

ESCUELA TÉCNICA SUPERIOR DE INGENIEROS
INDUSTRIALES Y DE TELECOMUNICACIÓN

UNIVERSIDAD DE CANTABRIA



Trabajo Fin de Grado

**Fotorreducción de CO₂ sobre catalizadores
basados en Ni y Mo en un microreactor
optofluídico**

**(CO₂ photoreduction with Ni-and-Mo-based
catalysts in an optofluidic microreactor)**

Para acceder al Título de

Graduado/a en Ingeniería Química

Autor: Jessica Dahizé Chacón Trillo

| | | | |
|----------------------------|--|--------------|------------|
| TÍTULO | Fotorreducción de CO₂ sobre catalizadores basados en Ni y Mo en un microreactor optofluídico | | |
| AUTOR | Jessica Dahizé Chacón Trillo | | |
| DIRECTOR/CODIRECTOR | Jonathan Albo Sánchez | | |
| TITULACIÓN | <i>Grado en Ingeniería Química</i> | FECHA | 11/07/2019 |

PALABRAS CLAVE

Fotocatálisis; microreactor optofluídico; CO₂; TiO₂; Ni; Mo.

PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

La necesidad de obtener energía genera un incremento constante de la concentración de CO₂ en la atmosfera procedente principalmente de la quema de combustibles fósiles, alcanzando valores de 415 ppm en mayo del 2019. Con el objetivo de reducir el CO₂ se están desarrollando diferentes técnicas, como, por ejemplo, la captura, el almacenamiento y reutilización del CO₂ para generar energía u otros productos de interés. Además, se han pactado diversos tratados con el fin de mejorar el problema con el medio ambiente, como es el Tratado de Kioto o el Acuerdo de París, siendo participes numerosos países. Para llevar a cabo la disminución de emisiones, se pueden realizar diferentes procesos: bioquímicos, electroquímicos, termoquímicos y fotoquímicos. Estos últimos son de particular interés, debido a que se pueden obtener productos útiles utilizando directamente la luz solar y a partir de una reacción química disminuir los efectos dañinos al medio ambiente. Dentro de los productos que se pueden obtener utilizando la fotorreducción se encuentran diversos alcoholes, CO, HCOOH o hidrocarburos, siendo relevante la producción de metanol, compuesto utilizado en diversas aplicaciones.

El objetivo de este trabajo es analizar la producción de metanol de la fotorreducción de CO₂ trabajando con materiales basados en Mo y Ni en un microreactor optofluídico. Se evaluarán las diferentes variables claves del proceso como es el medio de reacción, la intensidad del LED, el tipo de LED, el caudal y las distintas combinaciones en la superficie catalítica, y finalmente se compara con la literatura.

RESULTADOS

Se han analizado los resultados mediante el cálculo de la productividad (moles por hora y por área) de los compuestos CH_3OH , y, también, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ y HCOOH como productos secundarios, además del rendimiento cuántico aparente (AQY) del sistema. Se utilizaron diversos materiales para la preparación de las superficies fotoactivas como, TiO_2 y este dopado con Ni y Mo. El mejor resultado se obtuvo empleando una mezcla compuesta por un 5% de Mo y 95% de TiO_2 , trabajando bajo irradiación ultravioleta, con las siguientes condiciones: $125\mu\text{L}/\text{min}$ de caudal, una carga de $1\text{mg}/\text{cm}^2$ y una irradiancia de $85\text{W}/\text{m}^2$. La productividad que se generó fue de $1,39 \times 10^{-6} \text{ mol}/\text{cm}^2 \cdot \text{h}$ para el CH_3OH , un valor de $2,37 \times 10^{-7} \text{ mol}/\text{cm}^2 \cdot \text{h}$ con respecto al $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ y por último para el HCOOH se obtuvo una productividad de $2,20 \times 10^{-7} \text{ mol}/\text{cm}^2 \cdot \text{h}$. En lo referente al AQY cabe destacar que se obtuvo un valor de 2,9% para la producción de CH_3OH . Bajo luz visible se detectó CH_3OH y HCOOH únicamente al emplear Mo al 5% y Ni al 8%.

CONCLUSIONES

A través del uso de un microreactor optofluídico se ha llevado a cabo la reducción de CO_2 produciendo metanol. Dicho reactor presenta varias ventajas al poder controlar el flujo, la relación entre área/volumen y la transferencia de materia de manera sencilla. Se ha realizado un análisis de los diferentes factores de operación, es decir, el caudal y la irradiancia para mejorar la productividad del metanol. También se modificaron algunas variables del sistema, como el medio de reacción y su concentración. En lo referente al material fotoactivo, se han efectuado diferentes ensayos, utilizando TiO_2 , Mo puro y combinaciones de TiO_2 con Ni y Mo. El empleo de Mo ha mejorado los resultados con respecto a TiO_2 puro, debido principalmente a que el Mo es un metal de transición que mejora la fotorreactividad y además aumenta la adsorción de la luz visible. Futuras investigaciones se centran en el desarrollo de superficies catalíticas mediante la combinación de diferentes materiales para aumentar la actividad en el espectro visible.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Oluwafunmilola, O., et al. (2015). Photochemistry Review. 24, 16-42.
- [2] Nevárez, M. et al. (2017). Avances en Química. 12 (2-3), 45-59.

| | | | |
|----------------------------|--|--------------|------------|
| TÍTULO | Fotorreducción de CO₂ sobre catalizadores basados en Ni y Mo en un microreactor optofluídico | | |
| AUTOR | Jessica Dahizé Chacón Trillo | | |
| DIRECTOR/CODIRECTOR | Jonathan Albo Sánchez | | |
| TITULACIÓN | <i>Grado en Ingeniería Química</i> | FECHA | 11/07/2019 |

KEYWORDS

Photocatalysis; optofluidic microreactor; CO₂; TiO₂; Ni; Mo.

SCOPE

The need of obtaining energy generates a constant increase in the concentration of CO₂ in the atmosphere mainly from the burning of fossil fuels, reaching values of 415 ppm in May 2019. With the objective of reducing CO₂, different techniques are being developed, such as, the capture, storage and reuse of CO₂ to generate energy or other products of interest. In addition, several treaties have been agreed in order to improve the problem with the environment, such as the Kyoto Treaty or the Paris Agreement, with numerous countries participating. To carry out the reduction of emissions, different processes can be developed: biochemical, electrochemical, thermochemical and photochemical. The last ones are of particular interest, because we can obtain useful products using sunlight and the harmful effects on the environment can be reduced by a chemical reaction. Among the products that can be obtained using photoreduction are various alcohols, CO, HCOOH or hydrocarbons, being relevant the production of methanol, a compound used in various applications.

The objective of this work is to analyze the production of methanol from the photoreduction of CO₂ working with materials based on Mo and Ni in an optofluidic microreactor. The different key variables of the process are evaluated, such as the reductive solution, the intensity of the LED, the type of LED, the flow and the different combinations on the catalytic Surface, and finally, compares with literature.

RESULTS

The results have been analyzed by calculating the productivity (moles per hour and per area) of the compounds CH₃OH, and also C₂H₅OH and HCOOH as secondary products, furthermore, the Apparent Quantum Yield (AQY) of the system. Various materials were used for the preparation of photoactive surfaces, such as TiO₂ and this doping with Ni and Mo. The best result was obtained using a mixture composed of 5% Mo and 95% TiO₂, working under ultraviolet irradiation, with the following conditions: 125μL/min flow rate, a load of 1mg/cm² and an irradiance of 85W/m². Productivity generated was 1,392x10⁻⁶ mol/cm²·h for CH₃OH, a value of 2.369x10⁻⁷ mol/cm²·h with respect to C₂H₅OH and finally for HCOOH a productivity of 2, 20x10⁻⁷ mol/cm²·h was obtained. As far as AQY, it should be noted that a value of 2.985% was obtained with the production of CH₃OH. Under visible light, CH₃OH and HCOOH were detected only when using 5% Mo and 8% Ni.

CONCLUSIONS

Through the use of an optofluidic microreactor the CO₂ reduction has been carried out producing methanol. That reactor has several advantages in being able to control the flow, the between area/volume ratio and the transfer of materia in a simple manner. An analysis of the different operating factors, that is, the flow rate and the irradiance to improve the productivity of methanol has been carried out. Some system variables were also modified, such as the reaction medium and its concentration. Regarding the photoactive material, different tests have been carried out, using TiO₂, Mo pure and combinations of TiO₂ with Ni and Mo. The use of Mo has improved the results with respect to pure TiO₂, mainly due to the fact that Mo is a transition metal that improves photoreactivity and also increases the adsorption of visible light. Future research focuses on the development of catalytic surfaces by combining different materials to increase activity on the visible spectrum. At the same time, several advances use MOFs materials because they improve the performance of the reaction thanks to its great porosity.

REFERENCES

- [1] Oluwafunmilola, O., et al. (2015). *Photochemistry Review*. 24, 16-42.
- [2] Nevárez, M. et al. (2017). *Avances en Química*. 12 (2-3), 45-59.

AGRADECIMIENTO

Me gustaría agradecer el apoyo a mi director de proyecto Jonathan Albo Sánchez por aceptar mi propuesta y estar dispuesto a trabajar conmigo durante todo este tiempo, también al Departamento de Ingenierías Química y Biomolecular de la Universidad de Cantabria por la ayuda y apoyo recibido en estos meses y a Universitat Politècnica de València por todos los conocimientos adquiridos gracias a su trabajo.

Además, agradecer el apoyo de mi compañera de laboratorio y mi compañero de piso durante estos meses en la ciudad de Santander soportando los momentos duros, la presión y la desesperación de esta etapa.

Por último, agradecer a mis amigos, a mi familia y sobre todo a mi madre, por el apoyo a lo largo de estos cuatro años, por la paciencia demostrada en los peores momentos y la ayuda incondicional de todos y cada uno de ellos.

ÍNDICE

| | |
|---|------|
| A LISTADO DE FIGURAS | -iv- |
| B LISTADO DE TABLAS | -v- |
| 1. INTRODUCCIÓN | -2- |
| 1.1 El reto del CO ₂ | -2- |
| 1.2 Captura y utilización de CO ₂ | -3- |
| 1.3 Fotoconversión de CO ₂ | -6- |
| 1.4 Microreactor optofluídico | -9- |
| 1.5 MATERIALES | -10- |
| 1.5.1 Óxido de titanio | -10- |
| 1.5.2 Níquel | -12- |
| 1.5.3 Molibdeno | -13- |
| 2. OBJETIVOS | -13- |
| 3. METODOLOGÍA | -14- |
| 3.1 Sistema experimental | -14- |
| 3.1.1 Reactor optofluídico | -14- |
| 3.1.2 Descripción del equipamiento y configuración | -15- |
| 3.2 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL | -16- |
| 3.2.1 Preparación de las superficies activas | -16- |
| 3.2.2 Fotoconversión de CO ₂ en continuo | -17- |
| 3.3 ANÁLISIS DE RESULTADOS | -19- |
| 3.3.1 Productividad | -20- |
| 3.3.2 Rendimiento cuántico aparente | -20- |
| 4. RESULTADOS | -21- |
| 4.1 TiO ₂ | -21- |
| 4.1.1 Número de usos | -21- |
| 4.1.2 Efecto del medio de reacción | -23- |
| 4.1.3 Luz UV y VIS | -24- |
| 4.2 Materiales alternativos | -24- |
| 4.3 Efecto del ratio metal/TiO ₂ | -25- |
| 4.4 Evaluación de condiciones de operación | -27- |
| 4.4.1 Efecto del caudal | -27- |
| 4.4.2 Intensidad de la luz | -28- |
| 4.5 Comparación con la literatura | -29- |
| 5. CONCLUSIONES | -31- |
| 6. PLANTEAMIENTO DE FUTURO | -32- |
| 7. REFERENCIAS | -33- |
| 8. ANEXOS | -36- |
| 8.1 Caracterización de la planta | -36- |
| 8.2 Caracterización del LED con respecto a la distancia y la potencia | -37- |

| | |
|--|------|
| 8.3 Recta de calibrado para los compuestos analizados | -38- |
| 8.4 Resultados al emplear Ni como superficie catalítica variando el ratio metal/TiO ₂ | -39- |

LISTADO DE FIGURAS

| | |
|---|-------|
| Figura 1. Evolución de las emisiones de CO ₂ . Figura de ref [1] | -2- |
| Figura 2. Diferentes tipos de captura del CO ₂ . Figura de ref [8] | -5- |
| Figura 3. Los diversos procesos de la fotocatalisis. Figura de ref [10] | -6- |
| Figura 4a. Representación esquemática del proceso fotocatalítico. Banda prohibida de un semiconductor. Figura de ref [10] | -7- |
| Figura 4b. Representación esquemática del proceso fotocatalítico. Flujo de electrones del semiconductor a un metal. Figura de ref [10] | -7- |
| Figura 5. Bandas de conducción y de valencia de ciertos materiales semiconductores fotocatalíticos, con los potenciales redox correspondientes. Figura de ref [11] | -8- |
| Figura 6. Estructuras del material TiO ₂ . Figura de ref [18] | -11- |
| Figura 7a. Esquema del proceso con TiO ₂ . TiO ₂ puro. Figura de ref [20] | -13- |
| Figura 7b. Esquema del proceso utilizando TiO ₂ . TiO ₂ dopado con metal. Figura de ref [20] | -13- |
| Figura 8a. Reactor optofluídico. Interior del reactor | -15- |
| Figura 8b. Reactor optofluídico. Posicionamiento de las piezas del reactor. Figura de ref [27] | -15- |
| Figura 9. Equipamiento completo del sistema | -16- |
| Figura 10. Pistola Harder & Steenbeck de aire comprimido | -17- |
| Figura 11. Cámara oscura de ubicación del reactor optofluídico | -19- |
| Figura 12. Efecto del número de usos realizados con TiO ₂ evaluando la formación CH ₃ OH..... | -22- |
| Figura 13. Resultados de HCOOH al comparar los diferentes usos del material TiO ₂ | -22- |
| Figura 14. Efecto al modificar las concentraciones del medio de reacción empleando la superficie activa de 5% Mo | -24- |
| Figura 15. Efecto del caudal sobre la producción de CH ₃ OH | -28- |
| Figura 16. Efecto al modificar las intensidades del LED UV estudiando la producción de CH ₃ OH | - 29- |
| Figura A1. Relación potencia vs longitud de onda de un LED Gen2 Emitter ENTER UV (365nm) | -36- |

| | |
|---|------|
| Figura A2. Relación potencia vs longitud de onda de un LED High Luminous Efficacy Cool White Emitter LED ENTER | -36- |
| Figura A3. Irradiancia del LED UV con respecto a la distancia y potencia del LED | -37- |
| Figura A4. Irradiancia del LED Visible considerando la distancia y potencia del LED | -37- |
| Figura A5. Recta de calibrado para la concentración de CH ₃ OH detectada por el cromatógrafo de gases | -38- |
| Figura A6. Recta de calibrado para la detección de la concentración de C ₂ H ₅ OH por el cromatógrafo de gases | -38- |
| Figura A1. Recta de calibrado para la detección de la concentración de HCOOH por el cromatógrafo iónico | -39- |

LISTADO DE TABLAS

| | |
|--|------|
| Tabla 1. Composición de las diferentes combinaciones | -18- |
| Tabla 2. Efectos al modificar el medio de reacción estudiando el CH ₃ OH | -22- |
| Tabla 3. Resultados obtenidos al trabajar en UV con distintas combinaciones de materiales | -24- |
| Tabla 4. Resultados obtenidos en UV utilizando materiales de Mo | -25- |
| Tabla 5. Resultados obtenidos en Visible al trabajar con Mo | -25- |
| Tabla 6. Datos comparativos de la literatura. Tabla de ref [27] | -29- |
| Tabla A1. Resultados generados al trabajar con Ni como superficie catalítica | -38- |
| Tabla A2. Resultados obtenidos al trabajar con Ni en el espectro Visible | -38- |

RESUMEN

Debido a las grandes emisiones de CO₂ a la atmósfera, como resultado de la quema de combustibles para la obtención de energía, la temperatura de la tierra se ha visto incrementada. En este contexto, se han desarrollado diversas técnicas para la reducción de las emisiones de dicho gas, como son: la captura, el almacenamiento y la reutilización de CO₂ para generar energía u otros productos de interés.

En este estudio se ha trabajado con una técnica de conversión fotoquímica, la cual, puede generar productos utilizando directamente luz solar. En este trabajo la fotorreducción de CO₂ en continuo se lleva a cabo en un microreactor optofluídico, utilizando distintos materiales para las superficies fotoactivas: TiO₂ y este dopado con Ni y Mo. Se evalúa principalmente la producción de CH₃OH, además de C₂H₅OH y HCOOH como productos secundarios. Los mejores resultados ($r=1,39 \times 10^{-6}$ mol/cm²·h y AQY= 2,9%) se obtuvieron al trabajar con TiO₂ combinado al 5% con Mo, bajo luz UV, flujo de medio de reacción 125µL/min, intensidad del LED de 85 W/m² y una carga de 1mg/cm² para la producción de CH₃OH.

1. INTRODUCCIÓN

1.1 EL RETO DEL CO₂

Cada año la emisión de CO₂ aumenta de manera considerable debido a la gran cantidad de combustibles fósiles utilizados principalmente para la producción de energía, calefacción y transporte.

Dichas emisiones han sufrido un gran auge desde el siglo XX, sobre todo en las últimas décadas, debido a la industrialización y al comercio mundial basado en el consumo y la globalización. Antes de la revolución industrial en 1750, con la aparición de la máquina de vapor, la concentración de CO₂ en la atmósfera era aproximadamente de 280 ppm, un porcentaje de 0,028%. En cambio, a principios del siglo XXI alcanzaba un valor de 370 ppmv, es decir, un 0,037%. Pero, en junio de 2019, se han registrado valores de hasta 415 ± 0.1 ppm, lo que se significa un 146% más con respecto al periodo preindustrial del año 1750. Tal y como puede comprobarse en la **Fig. 1**. [1,2].

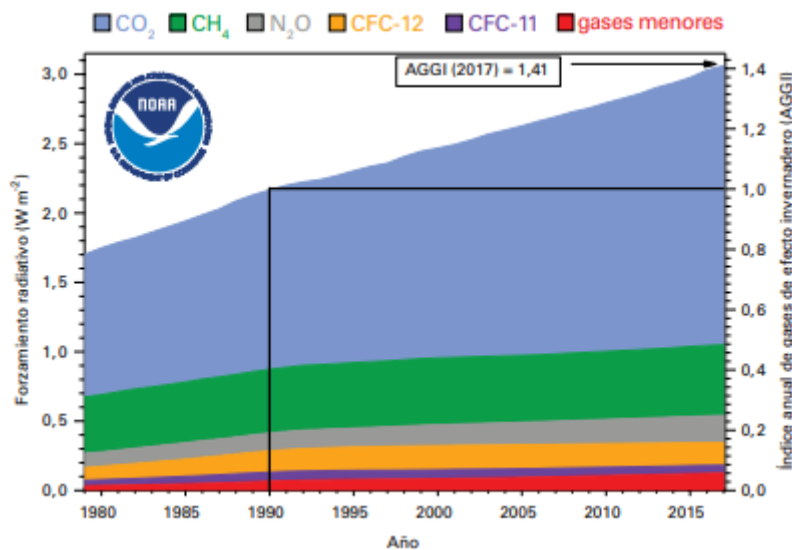


Figura 1. Evolución de las emisiones de CO₂ [1].

El incremento de los gases con efecto invernadero (GEIs) como son, entre otros, el CO₂, el CH₄ y N₂O, con unos porcentajes actuales de 66%, 17% y 6%, respectivamente, han generado un aumento en la temperatura de la atmósfera, ascendiendo 0,76°C en los últimos años, perturbando el efecto invernadero natural [1].

Como consecuencia de este efecto, se ha visto afectado el medio ambiente y, por consiguiente, la vida existente en nuestro planeta y también los aspectos sociales y económicos de la vida cotidiana de los seres humanos. Tras evaluar los grandes impactos que ya se han generado y los que podrían generarse en un futuro próximo, se están planteando y desarrollando proyectos para reducir la emisión de dichos gases y evitar un mayor desastre medioambiental. El Protocolo de Kioto se centró en la reducción de las emisiones a un 18% como mínimo con respecto a los niveles de 1990. El problema principal de este tratado es que no participan muchos países, solamente los desarrollados que representan el 14% de las emisiones mundiales son participes.

Otro tratado a destacar es el Acuerdo de París, cuyo objetivo consiste en mantener el aumento de la temperatura global por debajo de los 2°C con respecto a los niveles que existían antes de la revolución industrial, tratando de limitar el aumento a 1.5°C. Para alcanzar este objetivo, propone reducir la cantidad de emisiones de los gases de efecto invernadero a través de la ciencia y las técnicas disponibles. En este proyecto, participan más países y se puede tratar el 55% de las emisiones mundiales [3].

Dada la situación actual y teniendo en cuenta los aspectos económicos y políticos, se hace necesario desarrollar técnicas que posibiliten esa reducción, proporcionando además una utilidad al gas, como parte de un proceso de transformación que genere productos útiles, la sustitución de los combustibles generadores de CO₂ por otro de menor impacto ambiental o realizando un mayor desarrollo de las energías renovables.

1.2 CAPTURA Y UTILIZACIÓN DE CO₂

Desde hace algún tiempo se ha planteado la captura y almacenamiento de carbono (CCS, por sus siglas en inglés) como un método potencial para permitir el uso continuo de las centrales eléctricas que funcionan con combustibles fósiles, evitando las emisiones de CO₂ a la atmósfera, y por consiguiente mitigando el cambio climático. Otras vías son el freno de la deforestación, mejora de la eficiencia energética y el desarrollo de las energías renovables.

La captura y almacenamiento de carbono se refiere a una serie de tecnologías que capturan el CO₂ antes o después de la combustión, habitualmente en procesos utilizados para generación de energía o gasificación [4].

Dentro de la captura existen tres tipos: captura post-combustión, captura pre-combustión y la oxi-combustión, las cuales se pueden observar en la **Fig. 2**. Con respecto a la captura pre-combustión implica la descarbonación mediante gasificación del combustible primario (carbón o biomasa mayoritariamente), para posteriormente generar hidrógeno a través de una combustión parcial, un reformado, cambio de agua y gas, y la separación de CO₂ tras ser oxidado por el H₂O, generando H₂. Dicho proceso se está desarrollando en las plantas de IGCC (ciclo combinado de gasificación integrada) siendo el producto de gas de síntesis final el hidrógeno [5].

La captura post-combustión se realiza mediante una absorción química para la eliminación de CO₂ de los gases de combustión. No se ha realizado a gran escala, debido a que requiere trabajar con unos grandes volúmenes de gases y, por tanto, con un área de transferencia de masa entre las fases adecuado para minimizar el gran tamaño de las columnas empleadas [6].

Y finalmente, la oxi-combustión que consiste en emplear una atmósfera enriquecida en O₂, con el fin de obtener una alta concentración de CO₂ en los gases de combustión que facilite su separación. El incremento en la presión parcial de O₂ genera cambios importantes en el ambiente químico de la combustión que afecta a las reacciones de oxidación y emisión de contaminantes. Este proceso es utilizado sobre todo para la reducción de las emisiones que contienen contaminantes como son el NO_x, SO_x y partículas. Los recientes avances en la tecnología de purificación son prometedores para alcanzar cerca de cero emisiones de la planta de energía de oxi-combustible mientras que la producción de muy alta pureza de CO₂ relativamente libre de impurezas [7].

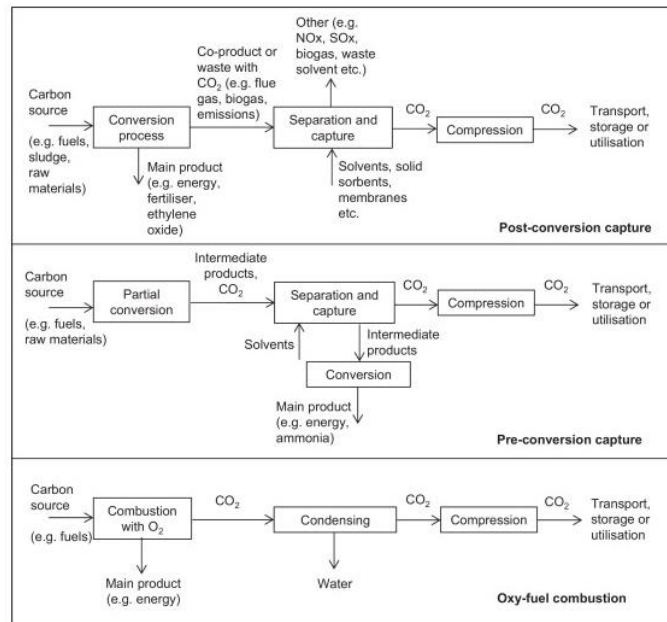


Figura 2. Diferentes tipos de captura del CO₂ [8].

En cuanto al almacenamiento a gran escala del CO₂ es un proceso factible, y la seguridad del almacenamiento aumenta con el tiempo, la única preocupación es garantizar que la presión del fluido no aumente de manera que pueda producir alguna fractura, y además asegurar que el CO₂ móvil no se encuentre en un camino permeable a la superficie. Como técnica suplementaria al almacenamiento, se presentan otras técnicas, como el uso del CO₂ como reactivo para la producción de productos químicos o biológicos, plásticos o combustibles. También se puede utilizar en diversas aplicaciones tecnológicas en el sector hortícola, la refrigeración, el envasado de alimentos, la soldadura, bebidas, etc. Pero, sobre todo, en las relacionadas con el sector farmacéutico, en la sustitución o producción de productos químicos, como combustible o con una utilización directa del gas y finalmente, en la industria de polímeros. Existen, además, algunos procesos que se llevan a cabo para la reutilización del CO₂, métodos que pueden ser termoquímicos y bioquímicos, como la producción de biocombustibles mediante las microalgas, cuya capacidad es reutilizar el CO₂ directamente de las corrientes gaseosas [8].

Considerar también que existen vías innovadoras de conversión química, como las técnicas de electroquímica o fotocatalisis, en las cuales se obtiene como producto una mezcla de productos, como HCOOH, alcoholes, como metanol o etanol y otros productos gaseosos [9].

1.3 FOTOCONVERSIÓN DE CO₂

Una de las alternativas que destacan en la utilización del CO₂ es la conversión por vías químicas o biológicas, en productos inertes y estables. Es una opción bastante viable debido a que existen ejemplos similares en la naturaleza, como la fotosíntesis. El principal problema de estos procesos es que necesitan un gran aporte de energía.

Por ello, actualmente se están desarrollando técnicas que utilicen alguna fuente que reduzca el problema de la energía, como es el caso de la reducción fotocatalítica del CO₂, un proceso donde la luz incide sobre la superficie de un material semiconductor generando agujeros de electrones debido a que tienen una energía igual o superior a la fisura de la banda de energía del material. Los electrones y agujeros fotogenerados van a participar en diversos procesos tanto de oxidación como de reducción para generar productos finales (tal como puede observarse en la **Fig.3**). Aquellos electrones que no tengan la suficiente energía o no encuentren una especie atrapada en la superficie, se recombinan rápidamente y liberan energía improductiva como calor [10].

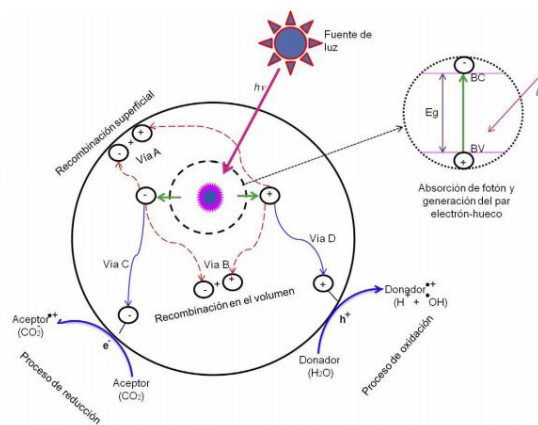
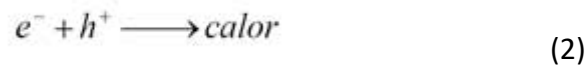
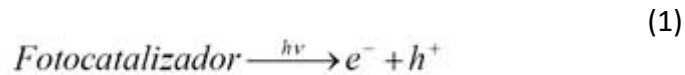


Figura 3. Los diversos procesos de la fotocatalisis [10].

Cuando los semiconductores se exponen a la acción de la luz presentan una región energéticamente prohibida, extendiéndose desde la parte superior de la banda de valencia hacia la inferior, la banda de conducción, cuyo proceso se puede describir a partir de las ecuaciones de generación de pares electrón-hueco o fotoexcitación y el proceso inverso:



Donde $h\nu$ es la energía del fotón, e^- representa el electrón en la banda de conducción y h^+ un hueco en la banda de valencia. Se puede apreciar el movimiento de electrón desde la banda de valencia a la banda de conducción, excitado por una radiación luminosa en la siguiente figura:



Figura 4. Representación esquemática del proceso fotocatalítico. (a) Banda prohibida de un semiconductor (b) flujo de electrones del semiconductor a un metal [10].

Cabe destacar que los procesos tienen factores importantes a estudiar, en este caso el principal es la elección de los fotocatalizadores, los cuales, deben ser materiales semiconductores con una amplia banda prohibida, ya que se traduce en tener altos potenciales redox, negativo para la banda de conducción y positivo para la banda de valencia. Se puede observar en la **Fig. 5** el material semiconductor más adecuado para producir cierto producto a partir de los potenciales electroquímicos.

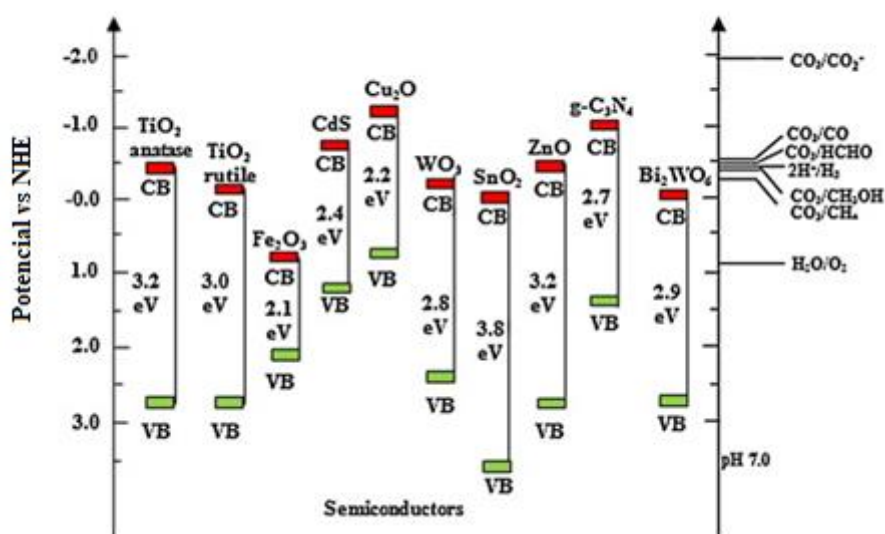


Figura 5. Bandas de conducción y de valencia de ciertos materiales semiconductores fotocatalíticos, con los potenciales redox correspondientes [11].

Otros factores a considerar en este proceso son la presión, la temperatura y el efecto de las sustancias reductoras. En cuanto a la presión destacar que a mayor presión se produce una mayor conversión. Con respecto a la temperatura normalmente se trabaja a temperatura ambiente durante en proceso de irradiación. Por último, en lo relativo a las sustancias reductoras se buscan disoluciones que consigan mayores rendimientos y selectividad de la reacción, considerando la polaridad y la eficiencia [11].

Comparada con la reducción química, la reducción fotocatalítica del CO_2 sucede en condiciones relativamente suaves, es decir, necesitan un menor consumo de energía, esto es debido a que el CO_2 es un compuesto inerte, no tóxico, abundante, barato y estable, mientras que en el proceso de reducción se necesita gran cantidad de energía para alcanzar condiciones de presión y temperatura necesarias para la reacción.

Gracias a ello, algunos países están centrándose en el desarrollo de esta técnica que comenzó en Japón y se ha ido expandiendo por todo el mundo, siendo Italia el más aplicado. En España existe la Asociación Ibérica de Fotocatálisis, la cual, se centra en aplicar el concepto de Isla fotocatalítica en los productos de las empresas de construcción dentro de las urbes contaminadas [12].

1.4 MICROREACTOR OPTOFLUÍDICO

Uno de los factores más importantes para llevar a cabo este proceso es la elección correcta del reactor, implicando un avance en la técnica de captación de la luz, en reducir la pérdida de fotones, mejora de la separación de los productos obtenidos e influir en las cargas de la recombinación del portador, así como en el área de superficie reactiva de un fotocatalizador. El sistema del reactor se puede agrupar en dos categorías: reactor de lecho fluidizado y reactor de lecho fijo. El más comúnmente usado es el reactor por lotes de lecho fluidizado, el cual funciona como un proceso por lotes en un sistema heterogéneo de dos fases. En este proceso, los fotocatalizadores se suspenden en un estado parecido a un fluido, proporcionando una alta dispersión con agitación mediante un agitador magnético, evitando así la sedimentación de dicho fotocatalizador. Por otra parte, el reactor de lecho fijo, presenta ventajas sobre el reactor de lecho fluidizado, al proporcionar una alta uniformidad de distribución de las concentraciones de gas en el interior del reactor, acortar el tiempo de reacción y ofrecer un área de superficie reactiva más elevada al estar el fotocatalizador inmóvil. Con respecto a este reactor se han realizado muchos ensayos, trabajando con fibra para reducir la pérdida de luz, utilizando como fotocatalizador la fibra óptica (lecho fijo), sirviendo para suministra la luz de manera efectiva y uniforme (Wu et al.), obteniendo un rendimiento de CH_3OH 14 veces mayor que usando el reactor fluidizado convencional. Si bien el avance en el diseño de los reactores fijos ha demostrado una alternativa mejor para la optimización de la fotoconversión, no se ha investigado exhaustivamente, siendo, por tanto, el reactor de lecho fluidizado actualmente el más usado [13].

La combinación realizada de optofluídica y fotocatalisis permite trabajar con un microreactor optofluídico a flujo laminar, corta distancia de difusión molecular, una gran relación entre volumen y superficie, una iluminación uniforme y una buena penetración de la luz [14].

Además, la incorporación de la tecnología optofluídica en una celda fotocatalítica aumenta la iluminación específica, el área de reacción y al mismo tiempo, mejora la transferencia de fotones y masas, lo que conlleva a que aumente la velocidad de reacción fotocatalítica [15].

Al comprobar los resultados beneficiosos, los investigadores han diseñado y analizado numerosos microreactores optofluídicos y han demostrado que son herramientas eficaces para las reacciones fotocatalíticas. Un grupo de investigadores ha desarrollado un microreactor planar fotocatalítico para la reducción de CO₂, mejorando su rendimiento, que se evalúa a partir de la cantidad de CH₃OH generada en diversas condiciones, variando el caudal de líquido, la intensidad de luz, la carga del catalizador y la concentración de la disolución reductora (NaOH). Llegan a la conclusión de que a mayor velocidad de flujo del líquido se obtiene una mayor concentración de CH₃OH, mientras que el rendimiento disminuye. A su vez, el aumento de la intensidad de la luz y la concentración de NaOH aumentan tanto el rendimiento como la cantidad de CH₃OH obtenida. Se obtiene un rendimiento máximo de CH₃OH de 454,6 μmol/g-cat·h con un caudal de líquido de 50 μL/min, NaOH 0,2M y una intensidad de luz de 8mW/cm² [16].

1.5 MATERIALES

Los diferentes criterios para seleccionar un buen fotocatalizador son: un adecuado potencial redox de la banda de valencia, de manera que sea suficientemente positivo y, por otra parte, su foto-activación debe caer dentro del intervalo de la luz visible-UV cercano, siendo necesario que sea menor de 4,1 eV para el aprovechamiento de la luz solar. Además, deben presentar resistencia a la fotocorrosión, baja toxicidad y un área activa elevada [17].

1.5.1 ÓXIDO DE TITANIO

El TiO₂ es uno de los fotocatalizadores más utilizados debido a su estabilidad química, alta fotoestabilidad, actividad fotocatalítica, no toxicidad y bajo costo. Por ello, presenta diversas aplicaciones tanto en degradación fotocatalítica de contaminantes como en la distribución controlada de fármacos.

Este material presenta tres formas cristalográficas en la naturaleza: rutilo, anatasa y brookita (**Fig. 6**). En condiciones ambientales, el rutilo constituye la fase más estable termodinámicamente; sin embargo, cuando el tamaño de partícula es 10-20nm la fase más estable es la anatasa.



Figura 6. Estructuras del material TiO_2 [18].

El TiO_2 es un material semiconductor tipo n, en cuya superficie se acumulan electrones desapareados determinando de esta manera las propiedades químicas, puesto que todos los procesos que ocurren en la superficie del material se llevan a cabo para alcanzar el equilibrio entre el potencial del nivel de Fermi y el potencial químico de los adsorbatos.

Las estructuras anatasa y rutilo presentan unas brechas de banda de 3.2 y 3.0 eV respectivamente. Para vencer esta brecha energética y provocar la fotoexcitación, es decir, la generación de pares electrón-hueco, es necesario incidir fotones en un rango de UV, con una longitud de onda menor o igual a 390nm. Cabe destacar que, la excitación que se lleva a cabo no significa un movimiento espacial de los electrones, debido a que la BV y la BC son niveles energéticos que no indican la posición de las especies producidas [19].

Los huecos en la banda de valencia son fuertes agentes oxidantes y los electrones en la banda de conducción actúan como reductores. Estos pares cargados pueden realizar dos procesos, uno puede ser recombinarse y disipar su energía en forma de radiación electromagnética o calor, mientras el otro puede ser migrar a la superficie del TiO_2 para reaccionar con moléculas adsorbidas, dando lugar a la reducción.

Pero la aplicación del TiO_2 en la fotocatalisis se ve limitada por la necesidad de utilizar la luz solar como fuente de irradiación, que incluye longitudes de onda entre un rango de

280nm-4000nm, del cual solo el 3-5% constituye luz ultravioleta con energía suficiente para poder efectuar el proceso de fotoexcitación sobre la superficie de TiO₂.

Para solucionar el problema generado, se han desarrollado varias alternativas que puedan mejorar la actividad fotocatalítica del TiO₂ en la luz visible, con la posibilidad de aprovechar al máximo la irradiación solar. Entre las diversas alternativas cabe destacar: dopaje con metales, no metales, formación de compuestos de TiO₂ con semiconductores de banda prohibida menos energética o metales nobles [20].

1.5.2 NÍQUEL

Como alternativa para solucionar las limitaciones del TiO₂, se ha propuesto la utilización de materiales metálicos, en este caso, Ni.

El Ni es un metal de transición conductor que se ha utilizado para dopar la estructura del TiO₂, el mecanismo se puede explicar a través del nuevo nivel energético en la banda prohibida del TiO₂. Dicho proceso se puede observar en la **Fig. 7**, donde los electrones pueden ser excitados por fotones menos energéticos ($h\nu_3$) que la banda prohibida del TiO₂. Además, las partículas metálicas pueden actuar sobre los electrones fotoinducidos, evitando la recombinación de los electrones y los huecos, lo que conlleva a un incremento de la actividad fotocatalítica, es decir, un aumento en el rendimiento cuántico.

Al modificar la estructura de la superficie del fotocatalizador se pueden observar diversos efectos, como son la formación de una heterounión que cambia la flexión de banda del semiconductor o provee de niveles de energía aptos para la inyección de cargas y mayor eficiencia para reacciones de transferencia de cargas [20].

Por consiguiente, la adición de Ni⁺² influye sobre la actividad y selectividad del TiO₂ hacia la región de luz visible y UV debido a que los iones metálicos de sustitución causan cambios en la estructura electrónica y las propiedades de absorción de luz del TiO₂ al encontrarse cerca de la superficie del fotocatalizador donde se puede producir una transferencia de carga eficiente de los electrones y los huecos [21].

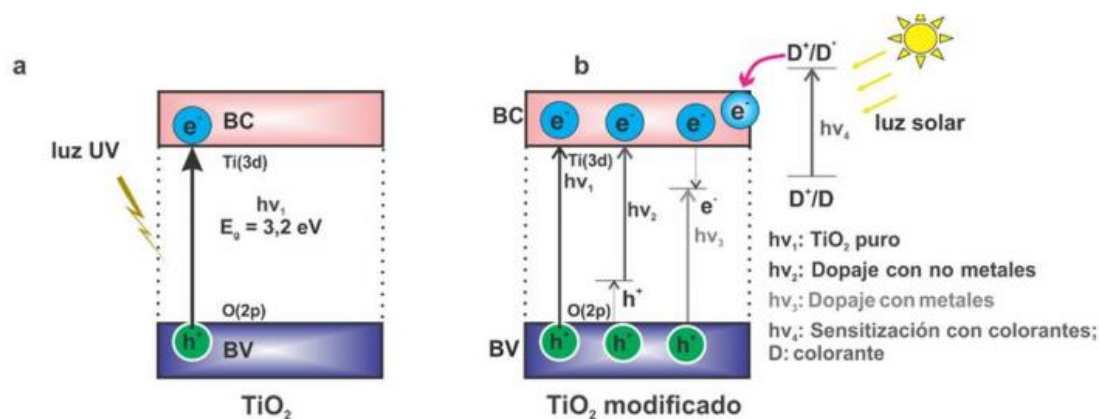


Figura 7. Esquema del proceso utilizando TiO_2 : (a) TiO_2 puro (b) TiO_2 dopado con metal [20]

1.5.3 MOLIBDENO

Se ha encontrado en la literatura que para aumentar la actividad catalítica del TiO_2 se combina con diferentes materiales trabajando en bajo irradiación UV [11, 20].

Para el caso de Mo^{+5} incrementa su actividad respecto a la referencia del TiO_2 , y para el dopaje con Mo^{+6} , catión dopante, aumenta la actividad con respecto tanto a la comercial como con la de referencia, debido principalmente a configuración del electrón d, la modificación de la banda de separación y el estado de la red [23].

En un trabajo sistemático realizado por Choi y colaboradores, se analizó el efecto del dopado con diferentes metales. Con respecto al Mo, se realizó con Mo^{+5} consiguiendo un incremento entre 0,1 y 0,5% de la fotorreactividad tanto de la oxidación como de la reducción del CO_2 [24, 25].

También destacar que, al tratarse de un metal de transición, al doparse el TiO_2 con cationes de este tipo de metal, se amplía la absorción de luz visible y, por tanto, mejora la eficiencia de conversión al no producirse la recombinación de electrones y los huecos que se han generado por la irradiación de la luz [11].

2. OBJETIVOS

Por tanto, el principal objetivo de este estudio es el análisis de un proceso de fotorreducción de CO_2 en continuo mediante la aplicación de materiales basados en Mo y Ni en un sistema constituido por un microreactor optofluídico, con el fin de aportar

una técnica útil para la disminución de la cantidad de CO₂ que se emite por el uso excesivo de combustibles fósiles afectando al medio ambiente.

Para poder alcanzar dicho objetivo, antes deben cumplirse otros, destacando:

- La operación de una planta a nivel experimental en el laboratorio, integrando el microreactor optofluídico para poder realizar el proceso de fotorreducción del CO₂ en continuo.
- La utilización del material TiO₂, además de combinaciones con Ni o Mo para mejorar las limitaciones que presenta dicho material.
- La evaluación de factores influyentes en el proceso como el uso de diferente luz (UV/VIS), la intensidad del LED, el caudal o el medio de reacción.
- La evaluación del funcionamiento del sistema en términos de productividad y eficiencia para la producción de alcoholes.
- La comparación con la literatura.

3. METODOLOGÍA

3.1 SISTEMA EXPERIMENTAL

3.1.1 REACTOR OPTOFLUÍDICO

Se trata de un microreactor optofluídico formado por dos placas transparentes de polimetilmetacrilato que permiten una buena distribución y penetración de la luz. Además, consta de dos láminas de vitón cuya principal función es conducir el fluido por el camino adecuado con ayuda de una fina barrera de polímero impermeable que evita la pérdida de la corriente líquida y las posibles desviaciones, como se puede observar en la **Fig. 8 (a)**.

La estructura consta de un orificio cuadrado con un área de 1 cm², donde incide la luz proyectada por el LED sobre el catalizador bañado por la corriente líquida dándose en esta zona la reacción.

Para el montaje de la celda se precisa de diez tornillos con sus respectivas tuercas y una lámina de metal donde está contenido el LED, cuyas longitudes de onda pico están entre 365-370nm para ultravioleta y 450-495nm para el espectro visible (Ver Anexo 8.1).

De esta forma, como se puede observar en la **Fig. 8 (b)** se colocan en el orden indicado y se juntan mediante el ajuste de los tornillos, que se disponen ocho en la misma dirección y dos en sentido contrario para poder introducir el LED.

La celda también dispone de dos agujeros para introducir los conductores, uno que parte de la bomba con la disolución y otro que se dirige a la salida para recoger el líquido resultante que posteriormente se va a analizar.

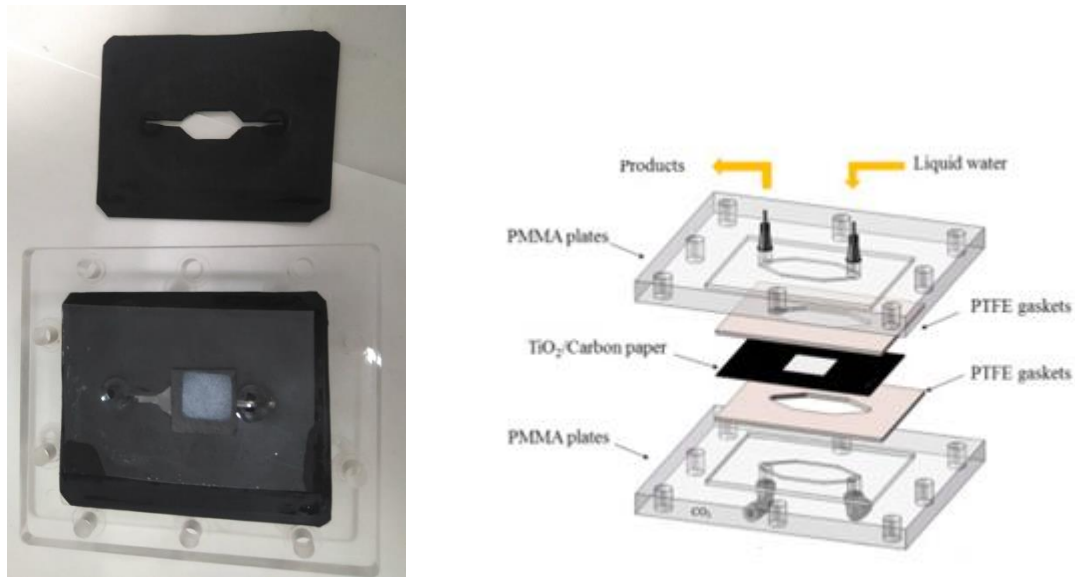


Figura 8. Reactor optofluídico. **(a)** Interior del reactor **(b)** Posicionamiento de las piezas del reactor [27].

3.1.2 DESCRIPCIÓN DEL EQUIPAMIENTO Y CONFIGURACIÓN

El sistema completo, como se aprecia en la **Fig. 9**, está compuesto de los siguientes equipos:

- ❖ Bomba peristáltica Miniplus 3 Gilson
- ❖ Panel de control
- ❖ Tanques de agitación
- ❖ Agitadores magnéticos
- ❖ Caja protectora de la luz
- ❖ Caudalímetro

Además de los equipos nombrados anteriormente también cabe destacar los equipos necesarios para la realización de la tinta, como son la pistola de aire Harder & Steenbeck para dispersar homogéneamente el material en la superficie fotoactiva y el Ultrasonic H-D Selecta P que se utiliza para mejorar la mezcla de componentes en la tinta. Otro a considerar, es la campana de extracción de gases para evitar la dispersión de sustancias gaseosas y trabajar de una manera segura.

Para el análisis de muestras se han utilizado dos equipos diferentes:

- ❖ Cromatógrafo de gases (GCMS-QP2010 Ultra Shimadzu) cuyo detector es de ionización de llama (FID) que es el encargado de analizar la concentración de alcoholes, utilizando como gas carrier Helio con un flujo de 50mL/min.
- ❖ Cromatógrafo iónico (Dionex ICS-1100) utilizando una columna IonPac AS9-HC de 4mm de diámetro para analizar el HCOOH, que consta de un detector de conductividad.



Figura 9. Equipamiento completo del sistema.

3.2 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

3.2.1 PREPARACIÓN DE LAS SUPERFICIES ACTIVAS

En este procedimiento se generan las superficies fotoactivas, cuya área es de 2,25 cm², que se consigue mediante la serie de pasos que se explican a continuación:

1º) Se realiza la tinta, cuyos componentes están formados por la cantidad de material seleccionado para el estudio, una porción de aglutinante, Nafion® (Alfa Aesar), que permite la cohesión de los diferentes compuestos e isopropanol (Sigma Aldrich) que es

utilizado como disolvente. Se considera una relación de 70% de catalizador/aglutinante, con un 30% de isopropanol para la realización de la tinta.

2º) Se deposita la tinta sobre una superficie de papel de carbono (tipo TGP-H60, Toray Inc.) mediante el uso de la pistola de aire comprimido, que se puede observar en la **Fig. 10**, proyectando la tinta correspondiente sobre la superficie del papel, realizando el proceso sobre un calentador para el secado de la tinta, la evaporación del isopropanol y para la obtención de una mejor adhesión de la misma.



Figura 10. Pistola Harder & Steenbeck de aire comprimido.

3º) La cantidad de tinta que debe añadirse se determina mediante el aumento de peso del conjunto, se pesa inicialmente y conociendo la relación de carga/área que se desea se calcula la masa final. Se trabaja con una carga de $1\text{mg}/\text{cm}^2$, donde se esperan las mejores condiciones de utilización de la luz y de conversión del CO_2 , teniendo como referencia un trabajo anterior de fin de grado en la misma planta [27].

4º) Por último, una vez se obtiene la superficie activa se almacena en unas bolsas de plástico que no permiten la entrada de la humedad presente en la atmósfera, evitando posibles deterioros. Tras esto, se puede trabajar con la superficie activa, introduciéndolo en la microcelda, de manera que, queda disponible un área de 1cm^2 donde incidirá la luz.

3.2.2 FOTOCONVERSIÓN DE CO_2 EN CONTINUO

Para el proceso de fotoconversión de CO_2 se realiza el desarrollo en el equipo descrito anteriormente, trabajando conjuntamente cada una de las diferentes partes para efectuar el experimento de manera continua.

El procedimiento comienza con la saturación de una disolución con CO₂, mediante un proceso de burbujeo durante aproximadamente 20 minutos. La disolución principalmente utilizada es 0,5 M KHCO₃.

La bomba se encarga de la distribución de la disolución desde el tanque agitador hasta la entrada de la celda, trabajando con un flujo comprendido entre 60 y 250 µL/min, aunque mayoritariamente se efectúa con 125 µL/min, ya que se ha comprobado que es la adecuada para obtener buenos resultados, demostrado en un trabajo de fin de grado realizado anteriormente en la misma planta [27]. Al llegar a la celda, el líquido es introducido a través de un conducto y comienza a empapar a todo el electrodo. Para evitar problemas a la hora de impregnar el electrodo, debe ajustarse de manera adecuada la celda, sin dejar posibilidad de entrada de aire ni salida del líquido.

Una parte de éste va a estar irradiado por luz, visible o ultravioleta, procedente de un LED cuya intensidad es un factor variable y cuya distancia también es un factor a considerar. Conociendo ambos factores se puede determinar la intensidad, es decir, la potencia incidente por unidad de superficie, la cual, se puede contrastar en el apartado 8.2 de Anexos.

Este proceso se puede observar en la **Fig. 11**, donde se aprecian todos los componentes descritos anteriormente que participan en el desarrollo del ensayo.

En este caso, se ha trabajado con una distancia de 2cm entre el LED y la celda, con una intensidad del LED del 60% mayoritariamente, siendo la intensidad 85 W/m², pero también se van a realizar otros ensayos modificando esa variable. Es en esa zona donde se lleva a cabo la reacción, cuyo resultado fluye por un conducto de salida, y es recogido por un recipiente de 10mL para su posterior análisis en el cromatógrafo donde se evaluarán los compuestos obtenidos que se pueden apreciar en las curvas de calibrado del punto 8.3 del Anexo.

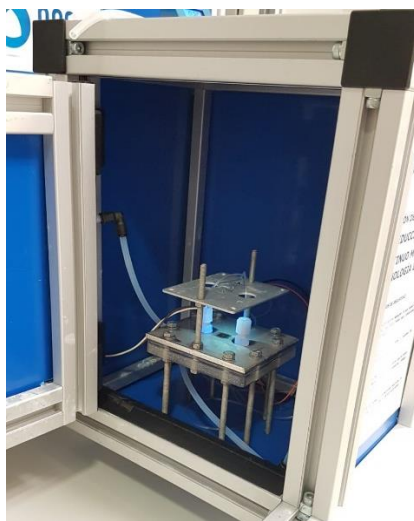


Figura 11. Cámara oscura de ubicación del reactor optofluídico.

Las superficies catalíticas utilizadas en el reactor estaban compuestas por diferentes materiales. Primero se realizaron experimentos con TiO_2 puro, el compuesto más usado en la fotocatalisis debido a sus propiedades (Apartado 1.5.1).

A continuación, se efectuaron ensayos con Mo puro y Mo comercial sintetizados en la Universidad de La Laguna (Tenerife, España). Y finalmente, se realizaron combinaciones entre TiO_2 y dos metales de transición Mo y Ni, cumpliendo siempre la relación entre carga/área, siendo las composiciones correspondientes las encontradas en la **Tabla 1**.

Tabla 1. Composición de las diferentes combinaciones.

| Mezcla | Composición | | |
|--------------------------|-----------------------|----|-----|
| | TiO_2 (25nm) | Ni | Mo |
| TiO_2/Ni | 92% | 8% | - |
| TiO_2/Ni | 95% | 5% | - |
| TiO_2/Mo | 95% | - | 5% |
| TiO_2/Mo | 90% | - | 10% |

3.3 ANÁLISIS DE RESULTADOS

Los resultados se obtienen en un tiempo aproximado de 160 minutos con el sistema funcionando correctamente y con una irradiación constante, obteniendo una cantidad de 20mL aproximadamente. De esos 20mL recogidos, 15mL son para analizar la cantidad de CH_3OH y $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, mientras los 5mL restantes son para la determinación de HCOOH . Se recoge dicha cantidad para evitar un error considerable a lo largo de los

experimentos, el cual se determinó a partir del número de muestras obtenidas, analizando su desviación, en algunos casos a partir de los 15mL y cuando no era posible esa cantidad, con los mL disponibles. Cabe destacar que el error observado se encuentra en un rango inferior al 10% en la mayoría de los casos.

3.3.1 PRODUCTIVIDAD

Uno de los parámetros a determinar es la productividad, de modo que se pueda cuantificar la velocidad de formación de los productos.

Por tanto, la productividad se define como la cantidad de moles del compuesto que se obtiene generados en una hora por unidad de área activa, ($mmol * h^{-1} * m^{-2}$).

$$Productividad = \frac{Concentración (mmol * L^{-1}) * Flujo (L * h^{-1})}{Área (m^2)} \quad (1)$$

3.3.2 RENDIMIENTO CUÁNTICO APARENTE

El rendimiento cuántico determina la eficiencia del uso de la luz (fotones) para la reducción del CO₂ en otros productos.

Por consiguiente, para determinar este término, primero hay que considerar el flujo de fotones que se utiliza para proyectar sobre la superficie catalítica, que se puede calcular una vez conocida la irradiancia, la cual se determina a partir de un radiómetro (Photoradiometer Delta OHM HD 2102.1), término relacionado con la potencia del LED y la distancia que existe entre el LED y la superficie activa. Por tanto, se determina de la siguiente forma:

$$Flujo de fotones (s^{-1}) = \frac{I_{int} (W * m^{-2}) * A (m^2) * \lambda (m)}{h (J * s) * c (m * s^{-1})} \quad (2)$$

Donde:

I_{int} = Intensidad de irradiación sobre la superficie catalítica

A = Área catalítica donde irradia el haz de luz

λ = Longitud de onda del haz de luz

h = Constante de Plack

c = Constante, velocidad de luz

Una vez se obtiene el flujo de fotones, se puede conocer el rendimiento cuántico aparente, aplicando la siguiente fórmula:

$$AQY (\%) = \frac{nelec * N_A * mol \text{ compuesto}}{flujo \text{ de fotones } (s^{-1}) * tiempo (s)} \quad (3)$$

Donde:

$nelec$ = número de electrones necesarios para la reducción

N_A = número de Avogadro

4. RESULTADOS

4.1 TiO₂

En primer lugar, se realizaron diversos ensayos empleando TiO₂ como material único en la superficie activa, evaluando diferentes variables de importancia en el proceso.

4.1.1 NÚMERO DE USOS

Antes de la búsqueda de las condiciones óptimas, se evalúa al número de usos del electrodo, trabajando a 125μL/min, 85W/m² y una carga de 1mg/cm².

Con estas condiciones y como se puede observar en la **Fig. 12**, se obtuvo CH₃OH en los tres casos, apreciándose también una degradación del material al aumentar el número de usos. Además, se obtuvo HCOOH en cantidades reducidas (como puede verse en la **Fig. 13**), concluyéndose que, a mayor producción de CH₃OH la de HCOOH es poca o prácticamente nula, debido a un cambio en la selectividad de la reacción [26].

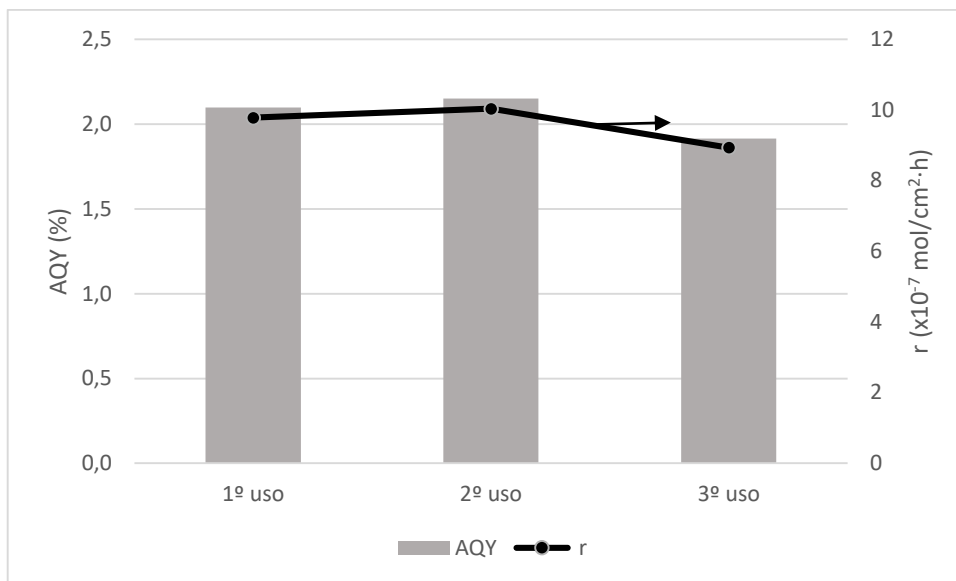


Figura 12. Efecto del número de usos realizados con TiO₂ evaluando la formación CH₃OH.

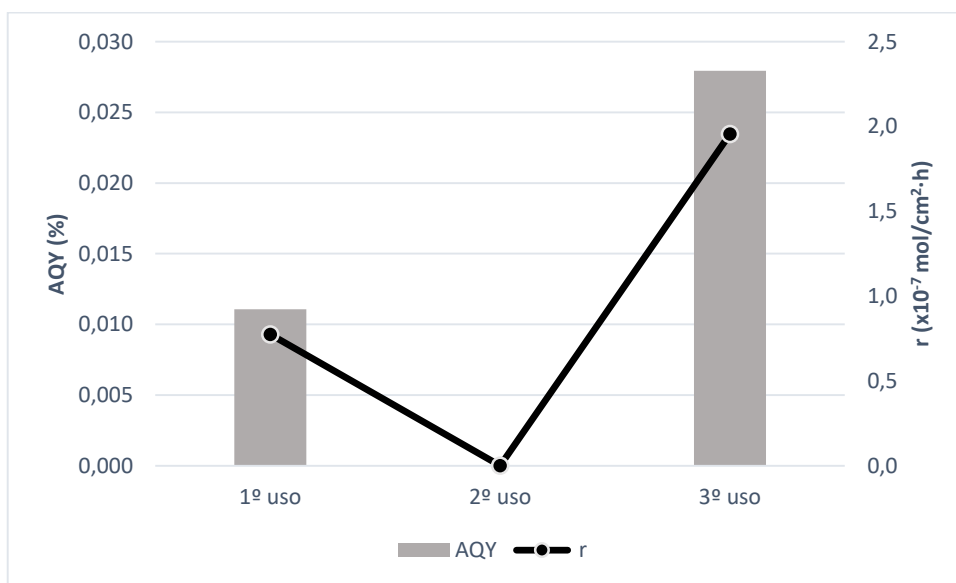


Figura 13. Resultados de HCOOH al comparar los diferentes usos del material TiO₂.

Con los resultados obtenidos se deduce que la mejor condición para la obtención de CH₃OH es utilizar la superficie activa una o dos veces ya que mantiene una actividad similar. En cambio, con el tercer uso o más, el material se vuelve más selectivo a la formación de HCOOH, generando mayor cantidad y, probablemente, compitiendo con la formación de CH₃OH.

4.1.2 EFECTO DEL MEDIO DE REACCIÓN

Otro de los factores a evaluar es el medio de reacción, analizando el uso de 0,5M KHCO₃ y 0,5M NaOH, puesto que son las disoluciones más utilizadas en la literatura para la fotorreducción de CO₂ sobre una superficie de TiO₂. Se evalúa, de nuevo, el número de usos.

Tras observar los resultados obtenidos, se puede concluir que se genera mayor cantidad de alcoholes utilizando la disolución de KHCO₃, tal y como se aprecia en la **Tabla 2**. De igual manera se concluye que al realizar más usos con el NaOH no se obtiene nada de producto, por tanto, la degradación/envenenamiento/cambio de selectividad en este caso es mucho mayor en comparación con el KHCO₃.

Tabla 2. Efectos al modificar el medio de reacción estudiando el CH₃OH.

| Compuesto TiO ₂ en UV | Productividad (mol/cm ² ·h) | AQY (%) |
|----------------------------------|--|---------|
| KHCO ₃ _1uso | 9,78E-07 | 2,1 |
| NaOH_1uso | 1,83E-07 | 0,4 |
| NaOH_2uso | - | - |
| NaOH_3uso | - | - |

Con los resultados obtenidos de esta comparación entre NaOH y KHCO₃, se decide que emplear la disolución de KHCO₃ en los próximos experimentos.

Posteriormente, se van a comparar diferentes concentraciones utilizando el mismo material Mo al 5%, trabajando principalmente con una disolución 0,5M de KHCO₃ y realizando ensayos con una concentración superior de 1M y con una inferior de 0,1M.

Como se puede observar en la **Fig. 15**, se obtienen mejores resultados al emplear una concentración de 0,5M, generando una mayor productividad de CH₃OH y un mayor rendimiento frente a las otras dos concentraciones.

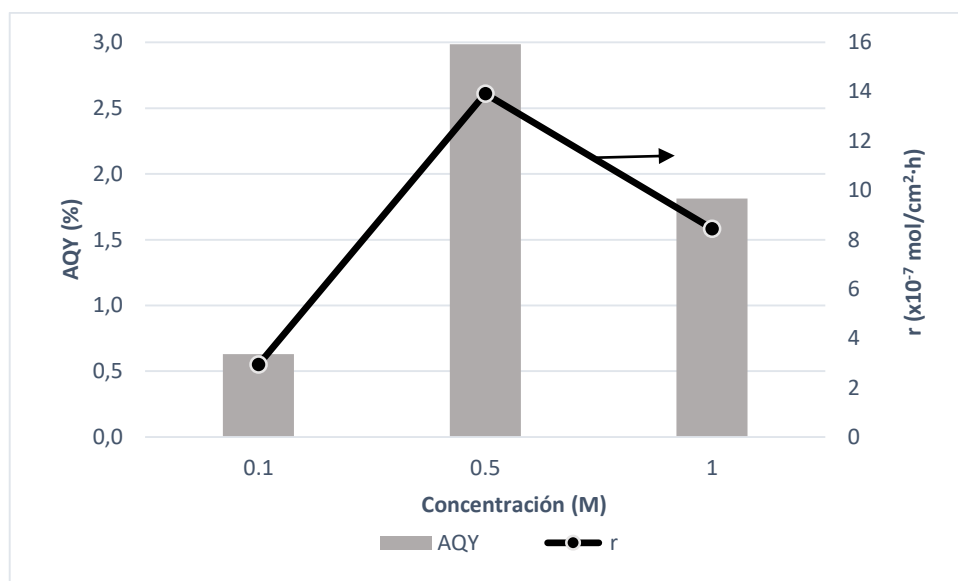


Figura 14. Efecto al modificar las concentraciones del medio de reacción empleando la superficie activa de 5% Mo.

En cuanto al C_2H_5OH se obtienen cantidades al trabajar con 0,5M y con 1M, generando un rendimiento de 1,1% y 0,5% respectivamente, siendo, por tanto, mejor emplear 0,5M. Con respecto al $HCOOH$, se obtienen mayores cantidades al trabajar con 0,1M, mientras se producen cantidades reducidas para las otras dos concentraciones, posiblemente, debido a un cambio en la selectividad de la reacción.

4.1.3 LUZ UV Y VIS

Tras la evaluación del número de usos y del medio de reacción, es importante obtener información sobre la longitud de onda de la fuente de luz que se va utilizar, y con cual se obtienen mejores resultados.

Se realizan experimentos en los cuales se va irradiar luz UV y luz visible sobre una superficie activa de TiO_2 , ambos casos trabajando con un 60% de potencia, y una distancia de 2 cm, es decir, trabajando con una irradiancia de $85W/m^2$ para UV y de $80W/m^2$ para Visible. Se observa que al trabajar con la luz visible no se obtiene producción de ninguno de los compuestos que se han analizado para TiO_2 .

4.2 MATERIALES ALTERNATIVOS

Como posible alternativa para aumentar la actividad fotocatalítica se ha realizado el dopado del TiO_2 con otros materiales, como se ha explicado en el apartado 1.5.1. En este

caso se ha trabajado con Ni y Mo, debido a que aumentan el rango de trabajo en la luz visible al tratarse de metales de transición (apartados 1.5.2 y 1.5.3), destacar que el Mo utilizado ha sido sintetizado en la Universidad de La Laguna (Tenerife, Islas Canarias).

Se realizan diversos experimentos y se observan los resultados que se obtienen al combinar el mismo porcentaje de Ni y Mo con TiO₂, evaluando en este caso un 5% de dichos metales. Como se puede distinguir en la **Tabla 3**, en comparación con el TiO₂ puro, aumenta la tasa de producción de CH₃OH utilizando la combinación 5% de Mo. De manera similar, aumenta la producción de C₂H₅OH, obteniéndose solamente en el caso de utilizar la mezcla 5% de Mo/TiO₂. Con respecto al HCOOH, se genera mayor cantidad al emplear la combinación al 5% de Ni/TiO₂, como se puede comprobar en la **Tabla 3**.

Tabla 3. Resultados obtenidos al trabajar en UV con distintas combinaciones de materiales.

| Compuesto en UV | CH ₃ OH | | C ₂ H ₅ OH | | HCOOH | |
|------------------|---------------------------------------|---------|---------------------------------------|---------|---------------------------------------|---------|
| | Productividad (mol/cm ² h) | AQY (%) | Productividad (mol/cm ² h) | AQY (%) | Productividad (mol/cm ² h) | AQY (%) |
| TiO ₂ | 9,78E-07 | 2,1 | - | - | 7,74E-08 | 0,02 |
| Ni 5% | 9,58E-07 | 2,05 | - | - | 4,56E-07 | 0,06 |
| Mo 5% | 1,39E-06 | 2,9 | 2,38E-07 | 0,5 | 2,20E-07 | 0,03 |

Por tanto, tras consultar los resultados, se llega a la conclusión de que el mejor material para dopar el TiO₂ es el Mo, obteniendo mejores producciones de alcoholes, tanto de CH₃OH como de C₂H₅OH, trabajando en UV y sin cambiar las condiciones del apartado 4.1.1.

4.3 EFECTO DEL RATIO METAL/TiO₂

Además de las mezclas analizadas en el apartado anterior con los materiales alternativos de Mo y Ni, también se testaron otros materiales con distintas proporciones de metal.

En el caso del Mo, se pueden distinguir los resultados en los siguientes gráficos, donde se han representados todas las mezclas realizadas: Mo puro, Mo puro comercial, Mo al 5% y Mo al 10%.

Se puede apreciar que, para la producción de CH₃OH, el mejor resultado que se alcanzó es al emplear la mezcla de 5% de Mo, trabajando en el UV, con un flujo de 125µL/min,

85W/m² y utilizando una disolución reductora de 0,5M KHCO₃, como se demuestra en la **Tabla 4**.

Para la mayor producción de C₂H₅OH también se concluye al observar la **Tabla 4**, que el mejor compuesto es el Mo al 5%, trabajando en UV y en las mismas condiciones que el anterior. Por tanto, se van a realizar las distintas modificaciones en las variables del sistema trabajando con el material que ha generado los mejores resultados, es decir, el Mo al 5%.

Por último, en el caso de analizar el HCOOH, se puede comprobar en la **Tabla 4** que los mejores resultados obtenidos se corresponden con el ensayo de Mo puro en UV, mientras que en el Mo 5%, el compuesto de interés, se genera poca producción de HCOOH, obteniendo, por tanto, mayor cantidad de CH₃OH.

Tabla 4. Resultados obtenidos en UV utilizando materiales de Mo.

| Compuesto en UV | CH ₃ OH | | C ₂ H ₅ OH | | HCOOH | |
|-----------------|---------------------------------------|---------|---------------------------------------|---------|---------------------------------------|---------|
| | Productividad (mol/cm ² h) | AQY (%) | Productividad (mol/cm ² h) | AQY (%) | Productividad (mol/cm ² h) | AQY (%) |
| Mo_Puro | 1,37E-08 | 0,1 | - | - | 7,41E-07 | 0,1 |
| Mo_Comercial | - | - | - | - | 3,66E-07 | 0,05 |
| Mo_10% | 7,29E-07 | 1,6 | 5,51E-08 | 0,1 | 5,30E-07 | 0,08 |
| Mo_5% | 1,39E-06 | 2,9 | 2,39E-07 | 0,5 | 2,20E-07 | 0,03 |

Tras observar los resultados al trabajar en UV, se realizaron los ensayos con luz Visible, como se puede apreciar en la **Tabla 5**, obteniendo cantidades muy pequeñas de CH₃OH y HCOOH, mientras no se genera nada de C₂H₅OH.

Tabla 5. Resultados obtenidos en Visible al trabajar con Mo.

| Compuesto en VISIBLE | CH ₃ OH | | C ₂ H ₅ OH | | HCOOH | |
|----------------------|---------------------------------------|---------|---------------------------------------|---------|---------------------------------------|---------|
| | Productividad (mol/cm ² h) | AQY (%) | Productividad (mol/cm ² h) | AQY (%) | Productividad (mol/cm ² h) | AQY (%) |
| Mo_Puro | - | - | - | - | 1,38E-07 | 0,01 |
| Mo_5% | 1,34E-07 | 0,2 | - | - | 2,44E-08 | 0,003 |

Por tanto, se deduce tras analizar ambas tablas, que se obtienen mejores resultados al trabajar en UV, siendo el compuesto de superficie activa que genera mejores productividades el Mo al 5%, como se ha comentado anteriormente. Además, cabe

destacar que dicho compuesto presenta actividad al trabajar con luz Visible frente al TiO_2 que no presenta ninguna.

Con respecto al Ni, se pueden observar los resultados obtenidos al variar el ratio a un 5% de Ni. Debido a que no mejora las productividades y eficiencias que alcanzan los materiales basados en Mo, se incluye en el apartado 8.4 de Anexos.

4.4 EVALUACIÓN DE CONDICIONES DE OPERACIÓN

Se busca optimizar las condiciones de operación que maximicen la producción de CH_3OH .

4.4.1 EFECTO DEL CAUDAL

Se utilizan unos valores de $250\mu\text{L}/\text{min}$, $125\mu\text{L}/\text{min}$ y $60\mu\text{L}/\text{min}$. Los resultados obtenidos se pueden apreciar en la **Fig.16**, observando que la mejor productividad y el mejor rendimiento es al trabajar a $125\mu\text{L}/\text{min}$ para obtener CH_3OH .

Se observa, además, que se producen mejores resultados a menores caudales que a mayores, posiblemente porque no hay tiempo suficiente para llevar a cabo la reacción al trabajar a mayor velocidad, además del efecto de dilución al emplear caudales más elevados. Los resultados también parecen indicar que la reacción no está limitada, por la disponibilidad del CO_2 en las superficies activas.

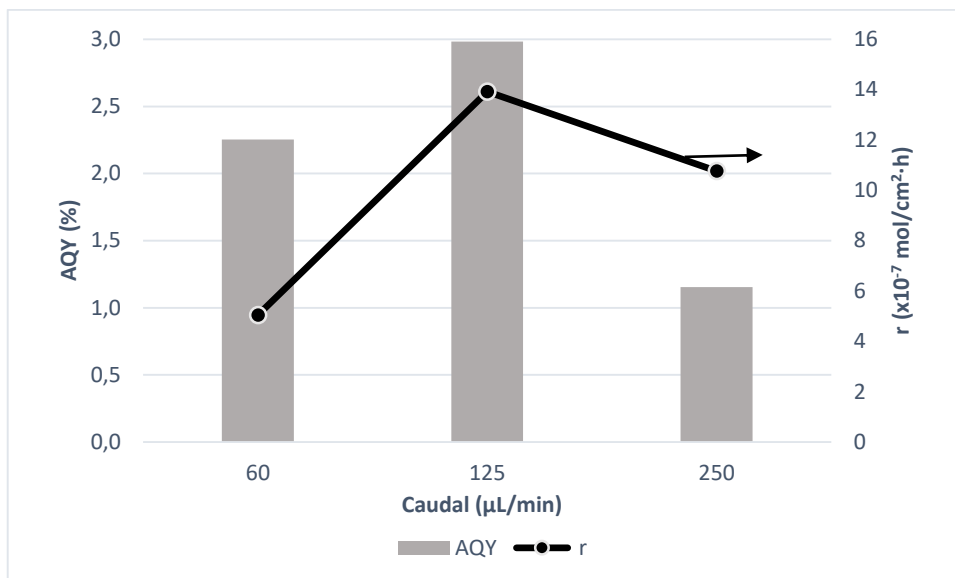


Figura 15. Efecto del caudal sobre la producción de CH₃OH.

Con respecto al C₂H₅OH, se obtienen cantidades únicamente al trabajar en 125μL/min, como se ha comentado en el apartado 4.3, y considerando el HCOOH una productividad de 5,47x10⁻⁸ mol/cm²·h al trabajar con 60μL/min. Por el contrario, con 250μL/min se obtiene una cantidad de 3,75x10⁻⁷ mol/cm²·h, coincidiendo con que se obtiene muy poco CH₃OH (1,08x10⁻⁶ mol/cm²·h). Para 125μL/min se genera una alta productividad, 1,40x10⁻⁶ mol/cm²·h, por tanto, se puede deducir que es el caudal con mejores resultados para la producción de CH₃OH.

4.4.2 INTENSIDAD DE LA LUZ

Otro factor a evaluar es la intensidad de la luz con la que se trabaja, en este caso, se va emplear el LED de UV, con intensidades de 85W/m², 30W/m² y 135W/m², cuya relación con la distancia y potencia del LED se puede observar en el apartado 8.2 de Anexos.

Como se puede apreciar en la **Fig. 17** se obtienen los mejores resultados para CH₃OH al trabajar con una intensidad del 85W/m². Las intensidades de 30W/m² y 135W/m² generan un rendimiento parecido, mientras que la productividad es mayor al emplear la mayor potencia, por el contrario, cuando se tiene en cuenta el número de fotones incidentes la eficiencia por fotón baja.

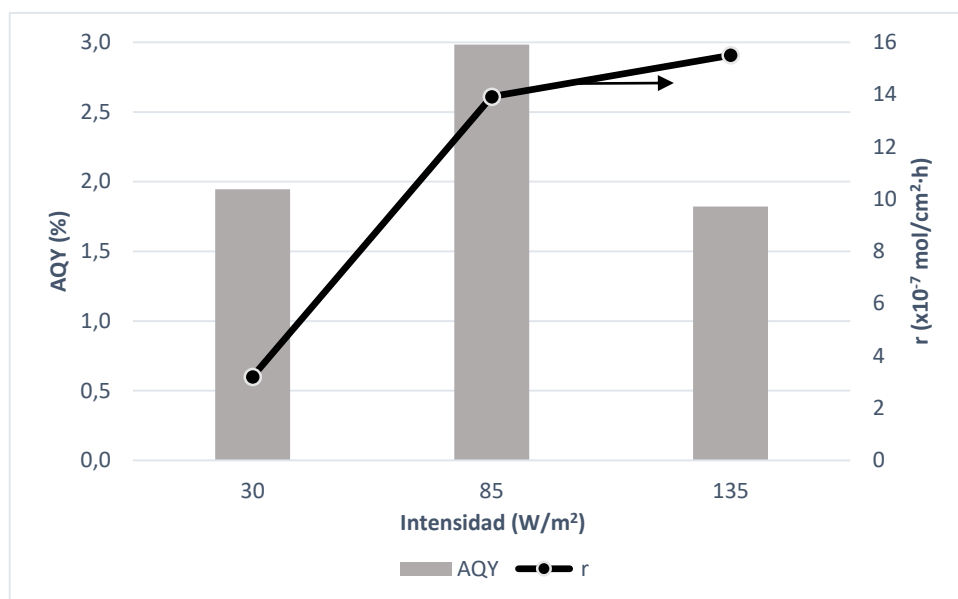


Figura 16. Efecto al modificar las intensidades del LED UV estudiando la producción de CH₃OH.

Con respecto al C₂H₅OH se obtiene productividad al emplear una intensidad de 85W/m² (2,39x10⁻⁷ mol/cm²h), mientras genera una menor productividad de HCOOH (2,20x10⁻⁷ mol/cm²h). Por el contrario, al trabajar con una intensidad de 30W/m² no se obtiene nada de C₂H₅OH, pero si se generan grandes cantidades de HCOOH, produciendo un rendimiento de 0,6%. Y, por último, al trabajar con 135W/m² de intensidad, no se produce nada de C₂H₅OH y de HCOOH se generan cantidades reducidas (AQY=0,007%). Por consiguiente, la potencia empleada que genera mejores resultados para ambos compuestos, en este caso, es una intensidad de 85W/m².

4.5 COMPARACIÓN CON LA LITERATURA

Se han encontrado productividades de CH₃OH en la fotorreducción de CO₂ similares a las obtenidas en el laboratorio trabajando con un microreactor optofluídico y materiales basados en Mo. Como se puede observar en la **Tabla 5**, se han realizado ensayos con distintos medios de reacción, con diferentes catalizadores y con diversos tipos de reactores.

Tabla 6. Datos comparativos de la literatura [27].

| Variantes del reactor microoptofluídico | Medio de reacción CO ₂ saturado en: | Fuente de luz | Catalizador | Productividad de CH ₃ OH (μmol/g-cat·h) |
|--|--|---------------------|--|--|
| Microcelda optofluídica (laboratorio) | 0,5M KHCO ₃ | UV | TiO ₂ | 304,8 |
| Microcelda optofluídica (laboratorio) | 0,5M KHCO ₃ | UV | Mo/TiO ₂ | 433,7 |
| Microreactor con membrana | H ₂ O | UV | TiO ₂ | 111,0 |
| Reactor de vidrio Pyrex (tipo de suspensión) | KHCO ₃ | Visible | InNbO ₄ | 1,6 |
| Celda de vidrio Pyrex (tipo de suspensión) | NaOH | Lámpara de Xenon | ZnPc/TiO ₂ | 31,0 |
| Reactor de flujo continuo (tipo lechada) | H ₂ O | Lámpara de Xenon | TNTs/TNTs-Bi ₂ S ₃ /TNTs-CdS | 44,9 |
| Celda de cuarzo (tipo lodo) | NaOH | UV (lámpara de Hg) | Cu/Ce-TiO ₂ | 11,3 |
| Reactor de cuarzo | NaOH | Lámpara de Xenon | Bi ₂ S ₃ /CdS | 122,6 |
| Celda de vidrio Pyrex (tipo lote) | NaOH | Lámpara de Halogeno | NiO/InTaO ₄ | 1,4 |
| Celda de vidrio Pyrex (tipo suspensión) | 1M KHCO ₃ | UV | CuO/TiO ₂ | 450,0 |

Se puede apreciar que los reactores que obtienen mejores resultados son el microreactor optofluídico al trabajar con membrana separando dos compartimentos, el reactor con una celda de vidrio Pyrex (suspensión) y, por último, el utilizado en el laboratorio, microreactor optofluídico sin emplear membrana, directamente usando la superficie catalítica.

Además, puede observarse que las mejores producciones se obtienen al emplear una disolución de KHCO₃ coincidiendo con las mejores productividades en los ensayos realizados en el laboratorio, como se muestra en la **Tabla 5**.

Al mismo tiempo, al utilizar el TiO_2 en UV se generan elevadas cantidades de CH_3OH , aunque obteniendo mayores productividades al combinarlo con un metal de transición, como es el Cu o Cd en los ensayos de la literatura y siendo Mo en los experimentos de laboratorio (**Tabla 5**).

En cuanto al tipo de luz empleada, se obtienen mejores resultados en el laboratorio al emplear Mo como material en el espectro Visible, aunque efectuando el proceso con lámparas de Xenon se obtiene, en comparación, mejor producción.

Finalmente, se concluye que el reactor más adecuado para obtener mejores producciones es el microreactor optofluídico sin membrana trabajando conjuntamente con la combinación de TiO_2 y metales de transición, ya que favorecen la productividad tanto en el espectro UV como en el Visible. Y utilizando KHCO_3 como disolución reductora ya que es la mejor de todas las analizadas para favorecer la reacción.

5. CONCLUSIONES

En este estudio se llevó a cabo la fotorreducción del CO_2 en continuo en un microreactor optofluídico con materiales basados en Mo y Ni, con el fin de obtener metanol. Los resultados obtenidos pueden demostrar que dicha técnica puede aportar una mejora en la transformación del CO_2 a metanol al haber empleado materiales que mejoran la producción con respecto al TiO_2 , como se puede observar en la literatura, favoreciendo, además, la reducción de este gas de efecto invernadero en la atmósfera.

Se realizaron ensayos empleando diversos materiales para la superficie catalítica, con distintas irradiaciones y finalmente modificando las condiciones de operación. Primero se utilizó TiO_2 obteniendo una productividad de $9,78 \times 10^{-7}$ mol/cm²·h (AQY= 2,1%) para el CH_3OH trabajando en las mejores condiciones en UV. Por el contrario, al emplear luz visible no se obtuvo ningún producto. Para mejorar la productividad y eficiencia de este sistema, se utilizaron combinaciones con metales de transición los cuales mejoran la actividad y selectividad del TiO_2 hacia la región de luz visible. En este caso, se realizaron combinaciones con Ni y Mo, siendo el mejor material el Mo combinado con TiO_2 al 5% al obtener unas productividades de $1,40 \times 10^{-6}$ mol/cm²·h (AQY=2,9%) para CH_3OH ,

$2,39 \times 10^{-7}$ mol/cm²·h (AQY=0,5%) para C₂H₅OH. Además, se obtuvo metanol al realizar el ensayo en luz visible (productividad= $1,3 \times 10^{-7}$ mol/cm²·h, AQY=0,2%).

6. PLANTEAMIENTO DE FUTURO

Una de las líneas de investigación más importante en la fotocatalisis es la búsqueda de materiales para la obtención de productos útiles al trabajar en el espectro visible. Por ello, se han realizado diferentes estudios modificando o dopando al TiO₂.

La modificación puede realizarse con metales nobles (Pt, Au, Ag...) los cuales mejoran la separación de los e⁻ y h⁺ generados, con semiconductores o sulfuros de banda prohibida (CdS, Bi₂S₃...) que mejoran la adsorción de la luz visible, y con metales de transición (Ni, Zn, Cu...) los cuales mejoran la actividad fotocatalítica para la producción de metanol.

Por otra parte, una investigación en desarrollo es la fotocatalisis empleando materiales MOFs (siglas del inglés "Metal Organic Framework"). Estos materiales presentan como ventaja una porosidad que genera un mayor número de centros activos accesible. Además de la capacidad de proporcionar una elevada superficie para dispersar nanopartículas metálicas o complejos de metales de transición, produciendo combinaciones que mejoran el rendimiento de la reacción y realizando la conversión en un único paso.

Además, los avances en investigación deberían centrarse en desarrollar mejoras sobre el diseño del microreactor optofluídico para aumentar su rendimiento, para evitar zonas muertas, mejorar la transferencia de materia y maximizar la relación área/volumen.

7. REFERENCIAS

- [1] "Informe anual de 2018 de la Organización Meteorológica Mundial (pág. 3)" [Online]. Disponible: <https://public.wmo.int/en> [Accedido: 08-jun-2019].
- [2] J. Martínez y A. Fernández, "Cambio Climático: una visión desde México". Instituto Nacional de Ecología México D.F. 1er edición. 2004.
- [3] Consejo de la Unión Europea "Acuerdos internacionales sobre acción por el clima" [Online]. Disponible: <https://www.consilium.europa.eu> [Accedido: 08-jun-2019].
- [4] Boot-Handford, Matthew E., et al. "Carbon capture and storage update." *Energy & Environmental Science* 7.1 (2014): 130-189.
- [5] Rackley, Stephen A. *Carbon capture and storage 4.2*. Butterworth-Heinemann, 2017.
- [6] GRUENEWALD, M.; RADNJANSKI, A. Gas-liquid contactors in liquid absorbent-based PCC. En *Absorption-Based Post-combustion Capture of Carbon Dioxide*. Woodhead Publishing, 2016. p. 341-363.
- [7] Zheng, Ligang, ed. *Oxy-fuel combustion for power generation and carbon dioxide (CO₂) capture*. Elsevier, 2011.
- [8] CUÉLLAR-FRANCA, Rosa M.; AZAPAGIC, Adisa. Carbon capture, storage and utilisation technologies: A critical analysis and comparison of their life cycle environmental impacts. *Journal of CO₂ utilization*, 2015, vol. 9, p. 82-102.
- [9] GRUDNER CARRANZA, Erick C. Tecnologías en desarrollo para la reducción del dióxido de carbono (CO₂) ambiental. *Revista Tecnológica*, 2016, vol. 12, p. 21.
- [10] ZAMORANO, Jesusa Rincón. *Conversión fotoquímica del CO₂ en productos combustibles*, 2008.
- [11] OLA, Oluwafunmilola; MAROTO-VALER, M. Mercedes. Review of material design and reactor engineering on TiO₂ photocatalysis for CO₂ reduction. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 2015, vol. 24, p. 16-42.
- [12] TAHIR, Muhammad; AMIN, NorAishah Saidina. Advances in visible light responsive titanium oxide-based photocatalysts for CO₂ conversion to hydrocarbon fuels. *Energy Conversion and Management*, 2013, vol. 76, p. 194-214.

- [13] LI, Kimfung, et al. A critical review of CO₂ photoconversion: catalysts and reactors. *Catalysis Today*, 2014, vol. 224, p. 3-12.
- [14] LI, Lin, et al. Dual-film optofluidic microreactor with enhanced light-harvesting for photocatalytic applications. *Chemical Engineering Journal*, 2018, vol. 339, p. 71-77.
- [15] LI, Lin, et al. Optofluidics based micro-photocatalytic fuel cell for efficient wastewater treatment and electricity generation. *Lab on a Chip*, 2014, vol. 14, no 17, p. 3368-3375.
- [16] CHENG, Xiao, et al. An optofluidic planar microreactor for photocatalytic reduction of CO₂ in alkaline environment. *Energy*, 2017, vol. 120, p. 276-282.
- [17] RODRÍGUEZ, Juan, et al. El fotocatalizador: síntesis, propiedades y limitaciones. *Solar Safe Water*, 2005, vol. 9, p. 135-152.
- [18] Condorchem envitech “Fotocatálisis para el tratamiento de emisiones COV’s” [Online] Disponible: <https://blog.condorchem.com> [Accedido: 10-jun-2019]
- [19] HERNÁNDEZ-ALONSO, María D., et al. Development of alternative photocatalysts to TiO₂: challenges and opportunities. *Energy & Environmental Science*, 2009, vol. 2, no 12, p. 1231-1257.
- [20] NEVÁREZ-MARTÍNEZ, María C., et al. Fotocatálisis: inicio, actualidad y perspectivas a través del tio₂. *Avances en Química*, 2017, vol. 12, no 2-3, p. 45-59.
- [21] KABRA, Kavita; CHAUDHARY, Rubina; SAWHNEY, R. L. Solar photocatalytic removal of Cu (II), Ni (II), Zn (II) and Pb (II): Speciation modeling of metal–citric acid complexes. *Journal of hazardous materials*, 2008, vol. 155, no 3, p. 424-432
- [22] GE, Ming-Zheng, et al. Synthesis, modification, and photo/photoelectrocatalytic degradation applications of TiO₂ nanotube arrays: a review. *Nanotechnology Reviews*, 2016, vol. 5, no 1, p. 75-112.
- [23] KUBACKA, Anna; FERNANDEZ-GARCIA, Marcos; COLON, Gerardo. Advanced nanoarchitectures for solar photocatalytic applications. *Chemical reviews*, 2011, vol. 112, no 3, p. 1555-1614.

[24] CANDAL, Roberto J., et al. Materiales para fotocatalisis y electrofotocatalisis. Red CYTED VIII-G, 2001.

[25] CHOI, Wonyong; TERMIN, Andreas; HOFFMANN, Michael R. The role of metal ion dopants in quantum-sized TiO₂: correlation between photoreactivity and charge carrier recombination dynamics. The Journal of Physical Chemistry, 1994, vol. 98, no 51, p. 13669-13679.

[26] SÁNCHEZ, Benigno, et al. Purificación de gases por fotocatalisis heterogénea: estado del arte. Eliminación de Contaminantes por Fotocatalisis Heterogénea. CIEMAT, Madrid, 2004.

[27] Cheng, Xiao, et al. "Optofluidic membrane microreactor for photocatalytic reduction of CO₂." International Journal of Hydrogen Energy 41.4 (2016): 2457-2465.

8. ANEXOS

8.1 Caracterización de la planta

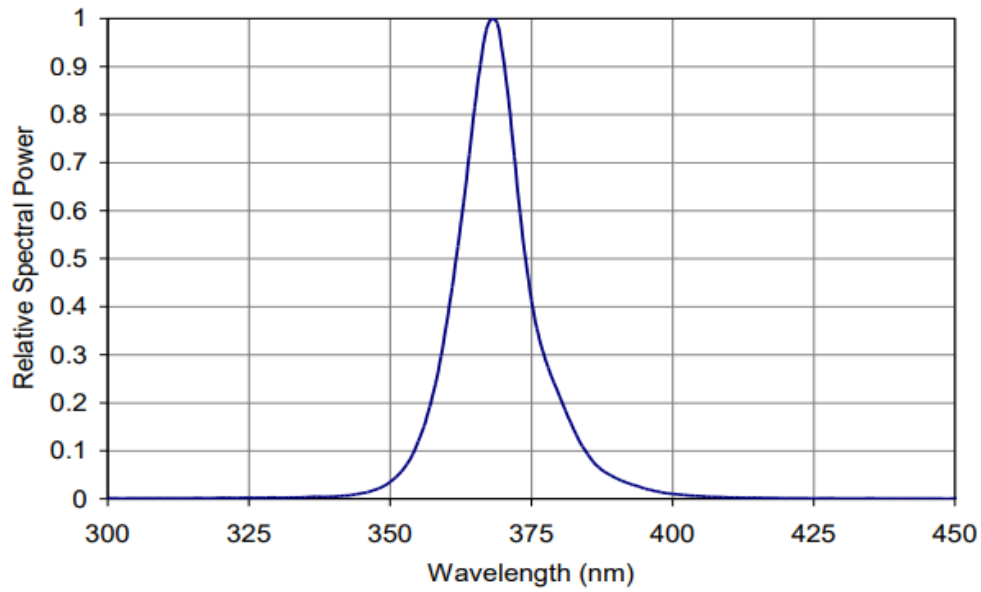


Figura A1. Relación potencia vs longitud de onda de un LED Gen2 Emitter ENTER UV (365nm)

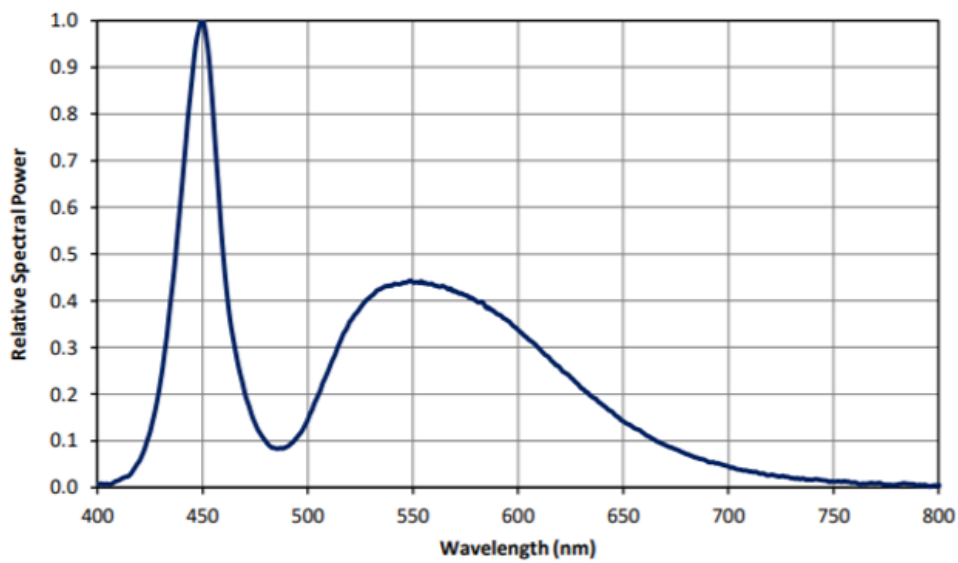


Figura A2. Relación potencia vs longitud de onda de un LED High Luminous Efficacy Cool White Emitter LED ENTER

8.2 Caracterización del LED con respecto a la distancia y la potencia

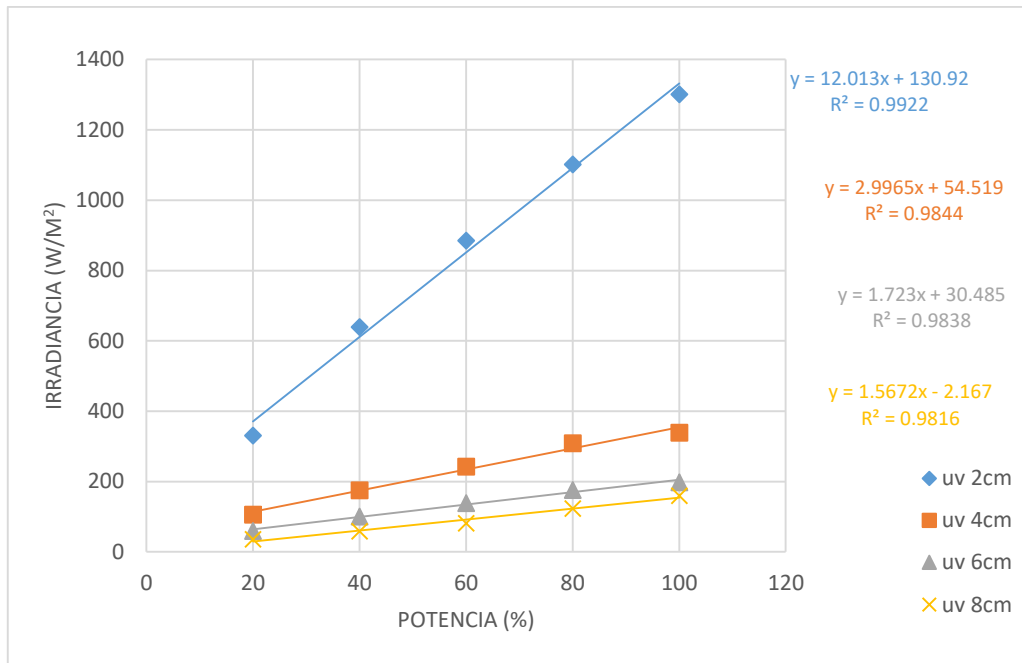


Figura A3. Irradiancia del LED UV con respecto a la distancia y potencia del LED.

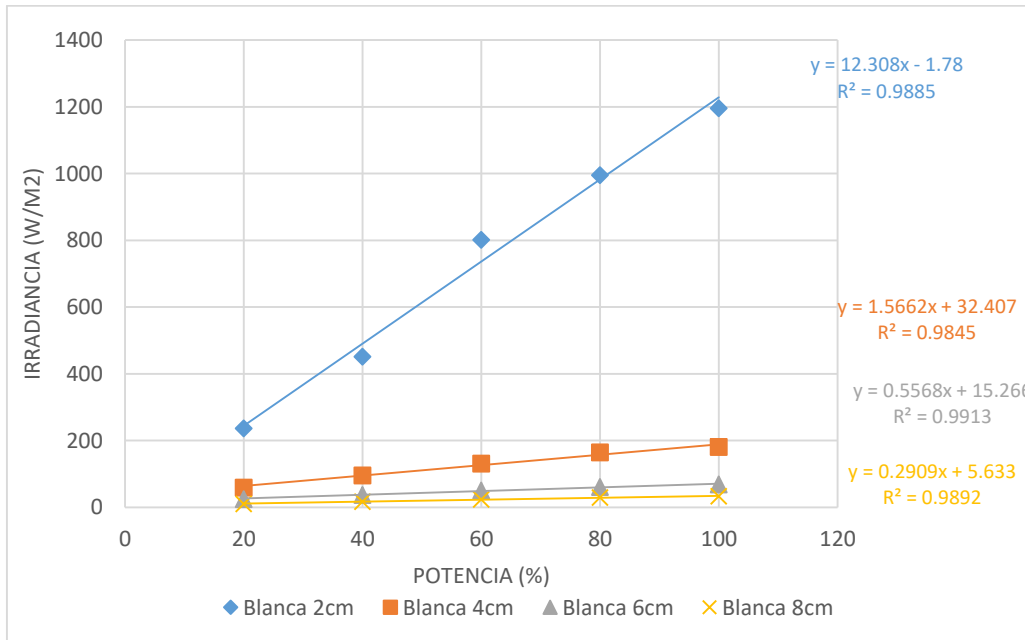


Figura A4. Irradiancia de LED Visible considerando la distancia y potencial del LED.

8.3 Rectas de calibrado para los compuestos analizados

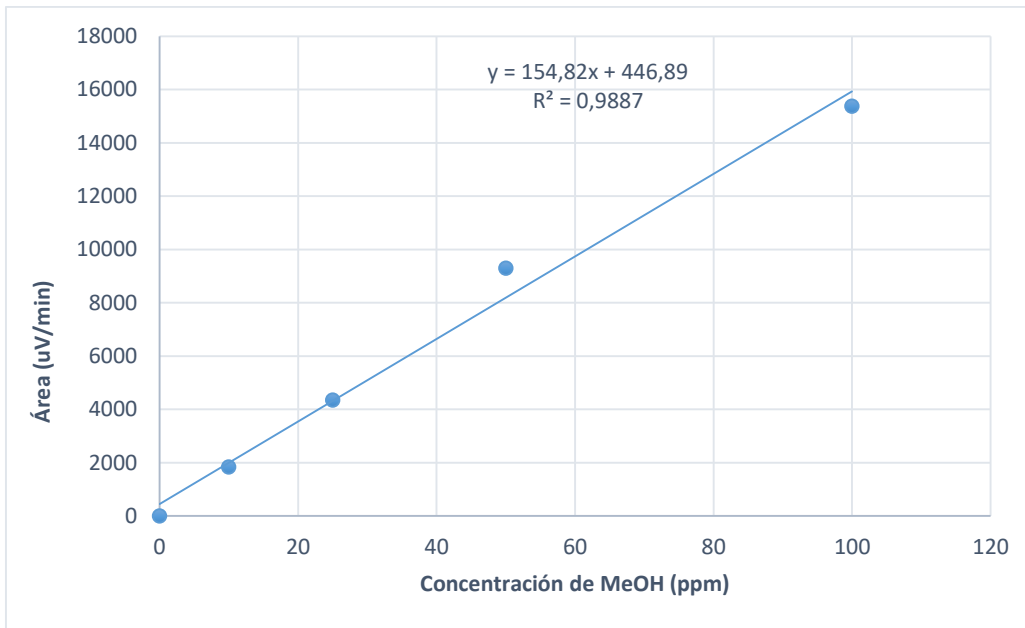


Figura A5. Recta de calibrado para la concentración de CH₃OH detectado por el cromatógrafo de gases.

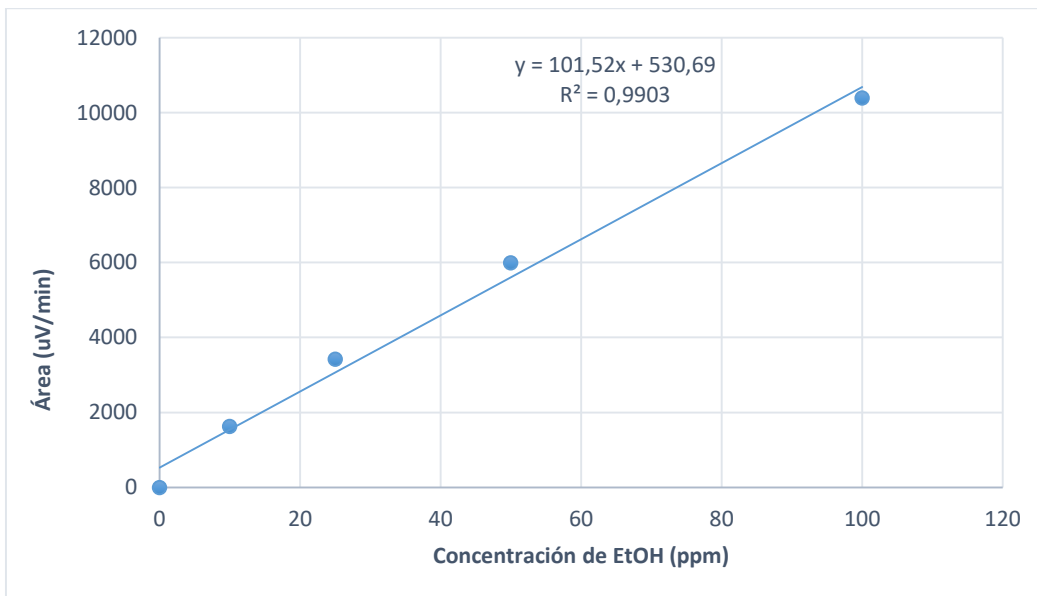


Figura A6. Recta de calibrado para la detección de la concentración de C₂H₅OH por el cromatógrafo de gases.

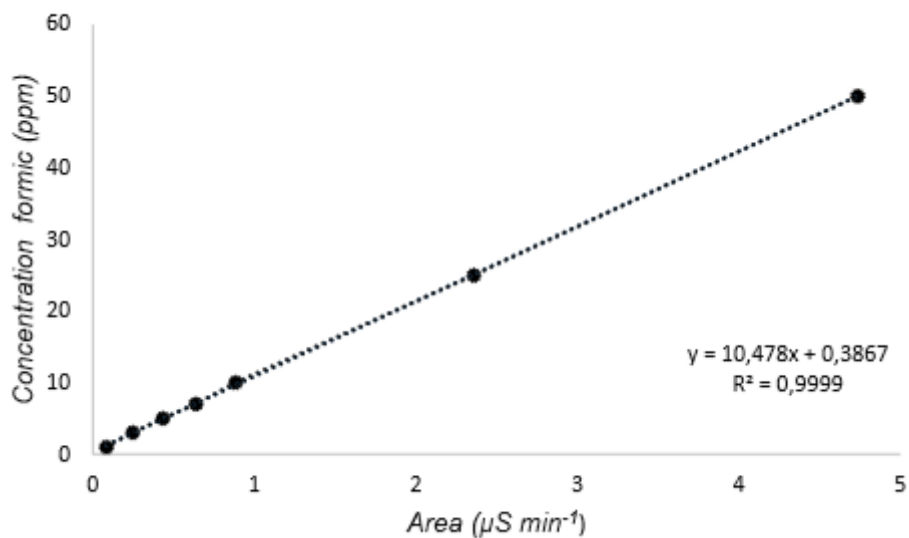


Figura A7. Recta de calibrado para la detección de la concentración de HCOOH por el cromatógrafo iónico.

8.3 Resultados al emplear Ni como superficie catalítica variando el ratio metal/TiO₂.

Tabla A1. Resultados generados al trabajar con Ni como superficie catalítica.

| Compuesto en UV | CH ₃ OH | | C ₂ H ₅ OH | | HCOOH | |
|-----------------|---------------------------------------|---------|---------------------------------------|---------|---------------------------------------|---------|
| | Productividad (mol/cm ² h) | AQY (%) | Productividad (mol/cm ² h) | AQY (%) | Productividad (mol/cm ² h) | AQY (%) |
| Ni 8% | 1,017E-06 | 2,181 | 3,576E-07 | 0,767 | 5,540E-07 | 0,079 |
| Ni 5% | 9,589E-07 | 2,055 | - | - | 2,200E-07 | 0,065 |

Tabla A2. Resultados obtenidos al trabajar con Ni en el espectro Visible.

| Compuesto Ni (8%) en Visible | Productividad (mol/cm ² h) | AQY (%) |
|----------------------------------|---------------------------------------|---------|
| CH ₃ OH | 1,998E-07 | 0,35 |
| C ₂ H ₅ OH | - | - |
| HCOOH | 4,318E-07 | 0,05 |