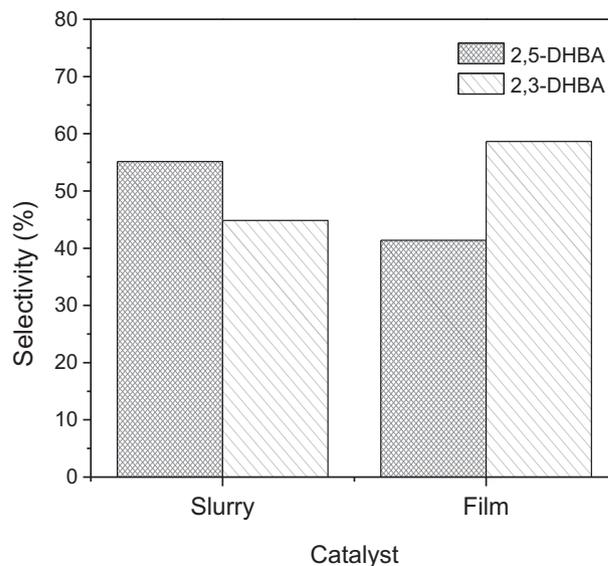


Fig. 13. Effect of operating mode (slurry or immobilized catalyst) on selectivity when the reaction is conducted in a capillary reactor. Reaction time = 120 min, reaction volume = 45 mL.

Finally, it is worth emphasizing that regardless the small reactor volume assessed here and the relative low mineralization percentages attained, this type of reactor could be of practical use by scaling them up (making them longer and slightly wider) or by scaling them out (placing thousands of them in parallel with a gas distributor or inside a bubble column) [11]. Also, it is important to bear on mind that the radiation source used in this work was rather energetic. This is definitely an issue that is worth addressing in future related works.

#### 4. Conclusions

Quartz capillaries were coated with TiO<sub>2</sub> (anatase) films by sol-gel method and their performance as photo-reactors was assessed by carrying out the three-phase photocatalyzed oxidation of 2-DHBA under UV light. The initial reaction rate was found to be dependent on the dilution degree of the precursor sol and on the number of coating cycles. The maximum reaction rate ( $106.32 \times 10^{-6}$  mol dm<sup>-3</sup>s<sup>-1</sup>) was achieved when using a precursors volumetric ratio of 1:15:1 and two coating cycles. It was found that the capillary channels are suitable to be reused due to strong adherence of the film to the substrate. Finally, it can be concluded that photocapillary reactors allow tuning the products distribution by using the catalyst either in slurry or immobilized onto the capillary reactor wall. Therefore this type of reactors can be utilized to conduct either type of photo-catalytic process, advanced or selective oxidation. The photonic efficiency is significantly increased (about three orders of magnitude) when the catalyst is immobilized onto the capillary reactor compared to the slurry STR. The use of the capillary reactor as slurry reactor also offers a photon efficiency improvement (about one order of magnitude) compared to a typical slurry STR.

#### Acknowledgements

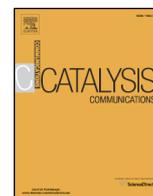
L. Hurtado acknowledges CONACYT-Mexico the scholarship No. 56499. Project PRODEP for advanced oxidation processes is also acknowledged for financial support. Citlalit Martinez Soto technical support is also acknowledged.

#### Appendix A. Supplementary data

Supplementary data associated with this article can be found, in the online version, at <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2016.06.003>.

#### References

- [1] M.R. Hoffmann, S.T. Martin, W. Choi, D.W. Bahnemann, Environmental applications of semiconductor photocatalysis, *Chem. Rev.* 95 (1995) 69–96.
- [2] T.E. Doll, F.H. Frimmel, Removal of selected persistent organic pollutants by heterogeneous photocatalysis in water, *Catal. Today* 101 (2005) 195–202.
- [3] A. Di Paola, E. García-López, G. Marci, L. Palmisano, A survey of photocatalytic materials for environmental remediation, *J. Hazard. Mater.* 211–212 (2012) 3–29.
- [4] K. Kabra, R. Chaudhary, R.L. Sawhney, Treatment of hazardous organic and inorganic compounds through aqueous-phase photocatalysis: a review, *Ind. Eng. Chem. Res.* 43 (2004) 7683–7696.
- [5] V. Augugliaro, G. Camera-Roda, V. Loddò, G. Palmisano, L. Palmisano, F. Parrino, M.A. Puma, Synthesis of vanillin in water by TiO<sub>2</sub> photocatalysis, *Appl. Catal. B* 111–112 (2012) 555–561.
- [6] M. Bellardita, V. Loddò, G. Palmisano, I. Pibiri, L. Palmisano, V. Augugliaro, Photocatalytic green synthesis of piperonal in aqueous TiO<sub>2</sub> suspension, *Appl. Catal. B* 144 (2014) 607–613.
- [7] J. Schneider, D. Bahnemann, J. Ye, G.L. Puma, D.D. Dionysiou, *Photocatalysis: Fundamentals and Perspectives*, Royal Society of Chemistry, 2016.
- [8] Y. Matsushita, S. Kumada, K. Wakabayashi, K. Sakeda, T. Ichimura, Photocatalytic reduction in microreactors, *ChemInform* 37 (2006). no-no.
- [9] Y. Matsushita, T. Ichimura, N. Ohba, S. Kumada, K. Sakeda, T. Suzuki, H. Tanibata, T. Murata, Recent progress on photoreactions in microreactors, *Pure Appl. Chem.* 79 (2007).
- [10] M.T. Kreutzer, F. Kapteijn, J.A. Moulijn, J.J. Heiszwolf, Multiphase monolith reactors: chemical reaction engineering of segmented flow in microchannels, *Chem. Eng. Sci.* 60 (2005) 5895–5916.
- [11] R. Natividad, J. Cruz-Olivares, R.P. Fishwick, J. Wood, J.M. Winterbottom, Scaling-out selective hydrogenation reactions: from single capillary reactor to monolith, *Fuel* 86 (2007) 1304–1312.
- [12] D. Russo, D. Spasiano, M. Vaccaro, R. Andreozzi, G. Li Puma, N.M. Reis, R. Marotta, Direct photolysis of benzoylcegonine under UV irradiation at 254 nm in a continuous flow microcapillary array photoreactor, *Chem. Eng. J.* 283 (2016) 243–250.
- [13] H. Fujiwara, H. Hosokawa, K. Murakoshi, Y. Wada, S. Yanagida, T. Okada, H. Kobayashi, Effect of surface structures on photocatalytic CO<sub>2</sub> Reduction using quantized CdS nanocrystallites, *J. Phys. Chem. B* 102 (1998). 4440–4440.
- [14] Z.S. Khalifa, H. Lin, S. Ismat, Shah, Structural and electrochromic properties of TiO<sub>2</sub> thin films prepared by metallorganic chemical vapor deposition, *Thin Solid Films* 518 (2010) 5457–5462.
- [15] M.O. Abou-Helal, W.T. Seeber, Preparation of TiO<sub>2</sub> thin films by spray pyrolysis to be used as a photocatalyst, *Appl. Surf. Sci.* 195 (2002) 53–62.
- [16] L. Escobar-Alarcón, E. Haro-Poniatowski, M.A. Camacho-López, M. Fernández-Guasti, J. Jiménez-Jarquín, A. Sánchez-Pineda, Structural characterization of TiO<sub>2</sub> thin films obtained by pulsed laser deposition, *Appl. Surf. Sci.* 137 (1999) 38–44.
- [17] L. Hu, T. Yoko, H. Kozuka, S. Sakka, Effects of solvent on properties of sol-gel-derived TiO<sub>2</sub> coating films, *Thin Solid Films* 219 (1992) 18–23.
- [18] D. Solís-Casados, L. Escobar-Alarcón, M. Fernández, F. Valencia, Malachite green degradation in simulated wastewater using Ni:TiO<sub>2</sub> thin films, *Fuel* 110 (2013) 17–22.
- [19] M. Tian, B. Adams, J. Wen, R. Matthew Asmussen, A. Chen, Photoelectrochemical oxidation of salicylic acid and salicylaldehyde on titanium dioxide nanotube arrays, *Electrochim. Acta* 54 (2009) 3799–3805.
- [20] A. Mills, C.E. Holland, R.H. Davies, D. Worsley, Photomineralization of salicylic acid: a kinetic study, *J. Photochem. Photobiol., A* 83 (1994) 257–263.
- [21] K. Karthik, S.K. Pandian, N.V. Jaya, Effect of nickel doping on structural, optical and electrical properties of TiO<sub>2</sub> nanoparticles by sol-gel method, *Appl. Surf. Sci.* 256 (2010) 6829–6833.
- [22] W.-X. Xu, S. Zhu, X.-C. Fu, Q. Chen, The structure of TiO<sub>x</sub> thin film studied by Raman spectroscopy and XRD, *Appl. Surf. Sci.* 148 (1999) 253–262.
- [23] A.M. Goodman, Optical interference method for the approximate determination of refractive index and thickness of a transparent layer, *Appl. Opt.* 17 (1978) 2779–2787.
- [24] S.H. Mohamed, E.R. Shaaban, Microstructural, optical and photocatalytic properties of CdS doped TiO<sub>2</sub> thin films, *Phys. B* 406 (2011) 4327–4331.
- [25] J. Tauc, R. Grigorovici, A. Vancu, Optical properties and electronic structure of amorphous germanium, *Phys. Status Solidi B* 15 (1966) 627–637.
- [26] F. Gassim, A.N. Alkhateeb, F.H. Hussein, Photocatalytic oxidation of benzyl alcohol using pure and sensitized anatase, *Desalination* 209 (2007) 342–349.
- [27] K. Chhor, J.F. Bocquet, C. Colbeau-Justin, Comparative studies of phenol and salicylic acid photocatalytic degradation: influence of adsorbed oxygen, *Mater. Chem. Phys.* 86 (2004) 123–131.



Short communication

# Photocatalytic activity of Cu<sub>2</sub>O supported on multi layers graphene for CO<sub>2</sub> reduction by water under batch and continuous flow



Lourdes Hurtado<sup>a</sup>, Reyna Natividad<sup>a,\*</sup>, Hermenegildo García<sup>b,\*</sup>

<sup>a</sup> Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable UAEM-UNAM, Faculty of Chemistry, Universidad Autónoma del Estado de México, km. 14 Carretera Toluca-Atlaconulco, Toluca, Mexico

<sup>b</sup> Instituto Universitario de Tecnología Química CSIC-UPV, Universidad Politécnica de Valencia, Av. de los Naranjos s/n, 46022 Valencia, Spain

## ARTICLE INFO

## Article history:

Received 15 March 2016

Received in revised form 14 May 2016

Accepted 27 May 2016

Available online 28 May 2016

## Keywords:

Photocatalysis

Solar fuels

Taylor flow

Photo-reactors

Graphene photocatalyst

## ABSTRACT

The photocatalytic activity of Cu<sub>2</sub>O supported on multi-layers graphene for CO<sub>2</sub> reduction by water was studied under two hydrodynamic environments, in a slurry batch reactor and in a capillary reactor with the catalyst immobilized on the wall. Under both conditions, the major photoproduct was hydrogen observed in the gas phase, accompanied by lesser amounts of ethanol present in the aqueous solution. The maximum production rates were 2031 and 545 μmol g<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup> for H<sub>2</sub> and CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH, respectively, and were found under the hydrodynamic mode attained in the capillary reactor.

© 2016 Elsevier B.V. All rights reserved.

## 1. Introduction

There is much current interest in the photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction by H<sub>2</sub>O with the long term goal of converting solar energy into fuels [1–4]. In this context it has been recently reported that Cu<sub>2</sub>O nanoplatelets on multi layers graphene and presenting preferential 2.0.0 facet orientation ( $\overline{Cu_2O}/ml-G$ ;  $\overline{Cu_2O}$  oriented Cu<sub>2</sub>O nanoplatelets; ml: multilayers; G: graphene) exhibit photocatalytic activity for overall water splitting in the absence of sacrificial electron donor [5].  $\overline{Cu_2O}/ml-G$  is prepared in a single step by pyrolysis under inert atmosphere at 900 °C of chitosan, a natural polysaccharide obtained from crustacean skins, containing adsorbed Cu<sup>2+</sup> [6]. By pyrolysis, chitosan is converted into graphene [7], while due to the low solubility in carbon, Cu evolves in a separate phase as metallic Cu nanoplatelets. Preferential facet 1.1.1 orientation appears to be a consequence of the epitaxial growth of metallic Cu nanoparticles on G, since it is known that there is a match between the distances and structure of the hexagonal arrangement of G and the 1.1.1 crystallographic parameters of the metallic Cu facet. Subsequently upon exposure to the ambient, metallic Cu undergoes a spontaneous oxidation to Cu<sub>2</sub>O maintaining preferential orientation in the resulting oxide. Evidence supporting the structure and preferential orientation of  $\overline{Cu_2O}/ml-G$  has been previously reported [6] and is based on

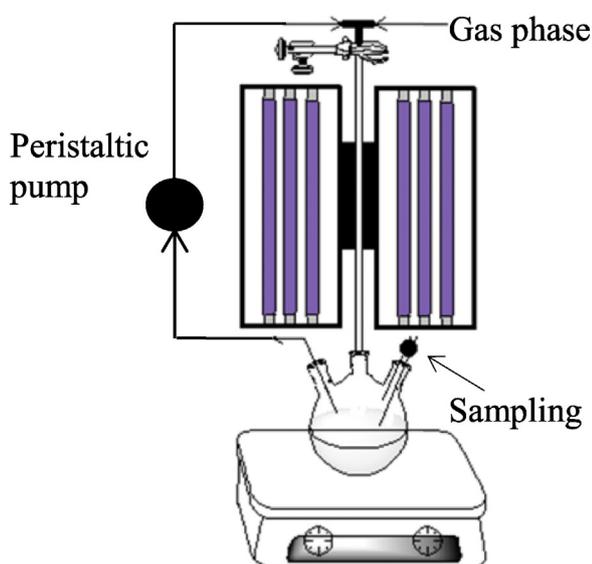
the comparison between the XRD patterns of unoriented (Cu<sub>2</sub>O/ml-G) and oriented ( $\overline{Cu_2O}/ml-G$ ) samples, electron microscopy, selected area electron diffraction and AFM [6]. It was known in the literature that Cu<sub>2</sub>O as photocatalyst is able to promote the overall water splitting into stoichiometric amounts of hydrogen and oxygen [8–12] and that the morphology and exposed facet of Cu<sub>2</sub>O particles influences their photocatalytic activity. On the other hand, there are abundant reports in the literature showing that composites based on an inorganic photocatalyst and G may exhibit improved photocatalytic performance due to the enhanced charge separation as consequence of electron migration from the conduction band of the semiconductor into G [13–18]. Therefore, no surprisingly  $\overline{Cu_2O}/ml-G$  exhibited a remarkably high activity for overall water splitting.

The general tendency in photocatalysis is to check the photocatalytic activity of successfully materials for hydrogen generation also for the more challenging reaction of photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction by H<sub>2</sub>O [19–25]. Thus, continuing with this line of research in the present article we would like to report some data about the photocatalytic activity of  $\overline{Cu_2O}/ml-G$  for the CO<sub>2</sub> reduction in liquid water. This reaction was conducted in a typical continuously slurry stirred photoreactor (SR) and in a multiphase capillary photoreactor (CR) with the catalyst immobilized onto the wall (see Scheme 1).

In photocatalytic processes, photoreactors are key components and, in this sense, besides batch photoreactors, capillary photoreactors are expected to be efficient due to the opportunity that they offer to have high illuminated surface area with functionalized surfaces, the low pressure drop characteristic of these reactors, and improved mass and heat

\* Corresponding authors.

E-mail addresses: [reynanr@gmail.com](mailto:reynanr@gmail.com) (R. Natividad), [hgarcia@qim.upv.es](mailto:hgarcia@qim.upv.es) (H. García).



**Scheme 1.** Set-up used for photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction by H<sub>2</sub>O.

transfer compared to traditional batch reactors [26,27]. The great performance in mass and heat transfer in capillary channels are derived from hydrodynamics. Regarding this feature, different flow patterns have been observed inside a capillary channel, for example annular, bubbly, churn, and slug or also called Taylor flow [28,29]. Taylor flow consists in an arrangement of elongated bubbles and slugs and it has been reported that the hydrodynamics of this flow regime improves the mass transfer due to the thin layer of liquid formed between the gas phase and the wall of the channels, minimizing the resistance to mass transfer [29]. In addition, capillary reactors possess the potential of relative easy scale-up, continuous flow and tuning selectivity by controlling hydrodynamics [30]. In spite of the attractive features of capillary reactors, their application to heterogeneous photocatalytic processes has been up to now scarce. The use of the graphene-based photocatalyst is adequate to this type of reactor since graphene can be prepared coating the walls of the capillary (see Scheme 1). In the present study we provide a comparison on the performance of  $\overline{\text{Cu}_2\text{O}}/\text{ml-G}$  in batch and continuous flow photoreactor showing the photocatalytic generation of H<sub>2</sub> and ethanol.

## 2. Materials and methods

### 2.1. Reagents

Chitosan (low molecular weight), copper (II) nitrate trihydrate ( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ), ethylene glycol ( $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ) and acetic acid ( $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ ) were purchased from Sigma-Aldrich. All reagents were used without further purification. Milli-Q water was used in all the experiments. Not dried carbon dioxide (Linde Carbon Dioxide 4.5 purity  $\geq 99.995\%$ ) was employed.

### 2.2. Catalyst synthesis and characterization

Firstly 200 mg of chitosan and 250 mg of acetic acid were weighted and dissolved in 10 mL of deionized water followed by addition of 164 mg of  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  that is the required weight to achieve 20% Cu loading. The resulting suspension was stirred at room temperature for 4 h or until complete dissolution of polymer. In order to avoid lumps in the resulting film, the suspension was filtered through Millipore acrodiscs syringe filters model RC-0.45  $\mu\text{m}$ . The capillary to be coated by  $\overline{\text{Cu}_2\text{O}}/\text{ml-G}$  (0.3 cm of internal diameter) was first immersed in HCl 1 M aqueous solution overnight, washed, and, then

rinsed with deionized water, dried and cut to 15 cm pieces. Each tube was filled with the precursor suspension and allowed the contact for 30 min. After, this time the liquid was evacuated and the quartz tubes were placed in vertical position during 30 min to let them dry at ambient temperature before being placed in an oven at 50 °C for 2 h. Finally the catalyst was pyrolyzed under argon flow at 900 °C for 2 h at a heating up rate equal to 5 °C per min. A schematic diagram of  $\overline{\text{Cu}_2\text{O}}/\text{ml-G}$  films preparation over quartz capillaries is included as supplementary information.

Powders of  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ml-G}$  were also prepared to be used in the SR. A typical synthesis of  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ml-G}$  powder starts by suspending 100 mg of N-doped graphene obtained by previous pyrolysis of chitosan (900 °C for 2 h at heating rate of 5 °C per min) in 40 mL of ethylene glycol. The synthesis of N-doped graphene by this method has been previously [7] demonstrated. The resulting suspension was sonicated at 750 W in ice bath for 90 min in order to exfoliate graphene sheets, filtering the residue. Afterwards, 101.8 mg of  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  required to correspond approximately 20 wt% of the material, were dissolved in 2 mL of ethylene glycol and mixed with the graphene suspension. Additional sonication for 15 min was required followed by reflux at 120 °C for 22 h under continuous stirring. Then, the suspension was centrifuged to recover  $\text{Cu}/\text{ml-G}$ . As the last step of synthesis, the  $\text{Cu}/\text{ml-G}$  sample was washed under vacuum with 2.5 L of deionized water to eliminate the organic phase and dried under vacuum for 24 h.  $\text{Cu}/\text{ml-G}$  was spontaneously converted to  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ml-G}$  by exposure to the ambient for 2 days.

The preferential (111) facet orientation obtained by this synthesis procedure has been previously identified by HRTEM and XRD [6]. In the present study only XRD was conducted in a Shimadzu XRD-7000 diffractometer using Cu-K $\alpha$  radiation ( $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ , 40 kV, 40 mA) at a scanning speed of 0.20° per min in the 10–80 2 $\theta$  interval. It is worth noticing that this instrument is capable to obtain the diffraction pattern of thin film samples. In addition, in previous reports [6,7] HRTEM images of the  $\overline{\text{Cu}_2\text{O}}/\text{ml-G}$  films after careful drilling the quartz support confirmed the preferential orientation by comparing transmission images of the films with that obtained from back scattered electron diffraction of particles presenting the (111) facet. Raman spectra were collected with a Horiba Jobin Yvon–Labram HR UV–visible–NIR Raman Spectrometer, using a 632 nm wavelength laser for excitation. The spectra were collected averaging 10 scans obtained in different points of the sample at a resolution of 2  $\text{cm}^{-1}$ . In order to verify the morphology of the Cu particles deposited over graphene film, SEM images were collected by a Field Emission Scanning Electron Microscope (FESEM) Zeiss equipment (Oxford Instruments) model Ultra 55. Atomic Force Microscopy images were acquired by a Bruker microscope model Multimode 8.

### 2.3. Batch and capillary reactor configurations

A three-neck, round bottom flask was used as stirred photoreactor (SR) for batch experiments. A  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ml-G}$  ( $1 \text{ mg mL}^{-1}$ ) slurry was utilized as photocatalyst. Temperature and stirring at 800 rpm was kept constant under the entire experiment. The round bottom flask was located at the centre of six USHIO G8T5 lamps. These lamps exhibit quasi monochromatic emission at 254 nm and provided 28.3  $\text{mW cm}^{-2}$  to the system. In such an operation mode, the liquid phase was water initially at pH 12 that was saturated with CO<sub>2</sub> until final pH 7. Initial pH of 12 was attained by adding 0.5 M NaOH solution.

The experiments in the capillary reactor (CR) required of a peristaltic pump by Heidolph model SP-Quack Pumpdrive 5001, a hot plate with stirring and temperature sensor by IKA-rct basic. The reactor was surrounded by six USHIO G8T5 lamps (as with the SR) and the distance from the lamps to the wall of the reactor was 3 cm (see Scheme 1). Working fluids consisted in water as liquid phase basified at an initial pH of 12 by means of a 0.5 M NaOH solution and moist carbon dioxide as the gas phase. The entrance of the gas and aqueous fluids to the

reactor is located at the upper side of the vertical photoreactor using a 1/8" stainless steel "T" junction. The liquid phase reservoir consisted in a three-neck round-bottom flask. The temperature of the process was controlled with silicon oil heating bath. Each neck was sealed with rubber septa adjusted to the entrance of the pump tubing, capillary and sampling ports for both phases, liquid and gas.

In a typical experiment in the CR, 30 mL of the liquid phase was placed in the round flask and purged during 30 min with argon in order to displace oxygen. After purging the water, carbon dioxide was fed into the system. Temperature of the liquid contained in the reservoir was kept constant during all the experiment. Gas and liquid flow rates were regulated until Taylor flow was reached. Flowrate of gas phase was calibrated in each experiment with a Hewlett Packard model 0101-0113 flowmeter. Typical flowrate values for the aqueous phase and moist carbon dioxide flow were  $9 \pm 1 \text{ mL min}^{-1}$  and  $5 \pm 0.4 \text{ mL min}^{-1}$ , respectively. When the pattern was observed constant, the CR was surrounded by the lamps, protected to avoid the exit of radiation and the irradiation was started. Samples of both phases, liquid and gas were periodically withdrawn with a Hamilton #1002 syringe with exchangeable needle.

Chemical analysis of aliquots of the products in the gas phase was performed by gas chromatography using an Agilent 490 Micro GC equipped with thermal conductivity detector, Molsieve 5 and PoraPlot Q columns and employing argon as carrier gas. Analysis of the liquid phase was carried out using a Waters HPLC model 1525 with refraction index detector (RID) model Waters 2410. A COREGel 87H3 column was selected with mobile phase composed by aqueous  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.004 M solution at a flowrate of  $0.7 \text{ mL min}^{-1}$ .

### 3. Results and discussion

#### 3.1. Photocatalyst preparation

In the present study, two different preparation procedures for  $\text{Cu}_2\text{O}$  particles supported on multi-layer G were performed depending on whether the material is required as powder to be suspended in a carbonated aqueous solution (SR experiments) or as nanometric film on a quartz substrate (CR experiments). Both preparation procedures have been previously reported in the literature [6,31].

In the case of the slurry reaction, the most convenient way to conduct the experiment is to have a suspension of the photocatalyst, while in the case of the CR it is necessary to coat the internal wall of a quartz capillary with the photocatalyst.

Preparation of nanometric films of  $\overline{\text{Cu}_2\text{O}}/\text{ml-G}$  was achieved by pyrolysis at  $900^\circ\text{C}$  under inert atmosphere of a thin film of a precursor constituted by chitosan having adsorbed  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  in an amount to account for about 20 wt%. The thin films were obtained by filling the capillary with an aqueous solution of the chitosan containing  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ , followed by drying. Pyrolysis of the quartz capillary coated by chitosan- $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  results in the initial formation of metallic Cu nanoplatelets on multi-layer G. Spontaneous oxidation of the metallic Cu to  $\text{Cu}_2\text{O}$  by exposure to the ambient has been previously reported [6] and can be conveniently followed by the changes in the XRD pattern of the film. Preferential  $\text{Cu}_2\text{O}$  facet orientation can be deduced by comparison of the XRD patterns of conventional  $\text{Cu}_2\text{O}$  particles and the one recorded for  $\overline{\text{Cu}_2\text{O}}/\text{ml-G}$  (Fig. 1).

The nature of the G layers and the presence of defects due to the residual oxygen content in  $\overline{\text{Cu}_2\text{O}}/\text{ml-G}$  was assessed by Raman spectroscopy (Fig. 2), in which the characteristic 2D, G and D bands appearing at  $2850$ ,  $1600$  and  $1350 \text{ cm}^{-1}$  were recorded. The relative intensity of the G vs. D peak is a quantitative estimation of the density of defects on the G layer and was 1.18 for the synthesized  $\overline{\text{Cu}_2\text{O}}/\text{ml-G}$ .

The presence of  $\text{Cu}_2\text{O}$  nanoplatelets and their homogeneous distribution of the ml-G sheet were determined by FESEM images that shows the presence of particles with average size distribution of about

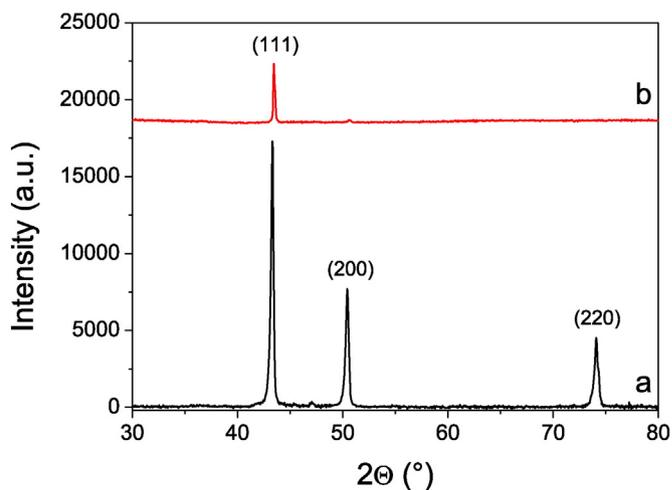


Fig. 1. XRD pattern of unoriented (a) and oriented (b)  $\text{Cu}$  nanoplatelets supported on G films obtained by pyrolysis of chitosan- $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  precursors.

130 nm of lateral size. Fig. 3 shows a representative FESEM image of  $\overline{\text{Cu}_2\text{O}}/\text{ml-G}$  giving an idea of  $\text{Cu}_2\text{O}$  particles on G, their morphology and size distribution.

The presence of  $\text{Cu}_2\text{O}$  nanoplatelets of height about 5–10 nm and the thickness of the G multi-layer were determined by AFM. The thickness of the G layer is about 68 nm, corresponding to multi-layer G since it has been reported that the thickness of a single layer of graphene is about 0.4 nm [6]. A representative image of  $\overline{\text{Cu}_2\text{O}}/\text{ml-G}$  film used to measure the film thickness is included as Supplementary material.

For the sake of comparison we prepared also an analogous  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ml-G}$  catalyst obtained by absorption of metallic Cu nanoparticles on preformed G and subsequent spontaneous ambient oxidation of metallic Cu to  $\text{Cu}_2\text{O}$  as previously reported [5]. Cu nanoparticles were obtained by the polyol reduction method using ethylene glycol as reductant and copper nitrate as the Cu source. This catalyst has essentially the same composition as oriented  $\overline{\text{Cu}_2\text{O}}/\text{ml-G}$ , but lacking preferential facet orientation of  $\text{Cu}_2\text{O}$  and being a powder that can be suspended in a liquid phase rather than a thin film supported on quartz.

#### 3.2. Photocatalytic performance

Using unoriented  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ml-G}$  initial studies were performed under batch conditions in a SR. Photocatalytic experiments were carried out

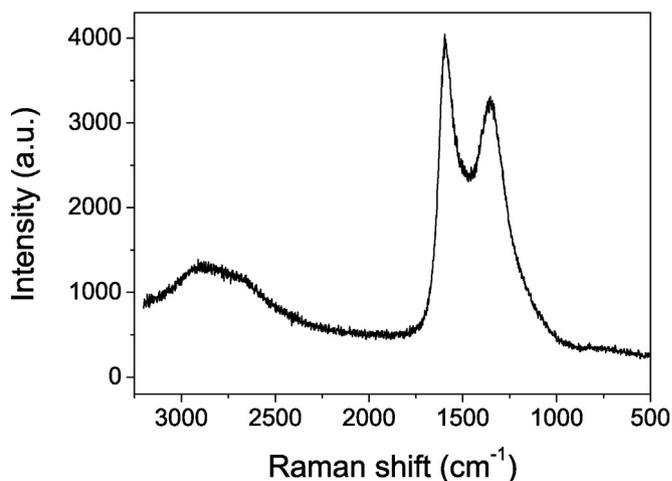


Fig. 2. Raman spectra of  $\overline{\text{Cu}_2\text{O}}/\text{ml-G}$  films supported on quartz acquired using 632 nm as excitation laser.

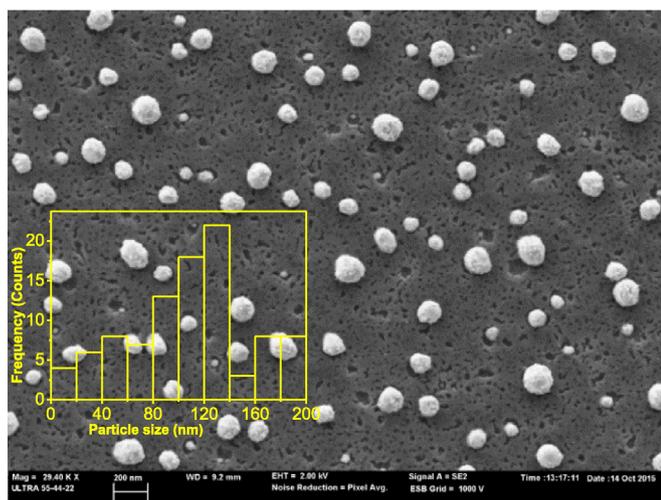


Fig. 3. FESEM image of  $\overline{\text{Cu}_2\text{O}}/\text{ml-G}$  showing particle size distribution.

in a round flask of 100 mL containing carbonated water (30 mL, pH 7) and  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ml-G}$  at  $1 \text{ mg mL}^{-1}$  at temperature of  $35^\circ\text{C}$ . Analysis of the gas phase showed exclusively the presence of  $\text{H}_2$  that was formed at a rate of  $140 \mu\text{mol h}^{-1} \text{ g}^{-1}$ . The formation of oxygen was detected, but not quantified. Noteworthy was the absence of detectable amounts of CO, methane or other carbon containing products. Liquid phase was analysed by HPLC whereby formation of ethanol at a rate of  $20 \mu\text{mol h}^{-1} \text{ g}^{-1}$  was observed accompanied by trace amounts of formic acid. Since no methanol was observed the most likely pathway for the formation of ethanol should occur through the coupling of intermediate bound to the surface of the photocatalyst without involving the methanol as intermediary.

In a related precedent, formation of ethanol as product of the photocatalytic  $\text{CO}_2$  reduction by water using  $\text{BiVO}_4$  as photocatalyst was also observed [32]. It could have been thought that ethanol is being originated from some carbonaceous substrate derived from chitosan pyrolysis. This may be discarded by performing a blank control experiment in which the system was submitted to irradiation under exactly the same conditions, but in the absence of  $\text{CO}_2$ . No ethanol was observed in this control experiment. If the origin of ethanol would have been impurities on chitosan, ethanol formation would occur regardless the absence of

$\text{CO}_2$ . Scheme 2 summarizes a mechanistic proposal to rationalize ethanol formation in the photocatalytic reduction of  $\text{CO}_2$ .

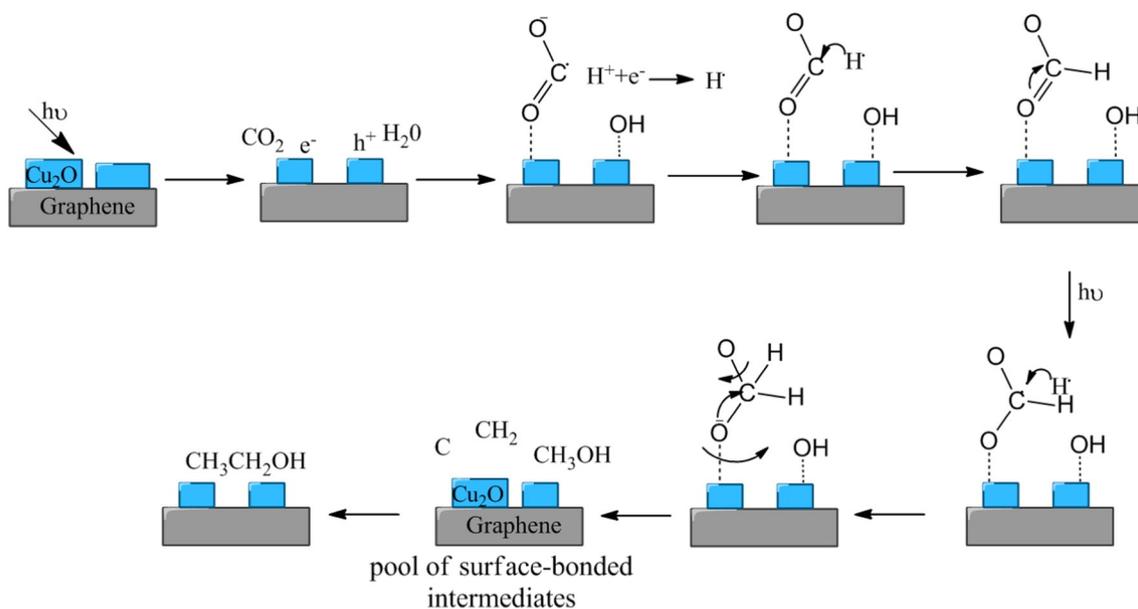
Attempts to detect and characterize any carbon-centred radical species in EPR spectroscopy by trapping with phenyl-*tert*-butyl-nitron (PBN) during the irradiation of aqueous solution containing  $\text{CO}_2$  using  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ml-G}$  were unsuccessful and only led to disappearance of characteristic PBN signal (see Supporting information). This indicates that no free radicals able to be trapped by PBN are present in the solution and the PBN itself becomes degraded under conditions of the photocatalytic reduction.

After having detected the formation of reduced products in the photocatalytic reaction under batch conditions, we moved to continuous flow experiments using the capillary photoreactor. As commented in the introduction, the use of capillary as photo-reactors may have advantages with respect to batch reactors in terms of mass and heat transfer and also allows convenient illumination from the exterior of the capillary while generating charge separated states in the inner part of the CR.

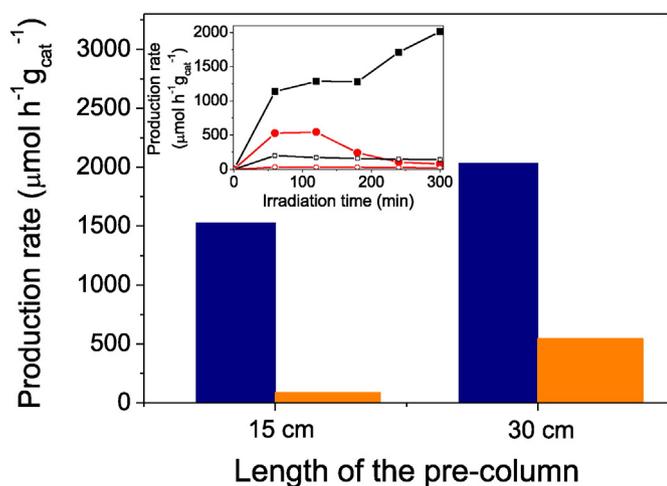
The CR was connected to a recirculating aqueous solution containing  $\text{CO}_2$  that can be thermostated with a heating bath at the required temperature from  $0$  to  $100^\circ$ . The circulation was performed using a peristaltic pump with vertical top to bottom flow. A flow of moist  $\text{CO}_2$  gas was also mixed with the aqueous solution at the head of the CR reaching a Taylor flow regime. This gaseous  $\text{CO}_2$  flow was passed through a single or double pre-column of 15 cm length and 0.3 cm in internal diameter that was also coated with  $\overline{\text{Cu}_2\text{O}}/\text{ml-G}$  photocatalyst in order to increase the irradiation path of the system.

As in the slurry experiment the two photoproducts observed in the process were hydrogen and ethanol. Fig. 4 summarizes the production rate for these two photoproducts in the continuous flow experiment. It was observed that flowing  $\text{CO}_2$  gas through pre-columns increases the production rates. As it can be seen there, doubling the length of the pre-column through which moist  $\text{CO}_2$  flows before joining the aqueous water increases both, hydrogen and ethanol production reaching maximum production rates of  $2031$  and  $545 \mu\text{mol h}^{-1} \text{ g}^{-1}$ , respectively. It is worth pointing out that the reuse of the capillary channel coated with  $\overline{\text{Cu}_2\text{O}}/\text{ml-G}$  implied a difference in production rate of  $\text{H}_2$  and  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$  lower than 5%.

The same figure also shows the production rate profiles for hydrogen and ethanol in the continuous flow experiment. As it is observed there, while there is an almost lineal increase in the amount of hydrogen as a function of the irradiation time, the concentration of ethanol seems to go through a maximum reaching a plateau at long times. This behaviour



Scheme 2. Mechanistic proposal for ethanol formation in the photocatalytic reduction of  $\text{CO}_2$ .



**Fig. 4.** Production rate of the photoreduction products (blue: H<sub>2</sub>; orange: CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH) as a function of length of pre-column coated with Cu<sub>2</sub>O/ml-G films. Inset shows the temporal evolution of production rate obtained in a CR with a pre-column of 30 cm length (filled symbols) and in a SR (empty symbols): H<sub>2</sub> (squares), C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH (circles). (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

of ethanol seems to be correlated with the lack of stability of ethanol under photocatalytic conditions and the concentration at long times will be the stationary value in which the rate of formation and disappearance have been equilibrated. In an independent experiment in which the aqueous solution flowing through the reactor contains 80 μmol of ethanol, a decrease in the concentration of this compound with the irradiation time was observed, confirming that this alcohol is not stable under the reaction conditions. Production rate profiles for H<sub>2</sub> and ethanol in the SR are also included in the inset of Fig. 4.

An attempt to increase the efficiency of the process was carried out by heating the system at 50 °C; previous experiments were performed at a temperature of the recirculating carbonated water of 35 °C. However an increase of the temperature of the recirculated aqueous solution at 50 °C did not result in any noticeable variation in the production rates of the hydrogen or ethanol. On the contrary, if the reaction temperature is decreased to 0 °C, then, no photoproducts were observed.

Although a straightforward comparison between batch and continuous flow experiment is not possible due to the difference in light flux in the two systems, the exact nature of the photocatalyst and recirculation is taking place in the continuous flow, the data presented above indicate that the conditions of the capillary photoreactor is more convenient for reaching higher production rates.

#### 4. Conclusions

In the present study a film of multi layers graphene containing oriented Cu<sub>2</sub>O nanoplatelets (Cu<sub>2</sub>O/ml-G) as semiconductor strongly grafted on the graphene layers has been prepared and tested as photocatalyst for CO<sub>2</sub> reduction by H<sub>2</sub>O, both under batch and continuous flow photoreactors. In both cases, the preferential formation of hydrogen was observed accompanied by the unexpected formation of ethanol in the liquid phase. Comparison of data obtained under analogous conditions using the same number and type of lamps has shown that for this process the use of a continuous flow capillary reactor is advantageous respect to the batch reactor.

#### Acknowledgements

Financial support by the Spanish Ministry of Economy and Competitiveness (Severo Ochoa and CTQ2015-69153) and Generalitat

Valenciana (Prometeo 2013-019) is gratefully acknowledged. LH thanks CONACyT for scholarship no. 355039 for research stay at ITQ.

#### Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at <http://dx.doi.org/10.1016/j.catcom.2016.05.025>.

#### References

- O.K. Varghese, M. Paulose, T.J. LaTempa, C.A. Grimes, High-rate solar photocatalytic conversion of CO<sub>2</sub> and water vapor to hydrocarbon fuels, *Nano Lett.* 9 (2009) 731–737.
- P.D. Tran, L.H. Wong, J. Barber, J.S.C. Loo, Recent advances in hybrid photocatalysts for solar fuel production, *Energy Environ. Sci.* 5 (2012) 5902–5918.
- P.V. Kamat, J. Bisquert, Solar fuels. Photocatalytic hydrogen generation, *J. Phys. Chem. C* 117 (2013) 14873–14875.
- C. Liu, J. Tang, H.M. Chen, B. Liu, P. Yang, A fully integrated nanosystem of semiconductor nanowires for direct solar water splitting, *Nano Lett.* 13 (2013) 2989–2992.
- D. Mateo, J. Albero, I. Esteve-Adell, A. Primo, H. García, 111 oriented gold nanoplatelets on multilayer graphene as visible light photocatalyst for overall water splitting, *Nat. Commun.*, 2016, <http://dx.doi.org/10.1038/NCOMMS11819>.
- A. Primo, I. Esteve-Adell, J.F. Blandez, A. Dhakshinamoorthy, M. Alvaro, N. Candu, S.M. Coman, V.I. Parvulescu, H. Garcia, High catalytic activity of oriented 2.0.0 copper(I) oxide grown on graphene film, *Nat. Commun.* 6 (2015).
- A. Primo, P. Atienzar, E. Sanchez, J.M. Delgado, H. Garcia, From biomass wastes to large-area, high-quality, N-doped graphene: catalyst-free carbonization of chitosan coatings on arbitrary substrates, *Chem. Commun.* 48 (2012) 9254–9256.
- D. Zhang, D. Wei, Z. Cui, S. Wang, S. Yang, M. Cao, C. Hu, Improving water splitting performance of Cu<sub>2</sub>O through a synergistic “two-way transfer” process of Cu and graphene, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16 (2014) 25531–25536.
- K. Zhao, S. Zhao, J. Qi, H. Yin, C. Gao, A.M. Khattak, Y. Wu, A. Iqbal, L. Wu, Y. Gao, R. Yu, Z. Tang, Cu<sub>2</sub>O clusters grown on TiO<sub>2</sub> nanoplates as efficient photocatalysts for hydrogen generation, *Inorg. Chem. Front.* (2016).
- M. Hara, T. Kondo, M. Komoda, S. Ikeda, J.N. Kondo, K. Domen, K. Shinohara, A. Tanaka, Cu<sub>2</sub>O as a photocatalyst for overall water splitting under visible light irradiation, *Chem. Commun.* (1998) 357–358.
- D. Barreca, P. Fornasiero, A. Gasparotto, V. Gombac, C. Maccato, T. Montini, E. Tondello, The potential of supported Cu<sub>2</sub>O and CuO nanosystems in photocatalytic H<sub>2</sub> production, *ChemSusChem* 2 (2009) 230–233.
- Y.-F. Lim, C.S. Chua, C.J.J. Lee, D. Chi, Sol-gel deposited Cu<sub>2</sub>O and CuO thin films for photocatalytic water splitting, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16 (2014) 25928–25934.
- M. Latorre-Sánchez, A. Primo, H. García, P-doped graphene obtained by pyrolysis of modified alginate as a photocatalyst for hydrogen generation from water–methanol mixtures, *Angew. Chem. Int. Ed.* 52 (2013) 11813–11816.
- I. Shown, H.-C. Hsu, Y.-C. Chang, C.-H. Lin, P.K. Roy, A. Ganguly, C.-H. Wang, J.-K. Chang, C.-I. Wu, L.-C. Chen, K.-H. Chen, Highly efficient visible light photocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> to hydrocarbon fuels by Cu-nanoparticle decorated graphene oxide, *Nano Lett.* 14 (2014) 6097–6103.
- Y. Zhang, N. Zhang, Z.-R. Tang, Y.-J. Xu, Graphene transforms wide band gap ZnS to a visible light photocatalyst. The new role of graphene as a macromolecular photosensitizer, *ACS Nano* 6 (2012) 9777–9789.
- X.-N. Guo, Z.-F. Jiao, G.-Q. Jin, X.-Y. Guo, Photocatalytic Fischer–Tropsch synthesis on graphene-supported worm-like ruthenium nanostructures, *ACS Catal.* 5 (2015) 3836–3840.
- W. Gao, M. Wang, C. Ran, X. Yao, H. Yang, J. Liu, D. He, J. Bai, One-pot synthesis of Ag/r-GO/TiO<sub>2</sub> nanocomposites with high solar absorption and enhanced anti-recombination in photocatalytic applications, *Nanoscale* 6 (2014) 5498–5508.
- Q. Xiang, J. Yu, M. Jaroniec, Graphene-based semiconductor photocatalysts, *Chem. Soc. Rev.* 41 (2012) 782–796.
- M. Abou Asi, C. He, M. Su, D. Xia, L. Lin, H. Deng, Y. Xiong, R. Qiu, X.-z. Li, Photocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> to hydrocarbons using AgBr/TiO<sub>2</sub> nanocomposites under visible light, *Catal. Today* 175 (2011) 256–263.
- M. Tahir, N.S. Amin, Photocatalytic reduction of carbon dioxide with water vapors over montmorillonite modified TiO<sub>2</sub> nanocomposites, *Appl. Catal. B Environ.* 142–143 (2013) 512–522.
- Ş. Neaţu, J.A. Maciá-Agulló, P. Concepción, H. Garcia, Gold–copper nanoalloys supported on TiO<sub>2</sub> as photocatalysts for CO<sub>2</sub> reduction by water, *J. Am. Chem. Soc.* 136 (2014) 15969–15976.
- K. Teramura, S. Iguchi, Y. Mizuno, T. Shishido, T. Tanaka, Photocatalytic conversion of CO<sub>2</sub> in water over layered double hydroxides, *Angew. Chem. Int. Ed.* 51 (2012) 8008–8011.
- H. Yoshida, L. Zhang, M. Sato, T. Morikawa, T. Kajino, T. Sekito, S. Matsumoto, H. Hirata, Calcium titanate photocatalyst prepared by a flux method for reduction of carbon dioxide with water, *Catal. Today* 251 (2015) 132–139.
- Q. Xiang, B. Cheng, J. Yu, Graphene-based photocatalysts for solar-fuel generation, *Angew. Chem. Int. Ed.* 54 (2015) 11350–11366.
- A. Corma, H. Garcia, Photocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> for fuel production: possibilities and challenges, *J. Catal.* 308 (2013) 168–175.
- Y. Matsushita, S. Kumada, K. Wakabayashi, K. Sakeda, T. Ichimura, Photocatalytic reduction in microreactors, *ChemInform* 37 (2006) (no-no).

- [27] Y. Matsushita, T. Ichimura, N. Ohba, S. Kumada, K. Sakeda, T. Suzuki, H. Tanibata, T. Murata, Recent progress on photoreactions in microreactors, *Pure Appl. Chem.* 79 (2007).
- [28] H. Liu, C.O. Vandu, R. Krishna, Hydrodynamics of Taylor flow in vertical capillaries: flow regimes, bubble rise velocity, liquid slug length, and pressure drop, *Ind. Eng. Chem. Res.* 44 (2005).
- [29] M.T. Kreutzer, F. Kapteijn, J.A. Moulijn, J.J. Heiszwolf, Multiphase monolith reactors: chemical reaction engineering of segmented flow in microchannels, *Chem. Eng. Sci.* 60 (2005) 5895–5916.
- [30] R. Natividad, J. Cruz-Olivares, R.P. Fishwick, J. Wood, J.M. Winterbottom, Scaling-out selective hydrogenation reactions: from single capillary reactor to monolith, *Fuel* 86 (2007) 1304–1312.
- [31] J.F. Blandez, A. Primo, A.M. Asiri, M. Álvaro, H. García, Copper nanoparticles supported on doped graphenes as catalyst for the dehydrogenative coupling of silanes and alcohols, *Angew. Chem. Int. Ed.* 53 (2014) 12581–12586.
- [32] Y. Liu, B. Huang, Y. Dai, X. Zhang, X. Qin, M. Jiang, M.-H. Whangbo, Selective ethanol formation from photocatalytic reduction of carbon dioxide in water with BiVO<sub>4</sub> photocatalyst, *Catal. Commun.* 11 (2009) 210–213.

## II. Material, equipos y reactivos empleados en el proyecto

### Material

- ✓ Capilares de cuarzo. Dimensiones:  $D_1=2, 3$  y  $4$  mm; Grosor=  $1$  mm
- ✓ Tubing Masterflex C-Flex L/S 16
- ✓ Matraz de bola de  $50$  mL con tres bocas
- ✓ Agitador magnético
- ✓ Conexión tipo “T” de cobre
- ✓ Pipetas graduadas de  $1$  y  $10$  mL
- ✓ Puntas para micropipetas
- ✓ Matraces volumétricos de  $10$  mL
- ✓ Pipeta Pasteur
- ✓ Probeta
- ✓ Vasos de precipitado
- ✓ Vidrio de reloj
- ✓ Espátula
- ✓ Pinzas de nuez
- ✓ Papel aluminio
- ✓ Viales (TOC y cromatografía)
- ✓ Recipiente para almacenamiento de residuos

### Equipo de laboratorio

- ✓ Lámpara de luz UV. Marca UVP-Pen Ray® Modelo 3SC-9

Provee radiación a  $254$  nm. Dimensiones: Longitud total  $9''$ ; Diámetro  $0.375''$ . Condiciones de operación de la fuente de poder:  $115$  V;  $60$  Hz,  $0.40$  Amperes.

- ✓ Bomba peristáltica marca Cole-Parmer modelo 7553-30 con cabezal L/S 16
- ✓ Parrilla Heidolph de calentamiento con agitación y controlador de temperatura
- ✓ Medidor de flujo Aalborg GFC17
- ✓ Potenciómetro

- ✓ Balanza analítica
- ✓ Micropipetas de 10-100  $\mu\text{L}$  y de 100-1000  $\mu\text{L}$
- ✓ Cromatógrafo de gases Varian modelo CP-3800 con detector de ionización de flama y de conductividad térmica.
- ✓ Analizador de carbono orgánico total marca Shimadzu modelo TOC-LCSN

### **Equipo de protección personal**

- ✓ Lentes con filtro para luz UV
- ✓ Mascarilla para vapores orgánicos
- ✓ Guantes de nitrilo
- ✓ Lentes de seguridad
- ✓ Bata de algodón

### **Reactivos**

Tabla 7. Reactivos químicos empleados en el presente proyecto de investigación

<b>Reactivo</b>	<b>Fórmula</b>	<b>Pureza</b>	<b>Marca</b>
Isopropóxido de titanio (IV)	$\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$	97%	Sigma-Aldrich
Isopropanol	$\text{CH}_3\text{CHOHCH}_3$	>99.7%	Fermont
Ácido nítrico	$\text{HNO}_3$	70%	Fermont
Ácido 2-dihidroxibenzoico	$(\text{HO})_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{H}$	99%	Sigma-Aldrich
Ácido 2,3-dihidroxibenzoico	$(\text{HO})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CO}_2\text{H}$	99%	Sigma-Aldrich
Ácido 2,5-dihidroxibenzoico	$(\text{HO})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CO}_2\text{H}$	98%	Sigma-Aldrich
Ácido fosfórico	$\text{H}_3\text{PO}_4$	85% en solución acuosa	Sigma-Aldrich
Fosfato de potasio tribásico	$\text{K}_3\text{PO}_4$	>98%	Sigma-Aldrich
Metanol HPLC	$\text{CH}_3\text{OH}$	>99.9%	Fermont
Dióxido de carbono	$\text{CO}_2$	Grado industrial	Infra
Oxígeno	$\text{O}_2$	Grado medicinal	Infra
Hidróxido de sodio	$\text{NaOH}$	>97%	Fermont
Agua desionizada	$\text{H}_2\text{O}$	>99.9%	Hycel

### III. Propiedades fisicoquímicas y toxicología de reactivos

Tabla 8. Propiedades fisicoquímicas de los reactivos empleados

<i>Reactivo</i>	<i>CAS</i>	<i>Punto de ebullición (°C)</i>	<i>Peso molecular (g mol<sup>-1</sup>)</i>	<i>Densidad (g mL<sup>-1</sup>)</i>	<i>Solubilidad en agua</i>
Isopropanol	67-63-0	82	60.1	0.785 (25°C)	Si
Isopropoxido de titanio IV	546-68-9	232	284.22	0.96 (20°C)	No
Ácido nítrico	7697-37-2	86	63.02	1.51 (20°C)	Si
Ácido 2-dihidroxibenzoico	546-68-9	211	138.12	—	Si
Hidróxido de sodio	1310-73-2	1388	40	—	Si

Tabla 9. Toxicología de reactivos empleados

<i>Reactivo</i>	<i>Apariencia</i>	<i>Peligros</i>
Isopropanol	Líquido incoloro de olor característico	Líquido inflamable Iritación/Corrosión de piel Iritación de ojos/ Serio daño visual Toxicidad en órganos específicos (Sistema nervioso central).
Isopropoxido de titanio	Líquido ligeramente amarillo	Líquido inflamable Toxicidad aguda por inhalación Iritación/corrosión de piel Iritación de ojos/ Serio daño visual Toxicidad en órganos específicos (Sistema nervioso central).
Ácido 2-dihidroxibenzoico	Cristales o polvo blanco inodoro	Iritación del tracto respiratorio por inhalación Posibles quemaduras en piel al contacto Iritación del tracto gastrointestinal, náusea y vómitos por ingestión

<i>Reactivo</i>	<i>Apariencia</i>	<i>Peligros</i>
Metanol	Líquido inoloro	Líquido altamente inflamable Tóxico por inhalación, por contacto con piel y por ingestión. Riesgo de serios daños irreversibles por inhalación, ingestión y contacto con piel.
Hidróxido de sodio	Sólido blanco e higroscópico	Nocivo en caso de ingestión. Provoca graves quemaduras en la piel y lesiones oculares. Puede provocar irritación respiratoria
Ácido nítrico	Líquido transparente ligeramente amarillo	Altamente corrosivo Mortal en caso de ingestión. Provoca graves quemaduras en la piel y lesiones oculares. Provoca daños en las vías respiratorias si se inhala.

#### IV. Reducción fotocatalítica de CO<sub>2</sub> catalizada por TiO<sub>2</sub> dopado

En la sección 3.3 de este documento se reportó la producción de compuestos orgánicos mediante el proceso de reducción de CO<sub>2</sub> catalizado por TiO<sub>2</sub> sin embargo la identificación fue únicamente cualitativa a través de técnicas como espectroscopia IR y Raman pues la producción alcanzada resulto ser inferior a los límites de detección de las técnicas cromatográficas empleadas. Un intento por incrementar la producción de especies orgánicas a niveles cuantificables implicó recurrir al empleo como fotocatalizadores de materiales provenientes de otros grupos de investigación con los que se tienen acuerdos de colaboración. Así, del grupo de nanotecnología del CCIQS se obtuvo TiO<sub>2</sub> dopado con Níquel al 5% en peso y del grupo de tecnología de nuevos materiales de la Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia se probaron dos materiales: un catalizador de TiO<sub>2</sub> dopado con Flúor y uno más dopado con una mezcla de Flúor con Platino al 2%. Los experimentos de reducción de dióxido de carbono para estos catalizadores se efectuaron usando la configuración no. 1 y con una concentración de catalizador igual a 1 g\*L<sup>-1</sup> durante 240 minutos, el resto de las condiciones experimentales se mantuvieron como se ha detallado previamente. La variable de respuesta elegida para conocer el desempeño fotocatalítico de los materiales fue la cantidad de alcoholes alifáticos de cadena corta producidos en el proceso e identificados por cromatografía de gases. Así, la mayor producción de metanol y etanol se alcanzó cuando el proceso

fue catalizado por el material  $\text{TiO}_2\text{:F-Pt}$  y el comparativo de producción de alcoholes empleando distintos fotocatalizadores puede consultarse en la Figura 41. Es importante aclarar que la prueba de estos catalizadores se realizó en forma de polvo y no de películas sobre el capilar de cuarzo.

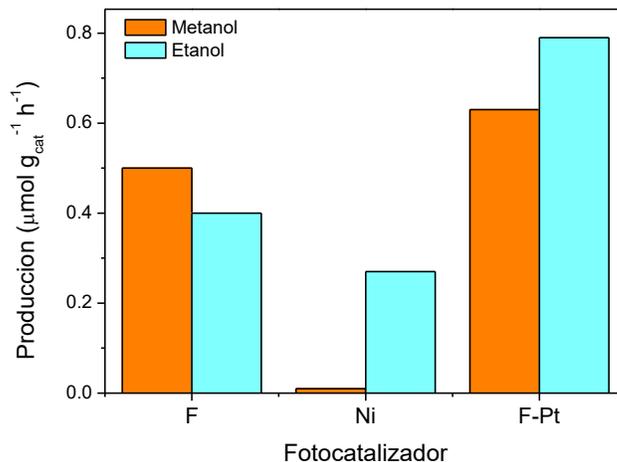


Figura 41. Producción de alcoholes a través del proceso de reducción fotocatalítica de  $\text{CO}_2$  catalizado por distintos materiales.

Aunque la producción máxima alcanzada ( $<1\mu\text{mol}\cdot\text{g}_{\text{cat}}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ ) es considerablemente inferior a los valores reportados por distintos grupos de investigación, debe tenerse en cuenta que las condiciones de reacción son moderadas, es decir, temperatura ambiente y presión atmosférica además de un tiempo de reacción notoriamente más corto que un gran porcentaje de las publicaciones en el área. También debe considerarse que las condiciones de análisis por cromatografía de gases aún son susceptibles de ser mejoradas y un análisis complementario por cromatografía de líquidos permitiría una cuantificación de mayor precisión y exactitud de los compuestos presentes.

## **V. Preparación de películas de Cu<sub>2</sub>O soportado en multicapas de grafeno y estudio de su actividad fotocatalítica en la reducción de CO<sub>2</sub> con H<sub>2</sub>O en un reactor capilar.**

La realización de una estancia de investigación por parte de la autora en el Instituto de Tecnología Química de la Universidad Politécnica de Valencia, España tuvo como objetivo probar el sistema de reacción capilar en la reacción de reducción de CO<sub>2</sub> con la posibilidad de efectuar un seguimiento puntual de la evolución de los productos de reacción dada la disponibilidad de técnicas analíticas en el instituto mencionado. De esta forma la autora se integró al departamento de fotoquímica de materiales a cargo del Profesor Hermenegildo García Gómez.

La colaboración entre ambos grupos de trabajo implicó el uso de un fotocatalizador distinto a TiO<sub>2</sub>. Así, se seleccionó la preparación de películas de Cu<sub>2</sub>O soportado en multicapas de grafeno por ser un material basado en grafeno que dentro del grupo de investigación ha sido exhaustivamente estudiado y ha mostrado actividad fotocatalítica en distintos procesos incluyendo la producción de H<sub>2</sub> [129]. El grafeno es un material que actualmente recibe gran atención debido a sus características: es transparente, flexible, extraordinariamente resistente, impermeable, abundante, económico y es buen conductor de electricidad [130]. Una ventaja importante radica en la posibilidad de obtener grafeno de materiales de desecho, como la piel de crustáceos o algas marinas y por pirolización de estos sustratos, se obtiene grafeno. Por otro lado, el cobre ha mostrado ser un excelente metal para aplicaciones fotocatalíticas [119, 131].

En lo concerniente al desarrollo experimental, se montó un sistema de reacción similar al usado en las reacciones de degradación de ácido 2-DHB y de reducción de CO<sub>2</sub> catalizada por TiO<sub>2</sub>. En este caso los capilares se recubrieron con grafeno en donde el Cu<sub>2</sub>O se encontró soportado. El contenido de cobre fue del 20% en peso. Las películas se prepararon con una mezcla de quitosan, nitrato de cobre y ácido nítrico. Después de recubrir las películas, estas recibieron un tratamiento térmico a 900°C por 120 minutos bajo atmósfera de Argón. Los capilares una vez recubiertos constituyeron el elemento central del sistema presentado en la Figura 42. Las muestras de recubrimiento se caracterizaron empleando espectroscopia Raman, microscopia electrónica de barrido, microscopia de fuerza atómica, difracción de rayos X y perfilometría.



*Figura 42. Izquierda: Sistema de reacción para la reducción de  $\text{CO}_2$  con  $\text{H}_2\text{O}$  catalizado por  $\text{Cu}_2\text{O}$  depositado sobre multicapas de grafeno. Derecha: Detalle del capilar recubierto.*

La reacción de reducción de  $\text{CO}_2$  se efectuó bajo el régimen hidrodinámico de Taylor y el capilar recibió irradiación UV ( $\lambda=254$  nm) de seis lámparas USHIO G8T5. El seguimiento de la fase gas de la reacción se llevó a cabo en un cromatógrafo Agilent 490 Micro GC con la técnica cromatográfica adaptada para el seguimiento de  $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  y  $\text{O}_2$  entre otros. El análisis de la evolución de los productos de reacción se efectuó en un sistema HPLC Waters modelo 1525 con detector por índice de refracción (RID) en donde se desarrolló la técnica para la identificación de  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ , y la mezcla de  $\text{HCOH}$  y  $\text{HCOOH}$ .

Teniendo como base la adición de un paso previo de “activación de  $\text{CO}_2$ ” antes de ingresar al reactor multifásico que ya había demostrado favorecer el proceso de reducción de  $\text{CO}_2$ , en el sistema presentado en la Figura 42 se adicionó esta etapa de tratamiento fotocatalítico del  $\text{CO}_2$  y se observó la producción de  $\text{H}_2$  y  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$  cuando el agente reductor fue una solución de  $\text{NaOH}$  0.5 M. Los resultados se presentan en la Figura 43.

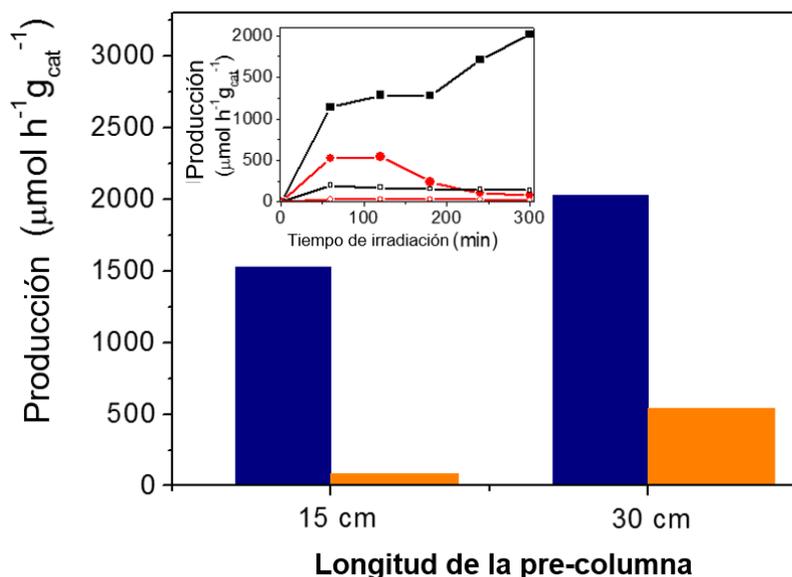


Figura 43. Producción de hidrógeno (azul) y etanol (naranja) a través de la reducción de CO<sub>2</sub> en un reactor capilar recubierto con Cu<sub>2</sub>O depositado sobre grafeno. Comparativo de la longitud del capilar en que el CO<sub>2</sub> recibió un tratamiento fotocatalítico previo a la reacción multifásica. Inserto: Evolución temporal de la producción de H<sub>2</sub> (cuadros) y etanol (círculos) en un reactor capilar (símbolos llenos) y en un reactor de tanque agitado (símbolos vacíos).

En ambos casos la producción es inferior a 2500  $\mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ . Para fines comparativos la reacción de reducción también se llevó a cabo en un reactor de tanque agitado aunque en este caso el catalizador empleado se alimentó al reactor en forma de suspensión ( $C_{\text{cat}}=1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ). Los productos de reacción mayoritarios también son hidrógeno y etanol aunque en este caso trazas de ácido fórmico fueron detectadas lo que confirma la influencia sobre la selectividad que tiene el tipo de reactor empleado. La producción de hidrógeno y etanol sin embargo, es mayor cuando se emplea el reactor capilar. Otro aspecto de estudio fue la longitud del capilar en donde el CO<sub>2</sub> recibió el tratamiento fotocatalítico inicial y también en la Figura 43 se observa el comparativo.

Esta breve presentación de los resultados obtenidos durante la estancia de investigación es únicamente con fines ilustrativos y la información con mayor detalle se encuentra contenida en el manuscrito del artículo intitulado “*Photocatalytic activity of Cu<sub>2</sub>O supported on multi layers graphene for CO<sub>2</sub> reduction by water under batch and continuous flow*” que se incluye en la sección de publicaciones del presente documento.

## VI. Resumen de técnicas cromatográficas empleadas

### 1. Técnica analítica para la detección de ácido 2-dihidroxibenzoico y sus subproductos de reacción por cromatografía de líquidos de alta resolución

Tabla 10. Condiciones de técnica cromatográfica para análisis de ácido 2-DHB y sus derivados en un sistema HPLC Waters 1015

<i>Parámetro</i>	<i>Valor</i>
<i>Equipo</i>	HPLC Waters 1015
<i>Detector</i>	Ultravioleta-visible
<i>Columna</i>	Sigma-Aldrich Discovery C18
<i>Temperatura</i>	Ambiente (Factor no controlable)
<i>Fase móvil</i>	Buffer K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (ajustado a pH=2.5 con soln. de ácido o-fosfórico al 85%) y metanol; proporciones 65:35
<i>Volumen de inyección</i>	20 µL
<i>Flujo de fase móvil</i>	Modo isocrático, 1.35 mL/min
<i>Longitudes de onda de detector</i>	295 nm (Ácido 2-DHB) y 315 nm (Ácidos 2,3 y 2,5 dihidroxibenzoicos)

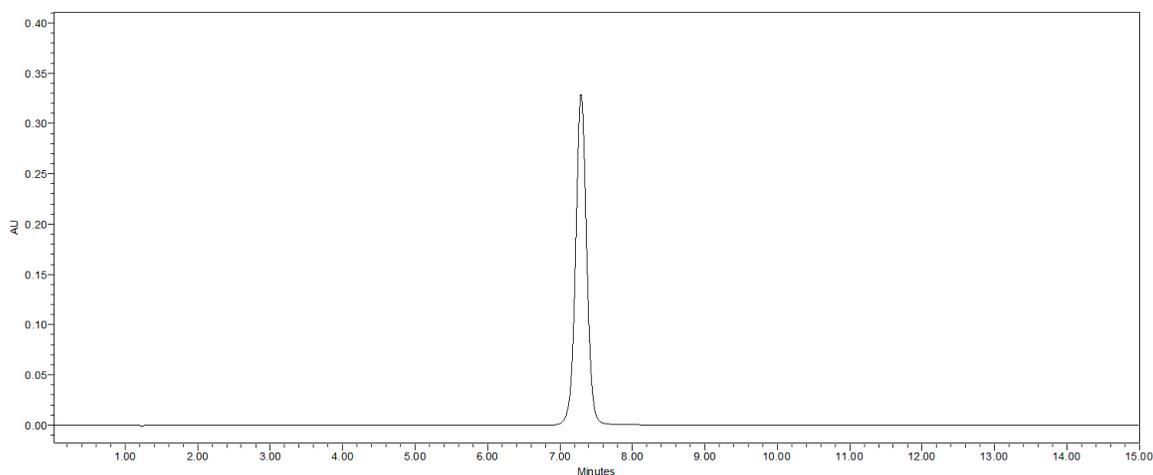


Figura 44. Cromatograma del ácido 2-dihidroxibenzoico obtenido en un sistema HPLC Waters 1015

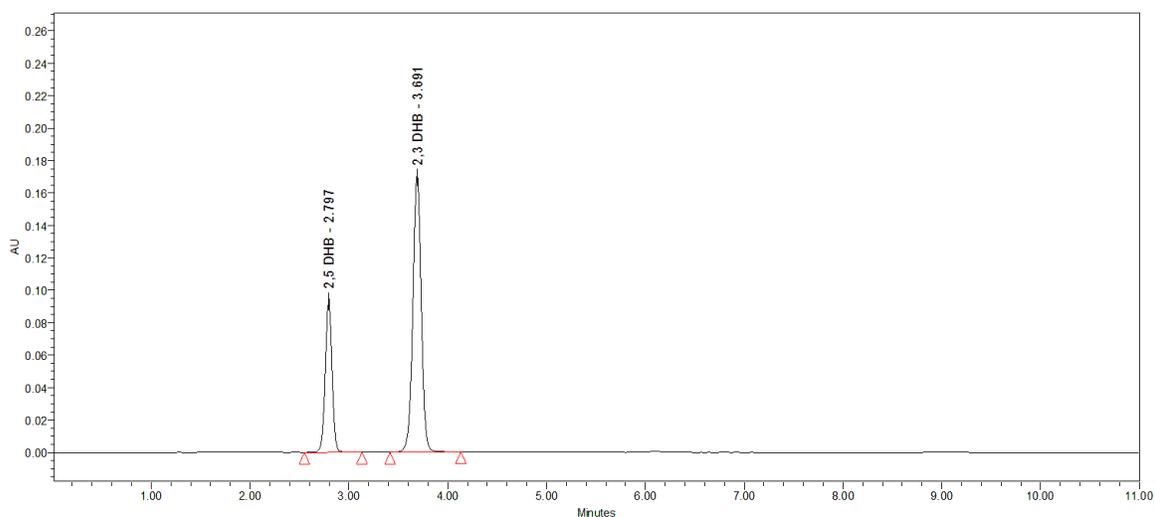


Figura 45. Cromatograma de los ácidos 2,3 y 2,5-dihidroxi benzoicos obtenido en un sistema HPLC Waters 1015

## 2. Técnica analítica para la detección de $\text{CH}_3\text{OH}$ y $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ por cromatografía de gases

Tabla 11. Condiciones de técnica cromatográfica para análisis de alcoholes en un sistema Varian CP-3800

<b>Parámetro</b>	<b>Valor</b>
<i>Inyector</i>	Central
<i>Relación Split/Splitless</i>	40
<i>Temperatura</i>	220 °C
<i>Horno</i>	
<i>Programa de temperatura</i>	Inicial: 50 °C; rampa a 5°C/min hasta alcanzar 110 °C. Tiempo total: 12 minutos.
<i>Columna:</i>	Tipo capilar, modelo DB-Wax
<i>Dimensiones</i>	30 m x 320 μm DI
<i>Gas portador</i>	Helio
<i>Flujo de gas portador</i>	1 mL/min
<i>Detector</i>	FID
<i>Temperatura</i>	250 °C

<i>Parámetro</i>	<i>Valor</i>
<i>Flujo de gases</i>	H <sub>2</sub> 30 mL/min
	N <sub>2</sub> 28 mL/min
	Aire 300 mL/min
<i>Frecuencia de adquisición de datos</i>	10 Hz
<i>Título del método</i>	Alcoholes 2

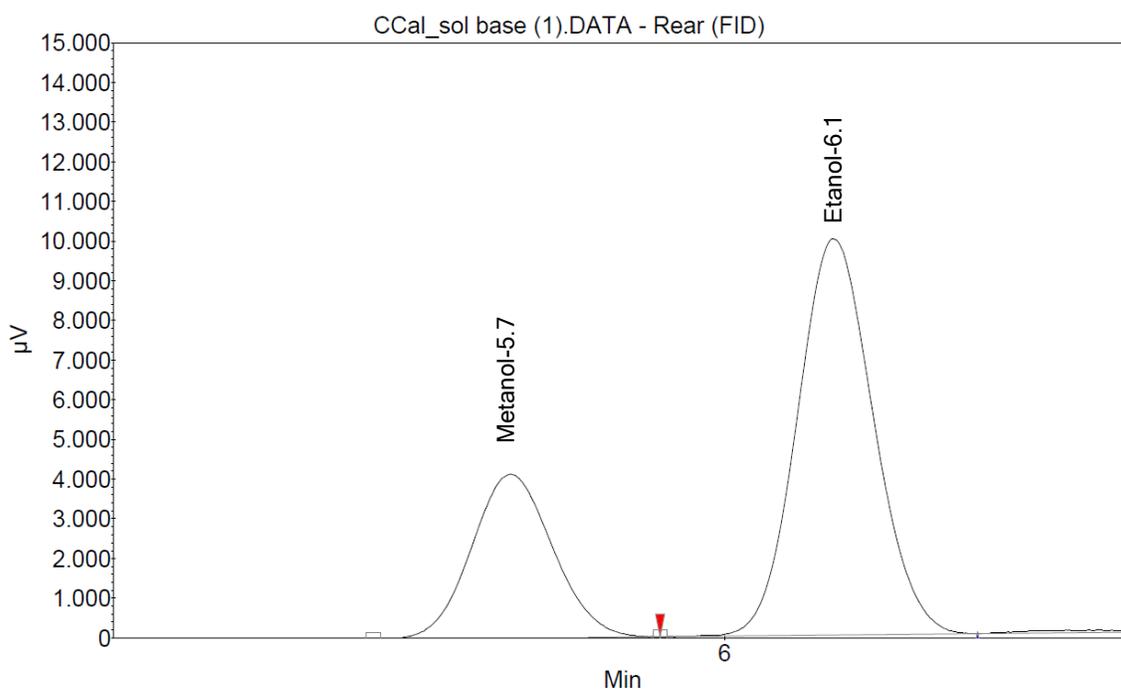


Figura 46. Cromatograma de los estándares de metanol y etanol detectados en un sistema Varian CP-3800.

3. *Técnica analítica para la detección de CH<sub>3</sub>OH, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH, HCOOH y CH<sub>2</sub>O mediante cromatografía de líquidos de alta resolución con detector de índice de refracción (HPLC-RID).*

Tabla 12. Condiciones de técnica cromatográfica para análisis de compuestos orgánicos en un sistema Waters 1525

<i>Parámetro</i>	<i>Valor</i>
Sistema	Waters 1525
Detector	Detector de índice de refracción (RID) Waters 2410
Temperatura del detector	35 °C
Columna cromatográfica	COREGel 87H3
Temperatura de la columna	75 °C
Fase móvil	Solución acuosa H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.004 M
Flujo	0.7 mL*min <sup>-1</sup>
Volumen de inyección	10 µL

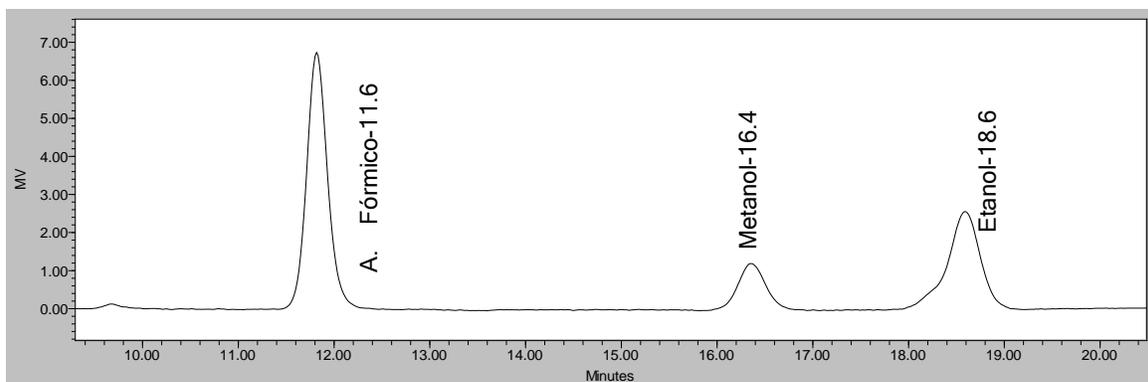


Figura 47. Cromatograma de los estándares de metanol, etanol, ácido fórmico / formaldehído detectados en un sistema Waters 1525.

## VII. Cálculos de eficiencia fotónica y reactividad fotocatalítica

### 1. Eficiencia fotónica

La eficiencia fotónica se define como la eficiencia en el uso de los fotones en un proceso fotocatalítico con respecto a la cantidad de fotones totales que inciden en el sistema, y no solo los que son absorbidos [132]. En términos de procesos fotoquímicos representa un parámetro verdaderamente apropiado para la comparación del desempeño fotocatalítico entre diferentes sistemas de reacción. En el presente proyecto de investigación la eficiencia fotónica para un sistema de tres fases fue calculada de acuerdo al procedimiento descrito por Schneider *et. al.*[132]:

$$\xi = \frac{\langle r \rangle_{V_{reactor}} * V_{reactor}}{q_0 * A_{irr}} \quad \text{Ec. (19)}$$

Donde:

$\xi$ : Eficiencia fotónica

$\langle r \rangle_{V_{reactor}}$ : Rapidez inicial de reacción ( $\text{mol cm}^{-3} \text{s}^{-1}$ )

$q_0$ : Flujo incidente de radiación ( $\text{mol cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ )

$V_{reactor}$ : Volumen del reactor ( $\text{cm}^3$ )

$A_{irr}$ : Área irradiada ( $\text{cm}^2$ )

En donde el flujo incidente de radiación ( $q_0$ ) se obtiene de a partir de la medición con radiómetro de la intensidad incidente en el sistema de reacción ( $I$ ):

$$\text{a) Energía del fotón } E_f = \frac{hc}{\lambda}; (J) \quad \text{Ec. (20)}$$

Donde:

$h = 6.62606957(29) * 10^{-34} \text{ J s}$ ; Constante de Planck

$c = 3 * 10^8 \text{ m s}^{-1}$ ; Velocidad de la luz

$\lambda$ , Longitud de onda de la lámpara (m)

$$\text{b) Número de fotones } N_f = \frac{I}{E_f}; (\text{fotones } m^{-2}s^{-1}) \quad \text{Ec. (21)}$$

Donde:

$I = \text{Intensidad de la lámpara}; (W \text{ m}^{-2})$

$$\text{c) Flux fotónico: } q_0 = \frac{N_f}{N_A}; (\text{mol } m^{-2}s^{-1}) = (\text{einstein } m^{-2}s^{-1}) \quad \text{Ec. (22)}$$

En donde:

$N_A = 6.022 * 10^{23} \text{ fotones mol}^{-1}$ ; Número de Avogadro

Los resultados de eficiencia fotónica de los sistemas de reacción empleados en la oxidación del ácido 2-DHB se encuentran reportados en el artículo “Multiphase photo-capillary reactors coated with TiO<sub>2</sub> films: Preparation, characterization and photocatalytic performance” y disponibles para su consulta en el anexo I de este documento.

## 2. Reactividad fotocatalítica

El desempeño fotocatalítico de un proceso fotocatalítico determinado, normalmente es reportado en términos de la rapidez de reacción sin embargo es deseable expresar los resultados obtenidos durante la experimentación en función de variables propias de un proceso asistido por energía luminosa así como de las características del sistema de reacción. En este contexto, a continuación se presenta la secuencia seguida para el cálculo de la rapidez de reacción de un proceso en función del volumen iluminado del reactor así como de la energía irradiada al sistema.

En primera instancia, se determinó la reactividad del catalizador en el reactor capilar como función del volumen iluminado del reactor para el TiO<sub>2</sub> en película y en suspensión. El procedimiento se presenta en los incisos a-d.

a) Número de pasos en el reactor

$$\frac{\tau}{\text{paso}} = \frac{\text{Volumen de fase líquida al interior del reactor (cm}^3\text{)}}{\text{Flujo de la fase líquida (cm}^3\text{min}^{-1}\text{)}} \quad \text{Ec. (23)}$$

$$\text{Número de pasos} = \frac{\text{Tiempo de reacción (min)}}{\frac{\tau}{\text{paso}} \text{ (min)}} \quad \text{Ec. (24)}$$

b) Rapidez de reacción por volumen total *de reacción*

$$-r'_{A0} = -r'_{A0} * V_{\text{reacción}} \quad \text{Ec. (25)}$$

En donde:

$-r'_{A0}$ : Rapidez inicial de reacción en el volumen de reacción ( $\text{mol s}^{-1}$ )

$-r'_{A0}$ : Rapidez inicial de reacción; ( $\text{mol cm}^{-3}\text{s}^{-1}$ )

$V_{\text{reacción}}$ : Volumen de reacción; ( $\text{cm}^3$ )

c) Rapidez de reacción por paso en el reactor

$$-r''_{A0} = \frac{-r'_{A0}}{\text{Número de pasos}} \quad \text{Ec. (26)}$$

d) Rapidez inicial de reacción en función del volumen iluminado *del reactor*

$$-r'''_{A0} = \frac{-r''_{A0}}{V_{ii}} \quad \text{Ec. (27)}$$

En donde:

$-r'''_{A0}$ : Rapidez inicial de reacción por volumen iluminado; ( $\text{mol cm}_i^3 \text{s}^{-1}$ )

$V_{ii}$  = Volumen del reactor iluminado por paso; ( $\text{cm}^3$ )

De forma similar, la reactividad de un fotocatalizador en función de la energía irradiada puede ser calculada a partir de las dimensiones del reactor, área irradiada del catalizador e intensidad de la lámpara. En los siguientes apartados se detallan los pasos a seguir para el cálculo de la rapidez de reacción para películas y suspensiones catalíticas.

- a) Para una película de fotocatalizador, el área ( $A; cm^2$ ) deberá ser calculada como la superficie del capilar que se encuentra recubriendo. La energía irradiada al sistema ( $I; kJ_{UV} cm^{-2} s^{-1}$ ) deberá ser medida con un radiómetro y relacionarse con el área de la película fotocatalítica según la siguiente expresión:

$$I' = I * A; (kJ_{UV} s^{-1}) \quad \text{Ec. (28)}$$

El subíndice UV en este caso hace referencia a la energía emitida por una lámpara de luz ultravioleta empleada en el presente proyecto de investigación. La rapidez de reacción inicial en función del volumen iluminado del reactor y la energía irradiada al reactor ( $-r_{A0}^*$ ) se obtiene a partir de la siguiente expresión:

$$-r_{A0}^* = \frac{-r_{A0}'''}{I'}; (mol cm_{il}^{-3} kJ_{UV}^{-1}) \quad \text{Ec. (29)}$$

- b) Para una suspensión fotocatalítica fluyendo a través de un reactor capilar el área de fotocatalizador irradiada ( $A; cm^2$ ) se calcula con la siguiente expresión:

$$A = C_{cat} * V_s * A_s \quad \text{Ec. (30)}$$

Donde:

$C_{cat}$ : Concentración de catalizador; ( $g cm^{-3}$ )

$V_s$ : Volumen de la suspensión de fotocatalizador al interior del capilar; ( $cm^3$ )

$A_s$ : Área superficial específica del fotocatalizador; ( $cm^2 g^{-1}$ )

Los cálculos de la rapidez de reacción en función del volumen iluminado del reactor y la energía irradiada al reactor ( $-r_{A0}^*$ ) se efectúan de la misma forma que para el fotocatalizador en película y que ya han sido presentados en el apartado anterior a partir de las ecuaciones 28 y 29.

- c) Para un reactor de tanque agitado el procedimiento para el cálculo de la rapidez de reacción en función del volumen iluminado del reactor y de la energía irradiada al reactor ( $-r_{A0}^*$ ) es similar al presentado para un reactor capilar. El área de fotocatalizador irradiada se calcula de acuerdo con la ecuación 31:

---

$$A = C_{cat} * A_s * V_r \quad \text{Ec. (31)}$$

Donde:

$C_{cat}$ : Concentración de catalizador; ( $g\ cm^{-3}$ )

$A_s$ : Área superficial específica del fotocatalizador; ( $cm^2\ g^{-1}$ )

$V_r$ : Volumen de la suspensión de fotocatalizador al interior del reactor; ( $cm^3$ )

Una vez calculada el área de fotocatalizador irradiada, se procede a evaluar las ecuaciones 28 y 29 con los datos correspondientes a un proceso en un reactor de tanque agitado para finalmente obtener la rapidez de reacción en función del volumen iluminado del reactor y la energía irradiada al reactor ( $-r_{A0}^*$ ;  $mol\ cm_i^{-3}\ kJ_{UV}^{-1}$ ).

Los resultados de reactividad en función del volumen iluminado y de la energía incidente de los sistemas de reacción empleados en la oxidación del ácido 2-DHB se encuentran reportados en el artículo “Multiphase photo-capillary reactors coated with TiO<sub>2</sub> films: Preparation, characterization and photocatalytic performance” y disponibles para su consulta en el anexo I de este documento.

*¡Mañana más y mejor!*