



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

Universidad Autónoma Metropolitana

Unidad Iztapalapa

División de Ciencias Básicas e Ingeniería

“Caracterización cinética y radiativa de la reacción fotocatalítica de producción de metanol a partir de dióxido de carbono bajo luz visible.”

Tesis

Que presenta

Luis Antonio Ramos Huerta

Matricula 2143805601

Para obtener el grado de

Doctor en Ingeniería Química

Directores:

Dr. Richard Steve Ruiz Martínez

Dr. Patricio Javier Valadés Pelayo

Asesor:

Dr. Carlos Omar Castillo Araiza

Jurados:

Dr. Jesús Álvarez Calderón

Dr. Francisco Javier Tzompantzi Morales

Dr. Jesús Fabricio Guayaquil Sosa

Dr. Camilo Alberto Arancibia Bulnes

Dra. Ariadna Alicia Morales Pérez

lrjrhuerta@hotmail.com

Iztapalapa, Ciudad de México, febrero 04 del 2022

Índice

1	Introducción	6
2	Antecedentes	7
2.1.	Proceso fotoquímico/fotocatalítico	8
2.2.	Óxido de Grafeno	10
2.3.	Radiación	11
2.3.1.	Propiedades ópticas.....	13
2.3.2.	Determinación de propiedades ópticas.....	13
2.4.	Cinética.....	15
2.5.	Planteamiento del problema	17
3	Objetivos	17
3.1.	Objetivo General	17
3.2.	Objetivos particulares	17
4	Metodología	17
4.1.	Síntesis.....	17
4.2.	Caracterización.....	18
4.2.1.	Espectroscopía Raman	18
4.2.2.	Espectroscopía UV-vis por Reflectancia Difusa.....	18
4.3.	Propiedades ópticas	18
4.4.	Modelado radiativo.....	24
4.5.	Cinética.....	26
4.5.1.	Mecanismo de reacción	28
4.5.2.	Modelo cinético	30
4.5.2.1.	Metanol.....	30
4.5.2.2.	Radicales hidroxilo	34
5	Resultados	39
5.1.1.	Raman	39
5.1.2.	UV-Vis.....	40
5.2.	Propiedades ópticas	41
5.2.1.	Independencia de parámetros.....	41
5.2.2.	Coeficiente de extinción	42
5.2.3.	Albedo	44
5.2.4.	Parámetro g	49

5.3.	Reacción	51
5.3.1.	Dióxido de carbono	52
6	Conclusiones y trabajo a futuro	55
	Referencias	58
	Anexo A – Características deseadas en fotocatalizadores	64
A.2	Separación y transporte de cargas	66
A.3	Adsorción, cinética acelerada y reacciones no deseadas	67
	Anexo B - Isoactinidad	70
	Anexo C - Horiuti	71
	Anexo D – Mecanismo de degradación fotocatalítica de 4-clorofenol	73
	Anexo E Producción	95
	Anexo F Óxido de grafeno (Caracterización)	98
	Anexo G Degradación de IC	103

Agradecimientos

Agradezco al CONACyT por el apoyo brindado a través de la beca de manutención asignada al número de CVU 626954 que me permitió realizar mis estudios de doctorado.

Adicionalmente, agradezco el apoyo parcial que esta tesis recibió del Programa UNAM-PAPIIT, Proyecto TA100720, “Modelado de Transporte Radiativo para Escalamiento de Reactores Fotocatalíticos y Fotobiológicos”.

Resumen

La propuesta de investigación que se presenta en este trabajo busca elucidar los fenómenos de interacción entre la radiación y la cinética en un proceso de reducción fotocatalítica. Se utiliza un catalizador de óxido de grafeno (GO) como vehículo de entendimiento de la reacción de reducción de dióxido de carbono (CO_2) bajo luz visible para la producción de metanol. Esta reacción es de interés debido a que se introduce al CO_2 en un ciclo de generación neutra en donde se produce un combustible solar que después puede ser utilizado directamente sobre las tecnologías actuales.

A pesar de lo atractivo de la tecnología, ésta se encuentra limitada por la baja conversión y esto se debe a una variedad de factores. A pesar de la gran cantidad de catalizadores existentes, la comunidad no se enfoca sobre uno en específico y cada material propuesto tiene sus propias ventajas y desventajas. Debido a esto, en el presente trabajo no se busca desarrollar un nuevo material y sólo es considerado un catalizador prometedor como vehículo de entendimiento. En cuanto al mecanismo de reacción, aún existe debate en la aceptación de una u otra de las dos corrientes (mono y multi electrón). Además, en general, la radiación no es contemplada de manera explícita en la cinética a pesar de ser un ingrediente esencial en la reacción, pues sin ella, no existiría una conversión. En las ocasiones en que sí se contempla la radiación, esto se hace de manera empírica o semi-empírica, siendo los trabajos más desarrollados los que consideran todo el proceso fotoquímico desde la separación de cargas debida al efecto fotoeléctrico. Aún en estos trabajos existen una variedad de problemas ya que para la correcta descripción de los perfiles de radiación dentro del reactor es necesario contar con tres parámetros conocidos como propiedades ópticas y su determinación resulta muy compleja.

Con el objetivo de comprender la relación entre ambos procesos, cinético y radiativo, en este trabajo se busca desarrollar una metodología de determinación de propiedades ópticas basada en el diseño de un reactor específico para dicho propósito. Por otra parte, se busca elucidar mecanismos de reacción mediante el seguimiento de las moléculas más representativas. Estos estudios permitirán proponer metodologías de escalamiento y sentar la base para el estudio de otros catalizadores con el objetivo de, eventualmente, desarrollar nuevos materiales para este tipo de reacción.

1 Introducción

El calentamiento global es una de las preocupaciones medioambientales más inquietantes hoy en día. Los gases de efecto invernadero atrapan el calor dentro del planeta aumentando su temperatura y estamos viviendo las consecuencias. Los polos se están derritiendo, la temperatura promedio del planeta está en aumento, hay mayor cantidad de sequías y los huracanes son cada vez más fuertes e intensos (NASA s.f.). Incluso hay investigaciones en curso que estudian las corrientes marinas y el efecto que el cambio climático tiene sobre ellas. Dichas investigaciones sugieren que debido a la gran cantidad de agua dulce y al alza en las temperaturas, las corrientes oceánicas podrían detenerse o cambiar de curso, lo cual podría traer un enfriamiento drástico a ciertas áreas del planeta, así como una disminución en el plancton y otras formas de vida marítima (Yale s.f.).

Entre los gases de efecto invernadero se encuentra el dióxido de carbono (CO₂) un gas importante que se libera de manera natural al ambiente a través de la respiración o erupciones volcánicas. El problema radica en que durante el último siglo las actividades industriales del humano han incrementado de manera considerable la concentración atmosférica de este gas (de 280 ppm a 400 ppm en 150 años) (NASA s.f.).

En aras de retrasar y revertir el cambio climático y el calentamiento global, naciones alrededor del mundo han puesto empeño en la reducción de emisiones de gases de efecto invernadero y se han estudiado y desarrollado diversas alternativas para las tecnologías actuales. Así, para disminuir la emisión de dióxido de carbono se puede hacer uso de combustibles no fósiles como el hidrógeno, la energía nuclear y las diferentes opciones de energía renovable como lo son la solar y la eólica. Además, se ha trabajado sobre una mejor eficiencia energética y se busca disminuir la deforestación y aplicar tecnologías como la captura y almacenaje del CO₂; sin embargo, existen una serie de contratiempos por los cuales no se ha logrado un verdadero avance en la exitosa aplicación de estas medidas. El hidrógeno presenta dificultades en su almacenamiento y transporte, además de que su uso requiere de la reinención de las tecnologías actuales. La energía nuclear presenta riesgos en la generación y manejo de desechos, además de que presenta una fuerte oposición pública. Las fuentes renovables de energía no suelen ser eficientes, son costosas y no son tecnologías adecuadas para cualquier región del planeta. Esto aplica tanto para tecnologías “ya desarrolladas” como la eólica y solar como para las incipientes como lo son la generación de hidrógeno o diésel provenientes de microalgas. Aún más, los procesos actuales para varias de estas opciones generan más emisiones de CO₂ y suelen ser costosos (Ola y Maroto-Valer 2015).

Una tecnología prometedora es la producción de combustibles solares, es decir, la transformación de dióxido de carbono a productos de alto valor agregado con una densidad de energía alta como metanol (16 MJ/L (Zittel et al 1996)). Esto a través de lo que se denomina, fotosíntesis artificial, lo cual no es otra cosa que una reducción foto-catalítica que no contribuye a la cantidad neta de CO₂ existente. Ahora bien, el dióxido de carbono es una molécula estable y su conversión a combustibles requiere de una alta cantidad de energía, la cual es obtenida directamente del Sol, una fuente inagotable y renovable de energía (Ola y Maroto-Valer 2015).

El CO₂ es una molécula estable con un bajo nivel de energía por lo cual sus transformaciones químicas a combustibles son termodinámicamente desfavorables y requiere de la adición de una alta cantidad de energía para que dichos cambios se lleven a cabo (Yiaguó, y otros 2014). Con el objetivo de no producir más dióxido de carbono, esta energía debe provenir de fuentes de energía renovables libres de carbono, como la solar. El reto radica, entonces, en aumentar la conversión (Ola y Maroto-Valer 2015) por lo que la utilización de un catalizador, en este caso un fotocatalizador, está en orden (Yiaguó, y otros 2014).

El Sol no es un recurso del todo confiable. Es intermitente y variable en cualquier punto dado sobre la faz de la Tierra. De esta forma, si se busca depender únicamente de la energía solar, es de vital importancia el almacenamiento de la energía capturada para poder disponer de ella en cualquier momento, ya sea durante el día o la noche y durante todo el año. Interesantemente, los enlaces químicos de los combustibles que nos han llevado a un calentamiento global fuera de lo ordinario, son una de las formas de almacenar energía de manera más densa. (Papadantonakis y Lewis 2016).

Cabe destacar que en el presente trabajo se busca aumentar la conversión y selectividad de la reacción mediante el entendimiento de la cinética y radiación, así como su interacción utilizando como fotocatalizador un material prometedor como lo es el óxido de grafeno. Por este motivo, el trabajo contiene una sección de antecedentes en la cual se abordarán las bases cinéticas y radiativas, así como una breve descripción de los trabajos que ya se han realizado en esta materia. Posteriormente, se plantean los objetivos y las metodologías utilizadas para lograrlos. Dentro de esta sección se profundiza en el mecanismo de reacción que se adoptará para el estudio cinético y se describen los equipos a utilizar. Finalmente se presentan los resultados obtenidos en esta investigación, así como la aplicación de la metodología a otras reacciones de índole fotocatalítico y las referencias.

2 Antecedentes

Reciclar CO₂ para producir combustibles líquidos a través de fotosíntesis artificial puede proveer soluciones a corto plazo que mitiguen los efectos negativos de las fuentes de energía actuales con la ventaja de su aplicación en la infraestructura tecnológica disponible (Solar Fuels Institute s.f.).

El reto de esta tecnología, como se menciona anteriormente, radica en la baja conversión, la cual está limitada por diversos aspectos (Li, y otros 2014):

- El catalizador más estudiado y usado en fotocatálisis es el TiO₂. Esto debido a su bajo costo y baja toxicidad, además de buenas propiedades ópticas. Sin embargo, absorbe luz en el rango ultravioleta únicamente, lo cual representa un desperdicio de una gran parte del espectro de luz solar.
- Alta recombinación de cargas.
- Baja solubilidad del dióxido de carbono en agua.
- Reacciones reversibles y/o no deseadas.

- Competencia con la reacción de reducción de agua para la producción de hidrógeno.
- El poco entendimiento de la interacción cinética y radiativa en el proceso fotoquímico.

Diversos enfoques se han estudiado para solucionar los puntos anteriores y desarrollar una tecnología capaz de ser comercializada y aplicada a niveles industriales.

2.1. Proceso fotoquímico/fotocatalítico

Un buen fotocatalizador para la producción de combustibles fósiles debe de contar con posiciones de bandas de valencia y de conducción adecuadas, es decir, la parte baja de la banda de conducción debe de encontrarse en un potencial más negativo que el potencial necesario para la reducción de CO_2 mientras que la parte alta de la banda de valencia debe tener un potencial mayor al necesario para la oxidación del agua. Así, la reacción de óxido reducción puede ocurrir bajo la incidencia de luz con energía igual o mayor a la energía de brecha (Yiaguó, y otros 2014). En la Figura 1 se muestran semiconductores potenciales, en cuanto a posición de bandas se refiere, para esta reacción. Sin embargo, existen otras limitantes que, de ser solucionadas, mejorarían la eficiencia foto-catalítica de la producción de combustibles solares. Para abordar dichos obstáculos es necesario profundizar en la relación del proceso foto-catalítico con el catalizador.

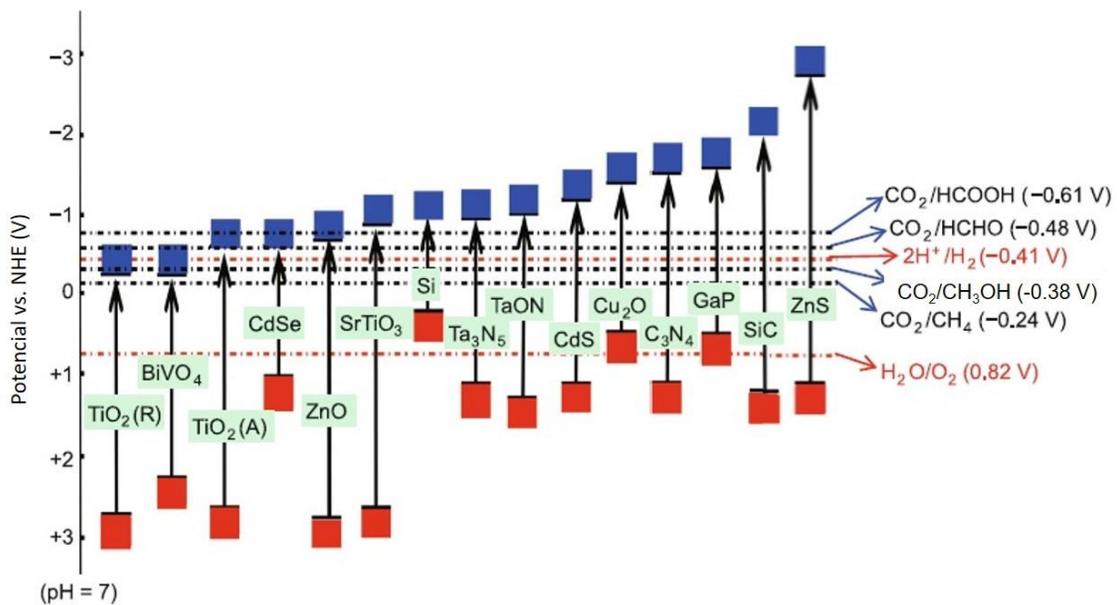


Figura 1. Posiciones de banda de algunos foto-catalizadores semiconductores y los potenciales redox de CO_2 en agua a pH 7. (Yiaguó, y otros 2014)

El proceso comienza con la excitación de un electrón de la banda de valencia del catalizador semiconductor. Esto sucede gracias a la incidencia de un haz de luz con la energía suficiente para promover dicho electrón a la banda de conducción. Por energía suficiente, se entiende que el haz de luz incidente debe, por lo menos, contener la energía de la banda prohibida o energía de brecha. De esta manera, entre más amplia sea dicha banda, más energía es necesaria para promover el electrón, de lo cual se infiere que, a mayor energía de brecha, el haz de luz debe tener una longitud

de onda menor. Así, para semiconductores con energía de banda prohibida amplia, únicamente son aprovechables los fotones con longitudes menores, entendiéndose en el rango ultravioleta (UV). El dióxido de titanio, el fotocatalizador más utilizado, con energía de brecha de 3.2 eV (Serpone y Emeline 2012) se considera ya un semiconductor de amplia banda prohibida y se excita en el rango ultravioleta únicamente; longitudes de onda menores a 380 nm (Garcia, y otros 2012). Al considerar que la radiación UV representa tan solo el 4% del espectro solar, mientras que la región de luz visible corresponde al 43% del mismo (Li, y otros 2014), la búsqueda de un catalizador semiconductor que absorba luz en el espectro de luz visible se vuelve una meta de importancia. Un semiconductor adecuado debe tener una energía de banda prohibida menor, por debajo de 3.0 eV o con una longitud de onda mayor a 415 nm (Yiaguó, y otros 2014).

Después de la excitación inicial, las cargas ya separadas migran a la superficie del catalizador para participar en las reacciones de interés; sin embargo, existe la posibilidad de una recombinación, en el volumen del catalizador, de las especies recién generadas. Ambos pasos, migración o transferencia de carga y recombinación son pasos que compiten entre sí (Muhammad y NorAishah 2013) siendo la última, un proceso de desactivación en el cual la energía se desperdicia al generar calor o fonones. Resulta importante, por lo tanto, mejorar la transferencia de cargas e inhibir la recombinación para mejorar la eficiencia foto-catalítica.

En caso de contar con un catalizador adecuado, con propiedades estructurales y electrónicas benéficas para la transferencia de carga a la superficie, se llevarán a cabo las reacciones de reducción y oxidación. El CO₂ es reducido por los electrones promovidos mientras el agua reacciona con un hueco y se oxida produciendo protones (H⁺) y radicales hidroxilo (OH^{*}). A su vez, ambas reacciones compiten con la recombinación superficial de cargas debido a la falta de sitios activos suficientes. Por otra parte, se advierte competencia con las reacciones secundarias indeseables como la generación de hidrógeno, que merma la cantidad de electrones (e⁻) disponibles para la reducción de CO₂, y la oxidación de los productos ya reducidos del CO₂ por parte de los huecos (h⁺) y los radicales hidroxilo (Muhammad y NorAishah 2013). En este sentido, la modificación de la banda prohibida a una más delgada puede prevenir la formación de OH^{*}, especie que reduce la selectividad de la reacción (Jiahui, y otros 2017).

De lo anterior se advierte, que el proceso foto-catalítico es complejo y que su utilización para la reducción de dióxido de carbono a metanol resulta en eficiencias bajas. Especial atención se debe de poner en aspectos como la disponibilidad de electrones, además, poner énfasis en la excitación por luz visible, en la separación y transporte de las cargas, la adsorción y disponibilidad del reactivo (CO₂) así como su activación, sin dejar de buscar la eliminación de rutas de reacción no deseadas. Por lo tanto, existen una serie de estrategias para mejorar los catalizadores a utilizar en este tipo de reacciones, enfocadas en los siguientes puntos (Yiaguó, y otros 2014):

- Incrementar la excitación del catalizador bajo luz visible.
- Promover la separación de cargas y el transporte de éstas.
- Mejorar la adsorción y la activación del CO₂.

- Acelerar la cinética de reducción de CO₂.
- Suprimir las reacciones indeseables.

En cada aspecto se han realizado diversidad de estudios y avances que se resumen en el Anexo A.

2.2. Óxido de Grafeno

Una gran variedad de catalizadores han sido sintetizados y estudiados para la reducción fotocatalítica del dióxido de carbono. Óxidos metálicos, materiales multi-metálicos, materiales a base de carbono, materiales metal-orgánicos (MOFs), entre otros han sido utilizados con el fin de lograr la conversión de este gas de efecto invernadero. Sin embargo, una gran cantidad no producen metanol como producto principal (algunos ni siquiera lo producen), además de los catalizadores prometedores, aún existen una variedad que trabajan bajo luz UV y de los que siguen siendo prometedores aún considerando estos factores, pueden contener metales preciosos o tóxicos por lo que no suelen tomarse en cuenta (Li, y otros 2014). Los MOFs son una alternativa para mejorar la selectividad de la reacción (se favorece la reducción a CO) además de que absorben luz en el rango visible; sin embargo, utilizan metales como el Re o el Pt para mejorar su actividad y alcanzan eficiencias cuánticas del 0.5% (Zhiwei, y otros 2020) por otra parte, se pudieran considerar los puntos cuánticos de carbono que tienen la característica de absorber luz y reemitirla en longitudes de onda más cortas de manera que funcionan adecuadamente como sensibilizadores o co-catalizadores; sin embargo, su eficiencia aún es baja y requieren del uso de metales preciosos como el Pt para rendimientos aceptables (Tijandra y Huang 2018). Considerando lo anterior, una alternativa prometedora es el óxido de grafeno debido a las razones enunciadas a continuación.

El grafeno es una estructura tipo panel, bidimensional, de átomos de carbono arreglados en una monocapa plana (Geim y Novoselov 2007). Es el padre de todas las estructuras gráficas de otras dimensiones (Nguyen-Phan, y otros 2011). La estructura única del grafeno lo provee de excelentes propiedades electrónicas (Quanjun, Bei y Jianguo 2015), siendo considerado un semiconductor de banda prohibida nula y con movilidad de cargas de $15,000 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ (Geim y Novoselov 2007) aunque se han reportado movilidades de hasta $200,000 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ (Bolotin, y otros 2008). Además, su estructura posee un área superficial específica alta (Quanjun, Bei y Jianguo 2015).

Debido a sus propiedades, el grafeno ha sido atractivo en la ciencia, siendo especialmente interesante para la construcción de catalizadores con rendimientos foto-catalíticos mejores a los convencionales. Sin embargo, el grafeno es poco soluble en agua y solventes polares, además de que se agrega fácilmente debido a fuertes interacciones de tipo van der Waals. Esta incompatibilidad genera, también, problemas al depositar sobre este material, óxidos metálicos (Jiang, y otros 2011). Debido a esto, en ocasiones es de mayor interés contar con grafeno parcialmente oxidado o lo que es lo mismo, óxido de grafeno (GO). Además, dependiendo de la relación C/O se pueden mejorar las propiedades ópticas, conductivas y químicas (Chen, y otros 2010). De esta manera, el GO contiene una serie de grupos funcionales de oxígeno (carboxilo, hidroxilo y epóxido (Chen, y otros 2010)) que hacen del material, uno adecuado para el soporte de partículas metálicas u óxido-metálicas (Jiang, y otros 2011).

El óxido de grafeno posee una serie de ventajas respecto a catalizadores tradicionales como el TiO_2 puro. Cuenta con defectos en su estructura que coadyuvan en la adsorción del dióxido de carbono, siendo justamente estas impurezas y su relación con el carbono, un factor de ajuste que permite modificar la energía de brecha, lo cual permite incrementar la excitación del material bajo luz visible y evita la recombinación de cargas que conlleva una banda de brecha nula. Además, cuenta con gran área superficial y una alta conductividad y movilidad electrónica, lo que aunado a su geometría 2D, acorta los tiempos de migración de las especies cargadas a la superficie. Por otra parte, acoplándose al TiO_2 , se tiene un catalizador hetero-acoplado a materiales de carbono que promueve la separación de cargas y reduce el detrimento a la reacción generado por la recombinación de estas, actuando en esta forma como un sensibilizador. Estos materiales pueden ser sintetizados en escalas nano lo que también incrementa el área superficial y mejora la absorción óptica. Respecto a el óxido de grafeno reducido (rGO), la literatura indica que, si bien es una alternativa, el uso del GO favorece aún más la reacción debido a movilidades electrónicas mayores y a la ya mencionada mejora en la adsorción del CO_2 (Rambabu, y otros 2019).

Hsu y colaboradores realizaron experimentos para evaluar la producción de metanol utilizando óxido de grafeno como catalizador. Las muestras que utilizaron fueron sintetizadas por el método de Hummer (GO-1) o por un método modificado (GO-2 y GO-3) en el que adicionan ácido fosfórico (H_3PO_4). El sistema de reacción consta de un reactor cilíndrico y una lámpara de halógeno de 300 W. El dióxido de carbono fue adicionado burbujando a través de agua para mantener un nivel de humedad adecuado ya que la reacción se lleva a cabo en fase gas. En dicho trabajo, se reportan producciones de metanol hasta 6 veces más elevadas que utilizando TiO_2 puro. (Hsu, y otros 2013).

En el presente trabajo se busca utilizar un catalizador prometedor, como lo es el óxido de grafeno (GO), para la reducción foto-catalítica de CO_2 a metanol. Se busca, con la elección de dicho material, abordar la mayor cantidad posible de estrategias de mejora respecto a fotocatalizadores clásicos como el TiO_2 . Así, se pretende incrementar la excitación del catalizador bajo luz visible contando, además, con propiedades estructurales y electrónicas que perfeccionen la producción de metanol respecto al estado actual. Esto no solo a partir del catalizador, sino en armonía con un estudio adecuado de los fenómenos de transporte radiativos de los cuales se habla en la siguiente sección.

2.3. Radiación

En todo proceso fotoquímico existe un fenómeno distintivo originado por la forma en la que la reacción se lleva a cabo; el efecto fotoeléctrico. En la ausencia de limitaciones por transferencia de masa, la tasa de reacción presenta algún tipo de dependencia con la tasa de energía radiativa absorbida por el material fotocatalítico, esta tasa (un valor local por unidad de volumen reaccionante) es llamada tasa local volumétrica de absorción de energía (LVREA por sus siglas en inglés, local volumetric rate of energy absorption) (Cabrera, Alfano y Cassano 1994); (Irazoqui, Cerdá y Cassano 1976).

En los procesos foto-catalíticos, a diferencia de los procesos activados térmicamente, las dificultades derivadas de la determinación del LVREA y la dependencia no lineal de este último con

la tasa de reacción, hacen del modelado de reactores fotocatalíticos una tarea compleja que requiere de un análisis radiativo que permita la descripción del campo de absorción de radiación a nivel local dentro del reactor (Li Puma y Brucato 2007).

Dichos perfiles dependen de la configuración del reactor, el tipo de lámpara, la geometría de la misma, así como de las propiedades ópticas del medio (Valades Pelayo 2014) y pueden ser descritos con la ecuación de transferencia de radiación (RTE por sus siglas en inglés) que se muestra en la Ec. 1:

$$\frac{dI_{\lambda}(s, \Omega)}{ds} = -(K_{\lambda} + \sigma_{\lambda})I_{\lambda}(s, \Omega) + j_{\lambda}^e(s) + \frac{1}{4\pi} \sigma_{\lambda} \int_0^{4\pi} p(\Omega' \rightarrow \Omega) I_{\lambda}(s, \Omega) d\Omega' \quad \dots (1)$$

Donde I_{λ} es la intensidad de radiación en la dirección s , mientras que K_{λ} y σ_{λ} son los coeficientes de absorción y dispersión respectivamente y $p(\Omega' \rightarrow \Omega)$ es la función fase, propiedad que considera la probabilidad de que un fotón sea dispersado de una dirección Ω' incidente a una dirección dispersada Ω .

Por su parte, es correcto considerar que a temperaturas bajas (menores a 200 °C) y en ausencia de fluorescencia, el término de emisión de radiación (j_{λ}^e) puede ser despreciado (Cabrera, Alfano y Cassano 1994) puesto que las degradaciones fotocatalíticas suelen ser llevadas a cabo entre 10 y 40 °C (Pasquali y Santarelli 1996) así, la Ec. 1 se puede reescribir de la siguiente manera:

$$\frac{dI_{\lambda}(s, \Omega)}{ds} = -\beta_{\lambda} I_{\lambda}(s, \Omega) + \frac{1}{4\pi} \sigma_{\lambda} \int_0^{4\pi} p(\Omega' \rightarrow \Omega) I_{\lambda}(s, \Omega) d\Omega' \quad \dots (2)$$

En donde β_{λ} es el coeficiente de extinción y es igual a la suma de los coeficientes de absorción y dispersión, es decir, es un parámetro que habla de cómo disminuye la intensidad radiativa por metro recorrido (s), en la dirección Ω (Modest 2013).

Si la ecuación 2 se divide entre β_{λ} se llega a la ecuación 3:

$$\frac{dI_{\lambda}(s, \Omega)}{d\tau} = -I_{\lambda}(s, \Omega) + \gamma \int_0^{4\pi} p(\Omega' \rightarrow \Omega) I_{\lambda}(s, \Omega) d\Omega' \quad \dots (3)$$

Donde τ es la profundidad o espesor ópticos, que es una medida de la transparencia del medio y proviene de la multiplicación de la longitud recorrida (s) con el coeficiente de extinción β_{λ} y γ es el albedo, parámetro que representa la fracción de luz dispersada y proviene de la división del coeficiente de dispersión por el coeficiente de extinción.

El punto clave reside en calcular el LVREA en regímenes cinéticos, en ausencia de limitaciones por transporte; sin embargo, debido a la dificultad de lograr condiciones isoactínicas la tasa de reacción siempre depende de los perfiles de radiación dentro del sistema. (Brandi, Alfano y Cassano 1999) Así, el reto radica en el desarrollo de un sistema que permita tener condiciones isoactínicas para evitar la dependencia cinética con respecto a la absorción de radiación. De esta manera, teniendo un LVREA constante, se pueden desarrollar estudios cinéticos intrínsecos que de otra forma serían imposibles de determinar (Cabrera, Alfano y Cassano 1994).

El LVREA se puede calcular a partir del valor de $I_\lambda(s, \Omega)$ al integrar en todas las direcciones (Ω) a cada punto en el espacio (s), de forma que se puede obtener el valor de la radiación incidente (global) y al multiplicar por el coeficiente de absorción, el LVREA:

$$G_\lambda(x, y, z) = \int \int_{\Omega=0}^{\Omega=4\pi} I_\lambda(s, \Omega) dI_\lambda(s, \Omega) d\Omega \quad \dots (4)$$

$$LVREA_\lambda(x, y, z) = K_\lambda G_\lambda(x, y, z) \quad \dots (5)$$

2.3.1. Propiedades ópticas

La determinación del LVREA permite proponer, de manera rigurosa, modelos cinéticos incluyendo en los mismos, la influencia de la absorción de luz en el reactor. Esto es de especial interés en el escalamiento de reactores fotocatalíticos en donde no se puede prescindir de los perfiles de absorción radiativa en el sistema. Sin embargo, de esta necesidad surge un problema adicional, la determinación de las propiedades ópticas.

De manera generalizada, se debe contar con información adecuada de las propiedades ópticas del catalizador empleado, específicamente de la función fase, el coeficiente de absorción y el de dispersión que se utilizarán para describir la distribución espacial de la absorción de radiación. Así, si se busca obtener una descripción del campo de radiación dentro del sistema (LVREA), será necesario cumplir con una serie de pasos (Cassano y Alfano 2000); (Valades Pelayo 2014):

- 1.- Formular la ecuación de transferencia de radiación aplicable para el volumen de reacción.
- 2.- Seleccionar condiciones de frontera adecuadas para la(s) fuente(s) de radiación.
- 3.- Obtener los coeficientes de absorción y de dispersión, así como la función fase del catalizador.
- 4.- Resolver la ecuación de transferencia de radiación utilizando los parámetros previamente validados.
- 5.- Calcular el LVREA.

2.3.2. Determinación de propiedades ópticas

Diversos autores han determinado las propiedades ópticas desde una variedad de perspectivas. Eligiendo de antemano sus valores, simplificando el modelo de radiación o aplicando soluciones más sofisticadas.

Cassano & Alfano (2000) trabajan con el caso isotrópico y el caso de reflectancia difusa. A pesar de sus limitaciones, el primero es el que más se ajusta y por lo tanto su función fase es constante con respecto al ángulo de dispersión y finalmente, para completar los pasos mencionados en la sección anterior, proponen resolver la ecuación de transferencia radiativa con el método de ordenadas discretas, aplicando diferencias finitas al proceso de discretización espacial, discretización direccional y sobre la longitud de onda, pasando de una ecuación integrodiferencial a un sistema de ecuaciones algebraicas (una para cada dirección y posición dadas).

Loddo y col. (2006) utilizan un método en el cual simplifican la RTE (ecuación de transferencia de radiación por sus siglas en inglés), considerando que la solución es simple y del tipo de la ley de Lambert-Beer y la separan en dos ecuaciones, una que muestra el flux en la dirección positiva y otra que describe al flux negativo.

En su trabajo, Li Puma & Brucato (2007) formulan la ecuación de transferencia de radiación (RTE) con la utilización de dos geometrías distintas, un reactor foto-catalítico anular en el cual la película de solución es delgada y otro en el cual se considera un sistema geoméricamente grueso.

Obtienen los coeficientes de absorción y dispersión a través de mediciones experimentales y hacen un promedio sobre las longitudes de onda, aclarando que se debe de tener cuidado con lámparas con emisión irregular y que al momento de hacer los experimentos se deben de mantener las mismas condiciones de aglomeración observadas en los demás experimentos, ya que el tamaño de partícula afecta fuertemente a la función fase. La función fase la simplifican de forma tal que tienen dos análisis, uno con una dispersión en una sola dirección en ambos sentidos (Two-Flux model) y otro con 3 direcciones, cada una en ambos sentidos (Six-Flux model). De esta forma cuentan ya con las propiedades ópticas y proceden a calcular el LVREA a través de la solución de la RTE.

Por otra parte, Imoberdorf, Irazoqui, Alfano, & Cassano (2007) y Imoberdorf, Taghipour, Keshmiri, & Mohseni (2008) no consideran en su trabajo un cálculo de las propiedades ópticas del sistema que trabajan. Comprenden la importancia de la determinación del LVREA para el diseño y escalamiento de reactores foto-catalíticos y aplican la resolución de la RTE específicamente a su geometría. Los valores de las propiedades ópticas, sin embargo, no son prioridad y mientras en el primer trabajo no se menciona de donde se obtuvieron los valores de dichos parámetros, en el segundo se obtuvieron de datos de (Palik 1985).

Marugán, van Grieken, Cassano, & Alfano (2009); Marugán y otros (2013) utilizan trabajos anteriores para determinar las propiedades ópticas de los catalizadores. Ocupan dos trabajos principalmente, en donde se obtiene el coeficiente de extinción a través de mediciones convencionales de transmitancia y el coeficiente de absorción se calcula con experimentos independientes en donde una esfera integradora recibe todos los fotones transmitidos y dispersados hacia el frente (Marugán, Van Grieken, y otros 2006). Mientras que para la función fase, para evitar tiempos de cómputo muy largos, utilizan una función fase que sea lo suficientemente similar a la real pero que permita hacer los cálculos eficientemente. Este modelo es la función fase de Henyey-Greenstein (H-G) (Ec. 6) que incluye un factor asimétrico g capaz de variar la representación de la propiedad, desde un pico estrecho dirigido hacia atrás cuando tiene un valor de -1 hasta un pico estrecho dirigido hacia el frente cuando tiene un valor de 1, pasando por la distribución isotrópica cuando tiene un valor de 0 (Satuf, Brandi, y otros 2005).

$$p_{HG,\lambda}(\mu_0) = \frac{(1 - g_\lambda^2)}{(1 + g_\lambda^2 - 2g_\lambda\mu_0)^{3/2}} \quad \dots (6)$$

Cabe mencionar, que el trabajo de Satuf *et al.* (2005) presenta ciertas deficiencias en cuanto a la determinación de la función fase, esto debido a una severa deposición de catalizador (Degussa

P25) en las paredes del reactor en conjunto con la aglomeración de partículas de fotocatalizador que afectan a las propiedades ópticas del sistema (Ballari, Alfano y Cassano 2010).

En este sentido Valades Pelayo (2014) implementó en su reactor una sonda que permitiera al sensor óptico variar de posición. Esto permite modificar la densidad óptica que registra el sensor de manera independiente de la concentración de catalizador; sobrellevando así, una de las desventajas del trabajo de Satuf, Brandi, Cassano, & Alfano (2005). Sin embargo, gracias a la complejidad y escala de los reactores de Valades Pelayo (2014) los tiempos de cómputo para el cálculo de propiedades ópticas se elevaron de tal manera que el enfoque del autor fue tomar valores de la literatura para el coeficiente de extinción y el albedo, determinando únicamente la función fase.

Como se puede ver, de una u otra forma, es necesario contar con las propiedades ópticas para poder hacer una descripción de los perfiles de absorción de radiación dentro del sistema que se esté manejando. Existen una variedad de trabajos que han determinado dichas propiedades, pero aún existen áreas de oportunidad, en especial frente a la determinación de la función fase. Un estudio que permita la determinación de las propiedades ópticas mediante las observaciones experimentales y no *a priori* y que además permita su determinación independiente sería lo más adecuado. Esto debido a que, al basarse en observaciones experimentales, se captura la información real de las propiedades y se evita la toma de suposiciones. Por otra parte, determinar las propiedades ópticas de manera independiente permite elucidar información que pueda ser aislada de la correlación que existe entre los parámetros. Al realizar experimentos independientes para cada parámetro, no se identifica el efecto que el ajuste de una variable tenga sobre la otra, mientras que, en determinaciones simultáneas, con una serie de experimentos es posible reducir la correlación entre parámetros y, en cierta forma, aislar los efectos de la misma. Esto resulta cierto hasta el momento en el que se fijan condiciones en las que el efecto de alguno(s) de los parámetros pueda ser considerado despreciable.

2.4. Cinética

Para el diseño y escalamiento de reactores, la elucidación de mecanismos de reacción y la optimización en la formulación de catalizadores se requiere realizar un estudio cinético. Para esto, el análisis cinético intrínseco sirve para comprender, comparar y evaluar los rendimientos catalíticos. Así, el uso de condiciones de operación “ideales” (con parámetros constantes) es la base de un estudio que permita interpretar de manera adecuada las observaciones, sin interferencia debida a la interacción entre parámetros. En fotocatalisis, sin embargo, esto es cercano a imposible debido al fenómeno en sí. En un proceso fotocatalítico, la tasa de reacción depende principalmente de la interacción de la luz con el sistema y de cuánta de ésta es absorbida, ya que es gracias a este proceso, que la reacción comienza. Debido a la naturaleza del proceso, resulta complicado el lograr condiciones constantes (isoactínicas) y el modelado cinético riguroso en reactores fotocatalíticos se vuelve complejo pues el comportamiento de la luz en los sistemas es descrito por ecuaciones integro-diferenciales (RTE), que además de resultar, generalmente, en soluciones numéricas demandantes, conllevan sus propios problemas en la determinación de los parámetros necesarios para su resolución (como se mencionó en secciones anteriores).

Debido a lo anterior, en gran cantidad de ocasiones, se recurre a descripciones simplificadas como ecuaciones tipo Langmuir-Hinshelwood o de primer orden (Konstantinou y Albanis 2004), en donde solo se toma en cuenta la concentración de reactivos y productos y la dependencia con los perfiles radiativos y la concentración del catalizador solo se halla implícita en la constante cinética calculada mediante el ajuste a los datos experimentales. Esto se traduce en expresiones cinéticas que únicamente sirven para los sistemas experimentales en donde fueron obtenidas (Marugán, van Grieken y Pablos, y otros 2013).

Los modelos cinéticos requeridos, por lo tanto, deben de ser independientes de la configuración del reactor y basados en el mecanismo de reacción detallado, incluyendo los pasos de activación por radiación y por ende la tasa de absorción de fotones (Marugán, van Grieken y Cassano, y otros 2009). Aun así, debido a la complejidad de los mecanismos de reacción y a la solución del LVREA, se ha optado por diversos enfoques en una variedad de trabajos. Los más sencillos, toman en cuenta la contribución de la radiación de manera empírica midiendo la irradianza incidente en la superficie del reactor y utilizando el parámetro de absorción de fotones (VRPA) integrado en el volumen del reactor (Santos-Juanes, y otros 2015).

Por otra parte, se ha optado por el uso de modelos semi-empíricos, que si bien realizan un estudio local (aunque simplificado) de la tasa de absorción de energía, lo incluyen en la expresión cinética de manera tal, que es posible ajustarlo a las observaciones experimentales. En este caso, generalmente se trata de expresiones de tipo Langmuir-Hinshelwood (Ec. 7) o de ley de potencia (Ec. 8), ambas con una dependencia del LVREA que bajo ciertas circunstancias puede ser lineal.

$$r_{PCE} = \alpha \frac{[PCE]_{gas}}{1 + K_w[H_2O]} LVREA \quad \dots (7)$$

$$-r_j = k_T(LVREA)^m(C_j)^n \quad \dots (8)$$

Finalmente, existen algunas investigaciones (Marugán, van Grieken y Cassano, y otros 2009) (Valades Pelayo 2014) que han optado por desarrollar su expresión cinética, partiendo de la suposición de separación de cargas y siguiendo mecanismos de reacción similares al propuesto por (Turchi y Ollis 1990).

$$r_{CN^-} = -S_g C_{cat} \frac{\alpha_1 C_{CN^-}}{1 + \alpha_3 C_{CN^-}} \left[-1 + \sqrt{1 + \frac{\alpha_2}{S_g C_{cat}} LVREA} \right] \quad \dots (9)$$

$$r_{ox} = \varphi_{reactor} (k^{**} C_{cat}) \int_0^{2\pi} \int_{r_{int}}^{r_{ext}} \int_0^L \left(\sqrt{B \frac{LVREA(\rho, \theta', z)}{C_{cat}} + 1} - 1 \right) r dz dr d\theta \quad \dots (10)$$

El estudio cinético debe entonces, desarrollarse a partir de fundamentos teóricos que permitan describir con una base fenomenológica las observaciones. Por lo tanto, se busca evitar el ajuste empírico que limita las aplicaciones del estudio. Cabe mencionar que, para un correcto diseño y escalamiento, además del estudio de la radiación y su interacción con el sistema, deben de tomarse en consideración, factores adicionales que pueden afectar la productividad de las reacciones de interés, como es el caso, en este trabajo, de la producción de metanol mediante la foto-reducción de CO₂. La solubilidad del reactivo y el efecto del tamaño de partícula del catalizador en las propiedades ópticas, son de especial interés ya que estos últimos son consideraciones bajo las cuáles se desarrollan los estudios cinéticos hasta el momento.

2.5. *Planteamiento del problema*

La información presentada hasta el momento sienta los antecedentes para el entendimiento del problema. Fuera de la elección de un catalizador con las propiedades adecuadas para este tipo de reacción, una de las limitantes que generalmente se pasan por alto es el entendimiento de la interacción cinética y radiativa en el proceso. Resulta en áreas de oportunidad, el hecho de que, en materia de radiación, no exista una metodología confiable y repetible que se pueda aplicar para la determinación de propiedades ópticas. Esto impacta directamente en la determinación de perfiles de absorción de luz dentro del sistema de reacción e impide el avance en el estudio intrínseco cinético pues sin un correcto entendimiento, la determinación de condiciones intrínsecas parece inalcanzable. Por otra parte, ya entrando en el tema del estudio cinético, el acoplamiento de la radiación suele incorporarse mayormente como un término de ajuste, aunque no es raro encontrar trabajos en los que no se considere en lo absoluto. El desarrollo cinético basado en el entendimiento radiativo se reduce, entonces, a unos cuantos grupos de investigación entre los cuáles aún se encuentran diferencias en el grado de simplificación.

3 Objetivos

3.1. *Objetivo General*

Caracterizar cinética y radiativamente, un sistema fotocatalítico escala banco donde se lleva a cabo la foto-reducción de dióxido de carbono (CO₂) bajo luz visible (400-800 nm) con un catalizador GO para la producción de metanol.

3.2. *Objetivos particulares*

- Desarrollar una metodología para la determinación de parámetros ópticos de fotocatalizadores.
- Desarrollar un estudio cinético de la producción de metanol bajo luz visible (400-800 nm).

4 Metodología

4.1. *Síntesis*

El óxido de grafeno (GO) se prepara mediante la oxidación de polvo de grafito (nanopartículas) a través de un método de Hummers modificado ([Chen, y otros 2013](#)) que remueve

el uso de nitrato de sodio (NaNO_3). Se modifica el paso de diálisis de este método, intercambiándolo por un lavado de 5 ciclos con agua destilada.

Para la base de 1 g de grafito puro en polvo (Sigma Aldrich) utilizado, se agrega dicha cantidad a 23.3 mL de ácido sulfúrico (H_2SO_4) (Sigma Aldrich) concentrado (95-98% v/v) bajo agitación en un baño de hielo. Agregar, bajo agitación vigorosa, 3 g de permanganato de potasio (KMnO_4) (Sigma Aldrich, 99%) lentamente, cuidando de no sobrepasar 20 °C. Una vez añadido el permanganato, transferir a un baño de arena y calentar a 40 °C agitando vigorosamente (500-600 rpm en una parrilla magnética) durante media hora. Posteriormente, se agregan 50 mL de agua desionizada y se calienta a 95 °C por 15 minutos, manteniendo una agitación constante. Después se añaden 167 mL más de agua desionizada e inmediatamente, de manera suave, 5 mL de peróxido de hidrógeno (H_2O_2) (Sigma Aldrich al 30%), esto cambia el color de café oscuro a amarillo. Una vez realizado esto, filtrar y lavar con 83.3 mL de una solución al 10% de HCl (Sigma Aldrich) y con 5 ciclos de agua desionizada. Diluir a 400 mL y agitar durante la noche. Sonicar (60 Hz) por 30 minutos y después centrifugar por 40 min a 3000 rpm.

4.2. Caracterización

Las propiedades físicas y estructurales de los catalizadores son ya que dan información y permiten elucidar los mecanismos por los cuales se lleva a cabo (o se dificulta) la reacción de interés. Se busca obtener información tanto del bulk (volumen) como de la superficie de los materiales.

4.2.1. Espectroscopía Raman

Los grupos funcionales y los cambios estructurales (enlaces, cristales) se identifican a través de la espectroscopía de Raman. Se utiliza un equipo microRaman Renishaw Invia con un láser de 532 nm (verde) y un microscopio óptico integrado.

Para utilizar el láser de 532 nm hay que asegurarse que el ventilador se encuentre encendido. Posteriormente se enciende la computadora y se abre el software. Luego se fija la potencia del láser, que depende de la muestra y se enfoca un área de la muestra a la que se le va a incidir el láser. El equipo recibe la dispersión inelástica de fotones gracias a lo cual permite identificar grupos funcionales específicos ([Cornell University 2016](#)).

4.2.2. Espectroscopía UV-vis por Reflectancia Difusa

Esta técnica se utiliza para obtener información relativa al entorno de las especies presentes en el material, números de oxidación, coordinación y estructura electrónica. Los datos obtenidos mediante la obtención del espectro de absorción por medio de espectroscopía de reflectancia difusa (Teoría de Kubelka Munk) se analizaron con la relación matemática de la ecuación de Tauc ([Sangiorgi, y otros 2017](#)) para determinar la energía de brecha en un espectrofotómetro Ultravioleta-Visible (UV-Vis) Agilent Cary 5E (Varian).

4.3. Propiedades ópticas

Como se menciona anteriormente, se busca presentar una metodología para la determinación independiente de las propiedades ópticas (β^* , γ y g) mientras se reducen las simplificaciones, la correlación cruzada y los recursos computacionales necesarios. Para ello se presenta el razonamiento detrás de la propuesta.

El diseño del sistema experimental considera que el coeficiente de extinción puede ser estimado usando los principios detrás de los experimentos espectroscópicos, un principio que surge del hecho de que un coeficiente de extinción dado puede ser relacionado a la radiación dispersada hacia afuera desde un haz de luz colimado. Por lo tanto, el uso de un colimador que filtre adecuadamente la radiación frontal (que depende del albedo y la función fase) permite que el coeficiente de extinción se estime de forma independiente lo que, a su vez, tiene la base para la determinación independiente tanto del albedo como de la función fase.

Cabe recordar, que el albedo es una cantidad que define la razón de eventos de dispersión al número de interacciones tipo fotón-partícula. Como tal, no otorga información relevante acerca de la dirección en la que la energía se dispersa. En este sentido, la función fase es lo opuesto. Con esto en mente, para la obtención del albedo, el sistema experimental debe de permitir la cuantificación de la cantidad total de energía dispersada. Una medida que filtre la posición en la que la energía dispersada escapa del sistema y que, por ende, se espera que sea sensible al albedo e insensible a la función fase. Por otro lado, para la determinación de la función fase, lo que se debe capturar es justo la posición de la radiación dispersada saliente.

Una esfera integradora situada adecuadamente puede estimar la energía dispersada; sin embargo, si el prototipo que se presenta aquí arrojará algo de información respecto a la función fase, el dispositivo debería permitir, también, obtener la energía dispersada en diferentes posiciones (una capacidad que la esfera integradora no tiene). Finalmente, dado que el coeficiente de extinción, el albedo y la función fase son afectados por el tamaño de los aglomerados [2], uno debe de ser capaz de obtener estos parámetros a partir de mediciones independientes tomadas durante el mismo experimento, es decir, bajo las mismas condiciones de operación. Debido a esto, el sistema experimental debe permitir la minimización de la aglomeración.

A partir de lo anterior, un sistema experimental como el presentado en la Figura 2 es diseñado para determinar propiedades ópticas. El sistema consiste en un reactor tubular de Pyrex de 10 cm de longitud y un diámetro de 1.8 cm. Está equipado con un LED de 1 W y un espectroradiómetro StellarNet que se puede colocar en diversas posiciones. Este arreglo permite obtener observaciones de la radiación transmitida y dispersada. Es importante mencionar que se usan colimadores, al principio (#2 en Fig. 2) para corregir la emisión difusa del LED (#1 en Fig. 2) y al final (#4 en Fig. 2) para filtrar la luz dispersada frontalmente y medir únicamente la transmisión (#5 en Fig. 2).

El sistema experimental se compone de un reactor cilíndrico de vidrio, un LED de luz blanca con un disipador de calor, un recipiente externo, una bomba peristáltica y un sensor StellarNet.

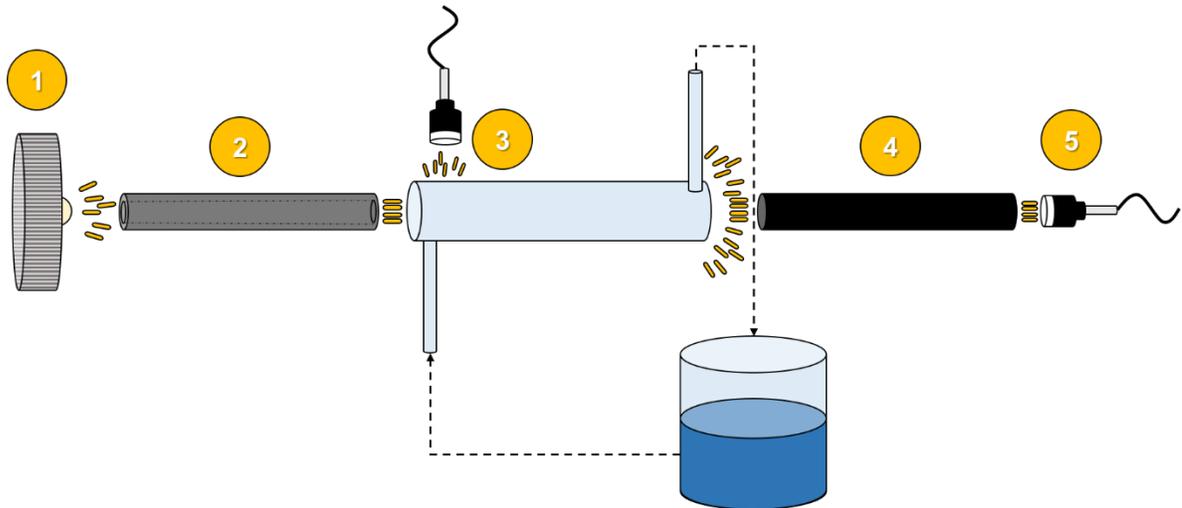


Figura 2. Boceto del sistema experimental para la determinación de propiedades ópticas 1) LED con emisión difusa, 2) colimador entrada, 3) dispersión lateral, 4) colimador salida, 5) transmisión.

El sistema experimental es alimentado continuamente desde un reservorio externo con 300 mL de agua destilada y es cargado con 10, 20, 30 y 40 ppm de TiO₂ Degussa P25 y GO como catalizadores. Aquí, la titania funge como material de referencia mientras que el interés principal radica en el GO. Los puertos de entrada se encuentran conectados tangencialmente al reactor para asegurar un flujo en espiral que mantenga al catalizador en suspensión. La dispersión lateral es monitoreada usando el espectroradiómetro StellarNet y tomando mediciones en 8 posiciones diferentes (0.00, 1.25, 2.50, 3.75, 5.00, 6.25, 7.50 y 8.75 cm) a lo largo de la cara lateral del fotoreactor. Vale la pena mencionar que se obtienen condiciones axisimétricas (Anexo B) y que el efecto de la luz del ambiente es minimizado al trabajar en un cuarto oscuro.

En dicho sistema, se realizan mediciones experimentales que permiten, acopladas a un programa computacional, determinar las propiedades ópticas de un fotocatalizador. Por esta razón, cabe considerar los fenómenos que representa la ecuación de transferencia de radiación Ec. (1) (RTE por sus siglas en inglés):

$$\frac{dI_{\lambda}(s, \Omega)}{ds} = -(K_{\lambda} + \sigma_{\lambda})I_{\lambda}(s, \Omega) + j_{\lambda}^e(s) + \frac{1}{4\pi} \sigma_{\lambda} \int_0^{4\pi} p(\Omega' \rightarrow \Omega) I_{\lambda}(s, \Omega) d\Omega' \quad \dots (1)$$

En la RTE se describen fenómenos de absorción (color verde), dispersión (color rojo y color azul) y emisión (color morado); sin embargo, el término de emisión se desprecia debido a que la contribución de dicho fenómeno es despreciable a bajas temperaturas (por debajo de 200 °C) (Cabrera, Alfano y Cassano 1994) y la mayoría de los procesos foto-catalíticos, ocurren por debajo de 40 °C (Pasquali y Santarelli 1996). La ecuación que consideramos, por lo tanto, es la Ec. 2 que al dividirse por β_{λ} nos da la Ec. 3 de la Sección 2.3 (Radiación).

La cantidad de luz que entra al reactor es conocida al igual que la cantidad que sale del reactor por el centro, con y sin colimador (#4 en Fig. 2). Al usar un colimador entre el LED y el reactor, aseguramos que un haz de luz colimado entre al sistema y, por lo tanto, que toda la luz medida en la cara lateral del fotoreactor (#3 en Fig. 2) es únicamente debida a la dispersión causada por el catalizador evitando así, la correlación entre la dispersión y la emisión. Un segundo colimador es usado posterior al reactor para filtrar la luz proveniente exclusivamente de la transmisión, de la luz dispersada frontalmente. Estas dos posibles configuraciones permiten evaluar de manera independiente los parámetros ópticos.

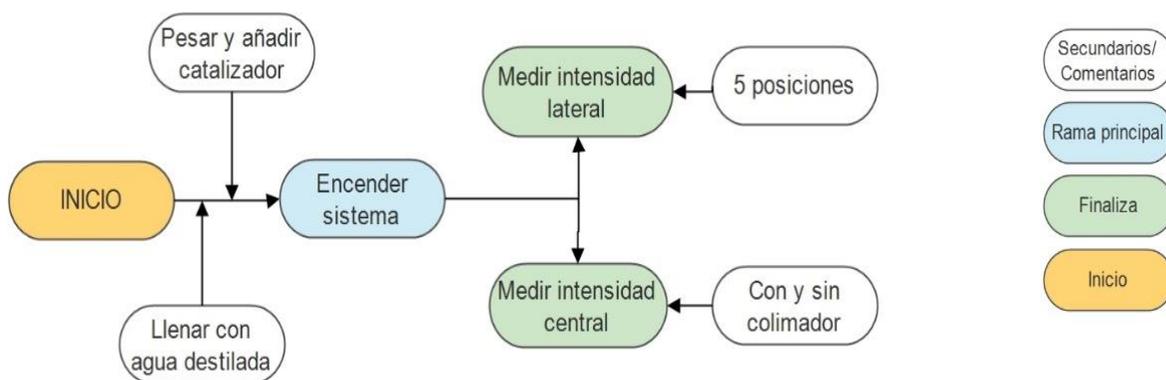


Figura 3. Diagrama de flujo de los experimentos para determinación de propiedades ópticas

En la Figura 3 se muestra un diagrama general del procedimiento experimental a seguir para la determinación de propiedades ópticas. Como primer paso, el sistema es llenado con agua destilada, se pesa y se añade al recipiente externo, la cantidad adecuada de catalizador dependiendo la profundidad óptica en la que se trabaje. Una vez hecho esto, se enciende la agitación del recipiente externo, la bomba de recirculación y el LED. Una vez realizado esto y comprobando que no existan fallas técnicas, se procede a realizar mediciones con el sensor StellarNet, en la cara lateral en 8 posiciones equidistantes y en la tapa posterior, en esta ocasión realizando la medición bajo dos condiciones diferentes: con y sin colimador.

Con esta configuración, las propiedades ópticas a determinar son el albedo, el coeficiente de extinción y g , parámetro de forma de la ecuación de H-G. Para poder determinar estos parámetros es necesario entender su significado físico. El coeficiente de extinción (β) describe la caída de la intensidad de luz a lo largo de la distancia (l) sobre el camino de viaje luminoso. Es definido como la suma de los coeficientes de absorción (κ) y dispersión (σ), aunque generalmente es estimado a partir de la ley de Beer-Lambert a través de mediciones experimentales obtenidas de un sistema como el mostrado en la Fig. 2. Como tal, la atenuación es debida a los fenómenos de absorción y dispersión de la luz por el catalizador. En este sentido, la minimización de la dispersión entrante y

evitar la medición de la dispersión saliente llevaría a los valores más precisos [2]. Así, el primer término del lado derecho de la Ec. 3 describe la pérdida de intensidad a través del camino de la luz.

Por otra parte, el albedo, γ , es definido como la fracción de energía radiativa dispersada de la cantidad total que interactúa como se muestra en la Ec. 11. Como se menciona anteriormente y entendiendo esto, la energía total dispersada del reactor es sensible al valor de γ . Sin embargo, a pesar de que la medición de la radiación dispersada a través de la pared frontal y lateral del reactor es posible, la radiación dispersada hacia atrás es difícil de evaluar ya que puede perturbar el haz de radiación que entra al reactor.

$$\gamma = \frac{\sigma}{\beta} = \frac{\sigma}{\sigma + \kappa} \quad \dots (11)$$

Para valores suficientemente bajos de la profundidad óptica (τ) la intensidad luminosa debe permanecer prácticamente constante a lo largo del camino de propagación, en este sentido, la radiación dispersada hacia las paredes laterales y frontal tiene más peso que la radiación dispersada hacia atrás y, por lo tanto, la energía total dispersada (E_D) puede aproximarse como:

$$E_D \approx E_D^F + E_D^S \quad \dots (12)$$

donde E_D^F y E_D^S son la energía dispersada que sale del reactor por el frente y por las paredes laterales, respectivamente. Se asume que, para concentraciones suficientemente bajas, una única interacción para la mayoría de los fotones es factible; es más, considerando el aspecto cilíndrico del reactor, una vez que la trayectoria del fotón se desvíe de la línea central del cilindro, un segundo evento de dispersión es incluso menos probable. Con esta suposición, se asume que:

$$\gamma = \frac{\sigma}{\sigma + \kappa} \sim \frac{E_D}{E_D + E_A} \quad \dots (13)$$

Es importante mencionar que E_A , la energía absorbida, no es una medición directa, sino un parámetro calculado a partir de un balance macroscópico de radiación sobre el reactor tubular (Ec. 14).

$$E_A = E_{in} - E_{out} \quad \dots (14)$$

Donde E_{in} es la energía entrante y E_{out} es la energía saliente, la cual es definida como la suma de la energía dispersada (Ec. 12), E_D , y la energía transmitida, E_T :

$$E_{out} = E_T + E_D^F + E_D^S \quad \dots (15)$$

En este sentido, la Ec. 13 se convierte en una función, únicamente, de observaciones medibles como se muestra en la Ec. 16:

$$\gamma = \frac{\sigma}{\sigma + \kappa} \sim \frac{E_D}{E_{in} - E_T} \quad \dots (16)$$

Considerando que E_{in} y E_T son las energías entrante y transmitida, respectivamente, la diferencia de ambas ($E_{in} - E_T$) es la cantidad de radiación que interactuó con una partícula de fotocatalizador.

Sin embargo, dado que la Ec. 12 no es siempre válida, una nueva variable, φ , es definida en la siguiente expresión:

$$\varphi = \frac{E_D^F + E_D^S}{E_{in} - E_T} \quad \dots (17)$$

Cuando la dispersión totalmente hacia atrás es despreciable, debe de existir una relación lineal entre el γ y φ . Sin embargo, este no es necesariamente el caso para valores más elevados de τ .

Para obtener las energías de las que está compuesta la Ec. 17, las mediciones representadas en la Fig. 2 deben de ser integradas numéricamente respecto a su área. La Fig. 4 muestra como la Superficie 1 corresponde a la medición tanto de la luz entrante como de la luz transmitida, ya que es el área interna del colimador por donde la luz entra al reactor. Es importante notar que la Superficie 1 sigue siendo válida para las mediciones de transmisión ya que, la radiación entrante es colimada y, por lo tanto, la radiación transmitida debería salir únicamente a través de la misma área, siguiendo un camino recto. Cualquier otra luz que salga del reactor por la superficie posterior, que no corresponda a un camino recto, es considerada como dispersión frontal. Esta dispersión es medida en el sistema mostrado en la Fig. 2 pero removiendo el segundo colimador (No. 4 en Fig. 2) y manteniendo el sensor a una distancia igual a la del colimador, además de restarle la energía transmitida. En este caso, la superficie correspondiente es toda la cara posterior del reactor, que es la Superficie 3 en la Fig. 4. Finalmente, la superficie relacionada a las mediciones de dispersión lateral es un anillo (Superficie 2) con el ancho del sensor y un largo del tamaño de la circunferencia del reactor. Esto surge de observaciones en las que se nota que la luz es dispersada de igual forma angularmente.

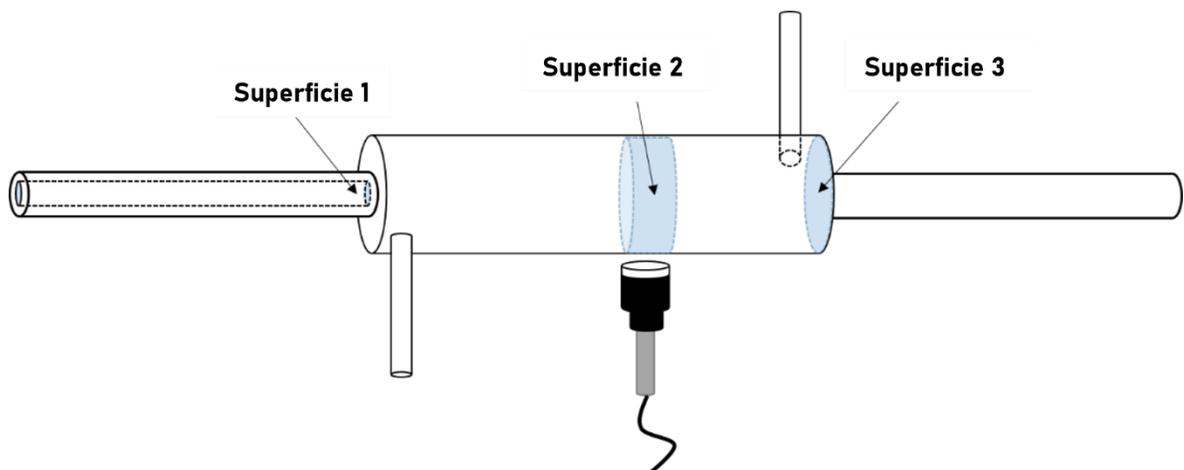


Figura 4. Superficies experimentales necesarias para los balances de energía.

Para la solución computacional de la Ec. 1, se pueden utilizar diversos modelos (DOM, PN, MC); sin embargo, debido a la alta dimensionalidad de la RTE, se utiliza Monte Carlo. Cabe mencionar que la función fase ($p(\Omega' \rightarrow \Omega)$) describe cómo se dispersa la luz, en cierto modo describe la forma de la dispersión en la Ec. 1. Para describir la función fase, algunos modelos tal como Henyey-Greenstein (HG) son usados. HG (Ec. 6) considera rangos o bandas de longitudes de onda e incluye un factor asimétrico (g) que hace posible describir las probabilidades de dispersión, desde un pico fino hacia atrás cuando vale -1, hasta un pico fino hacia delante cuando vale 1, pasando por la descripción isotrópica cuando vale 0 [3].

$$p_{HG,\lambda}(\mu_0) = \frac{(1 - g_\lambda^2)}{(1 + g_\lambda^2 - 2g_\lambda\mu_0)^2} \quad \dots (6)$$

Una vez que β^* y el albedo son estimados, el parámetro g de la función fase tipo Henyey-Greenstein es determinado al comparar los datos de dispersión en diferentes posiciones versus simulaciones de un método Quasi-Monte Carlo (Ver sección 4.4 Modelado radiativo) con las propiedades ya obtenidas y dando valores aleatorios a g hasta que el perfil modelado equivalga al experimental.

4.4. Modelado radiativo

La determinación de propiedades ópticas se hace a través de un programa computacional en Matlab que, a través de una rama principal de pasos con fundamento físico, simula la trayectoria de los fotones y su interacción con el sistema experimental. De esta forma, el programa emula la realidad, variando con las propiedades ópticas. Una vez determinado β^* y γ , se realiza una optimización, en la cual los resultados arrojados por el programa se comparan con los resultados experimentales y se cambia el factor asimétrico g para proveer de una mejor representación de la realidad. Así, cuando la diferencia es despreciable, se han determinado las propiedades ópticas. El algoritmo general del procedimiento numérico se presenta en el siguiente diagrama de flujo (Figura 5):

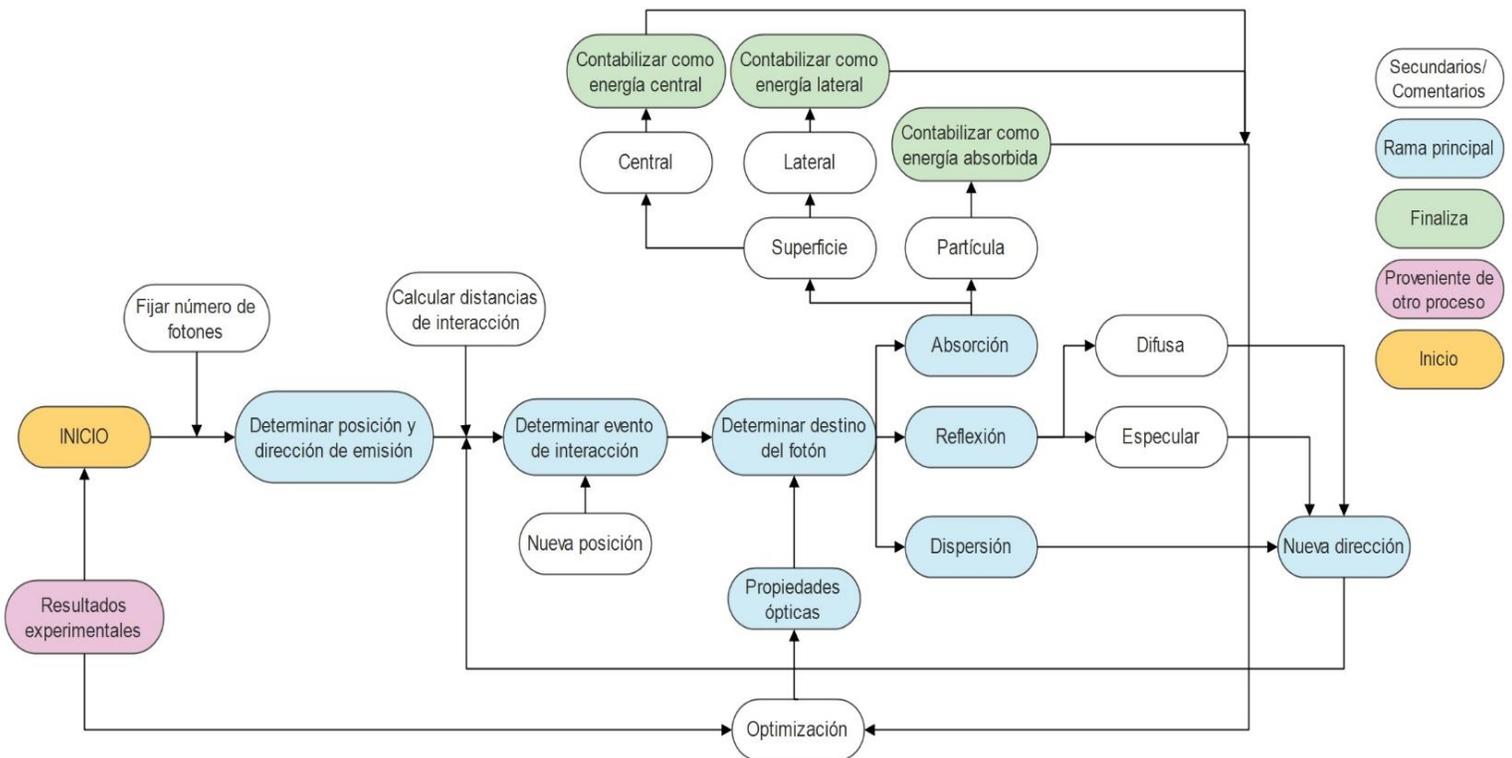


Figura 5. Diagrama de flujo del algoritmo general para la determinación de propiedades ópticas.

La ecuación de transferencia de radiación para medios heterogéneos es resuelta al aplicar un método Quasi-Monte Carlo que toma en cuenta la emisión del fotón, su interacción con las superficies y con el catalizador, la dispersión, absorción y/o salida del sistema como se muestra en la Fig. 5. El método sigue 10^6 caminantes o paquetes de fotones y determina su destino al seguir sus interacciones; sin embargo, la probabilidad de dichas interacciones es dada por una serie de parámetros. Para tomar en cuenta el efecto del colimador al final, se define su longitud en 10 cm y su radio en 0.225 cm. Este radio es válido para el colimador del principio, justo después del LED. Sin embargo, para este colimador, su longitud no es necesaria ya que en este caso solo ayuda a decidir la posición de emisión de los fotones. Se supone que el 95% de la luz es colimada debido a la configuración del sistema experimental, mientras el 5% restante es considerado como emisión difusa. Esta suposición fija la dirección inicial del 95% de los fotones hacia la cara final del reactor en un camino recto. Por otra parte, la probabilidad de reflexión se fija como 52% para las paredes del reactor.

La probabilidad de absorción de un fotón por parte de una partícula de catalizador se determina a partir de la implementación de un método de reducción de varianza dónde un modelo de absorción implícita es usado. Este modelo asume que incluso aunque un fotón no sea absorbido, su energía disminuye después de cada interacción. Esto ayuda a reducir el tiempo de cómputo. Además, para evitar el uso de recursos computacionales para seguir fotones sin energía, se

implementa una “Ruleta Rusa”. Esto significa que, después de que un peso o fracción dada de la energía inicial es perdida, se hace una decisión sobre mantener el rastreo o terminar el andar de un caminante aleatorio. La fracción fijada es del 20% y cada vez que un fotón encuentra a una partícula, un porcentaje de su energía es absorbido. La energía remanente es corregida al multiplicarla por el albedo y si es menor que el 20% de la energía original dada al fotón, la “Ruleta Rusa” se activa y aleatoriamente genera un número que se compara con el peso (probabilidad) previamente fijado del 20%. Si el número aleatorio es mayor al 20%, la energía remanente es absorbida mientras que, si es menor, el fotón restaura su energía inicial y se continúa su seguimiento.

4.5. Cinética

El sistema mostrado en la Figura 2, además de ser adecuado para la determinación de propiedades ópticas, es una posible configuración para evaluar la reacción, en este se recolectan muestras que permiten determinar la conversión, así como los productos obtenidos. Sin embargo, debido a la limitación radiativa, las concentraciones de catalizador a utilizar son mínimas (30 - 40 ppm para TiO_2) por lo que bajo la configuración de la Figura 2 se puede trabajar a tiempos largos o con deficiencia en el aprovechamiento radiativo. Por esta razón, se propone como alternativa la configuración de la Figura 6 presentada a continuación.

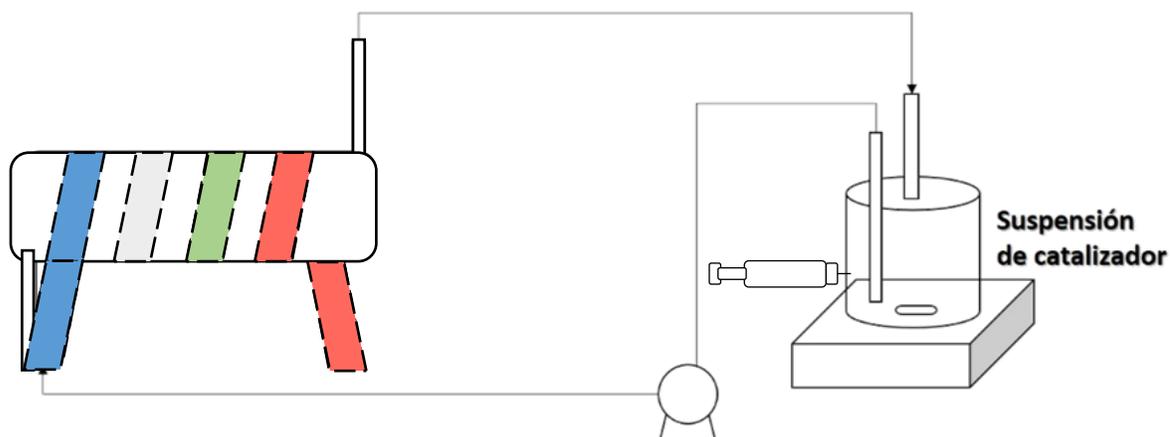


Figura 6. Configuración del sistema experimental para evaluación de la reacción.

En dicha configuración, el reactor se envuelve con una chaqueta de LEDs lo que permite reducir la profundidad óptica a tan solo dos centímetros lo que, además, podría permitir condiciones cercanas a la isoactinidad. Una ventaja adicional de esta configuración es la posibilidad de evaluar el efecto de diferentes rangos de longitudes de onda mediante el cambio del color emitido por los LEDs. Así mismo, es posible modificar la intensidad permitiendo evaluar su efecto. Cabe mencionar que esta configuración no es adecuada para la determinación de propiedades ópticas.

En la Figura 7 se muestra un diagrama general del procedimiento experimental a seguir para la evaluación de la reacción. Como primer paso, el sistema es llenado con agua destilada, se pesa y se añade al recipiente externo, la cantidad adecuada de catalizador dependiendo la profundidad óptica en la que se trabaje. Posteriormente, se satura el sistema con CO_2 , tomando en cuenta que además

del agua, se tiene al catalizador. Por esta razón y para asegurar la disponibilidad del gas al momento de la reacción en el catalizador, el sistema se enciende, la agitación del recipiente externo y la bomba de recirculación. Por el momento, no se enciende el LED.

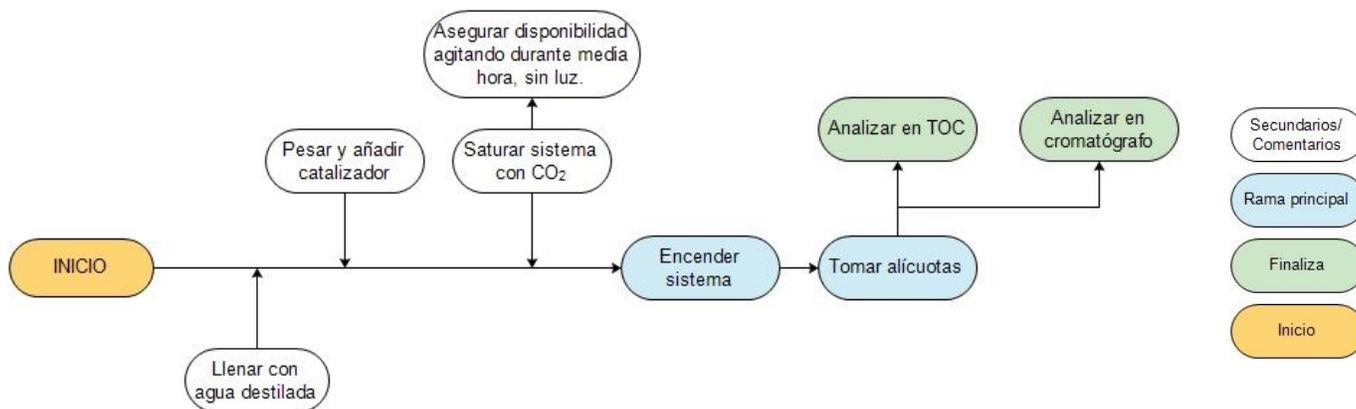


Figura 7. Diagrama de flujo de los experimentos para la evaluación de la reacción.

Una vez realizado esto y comprobando que no existan fallas técnicas, se enciende el LED y se procede a tomar muestras de un volumen de 10 μL , cada 10 minutos durante la primera hora y cada 30 minutos por las siguientes 7 horas.

Finalmente, la muestra es centrifugada y filtrada para ser analizada en el equipo elegido, ya sea TOC o el cromatógrafo de gases. El equipo TOC marca TELEDYNE TEKMAR modelo TOC Torch es utilizado para determinar la cantidad de CO_2 que se disuelve en el agua con la metodología de determinación de carbono inorgánico (CI). Mientras tanto, el cromatógrafo de gases marca Agilent modelo 6890N es utilizado para cuantificar la tasa de reacción e identificar los productos obtenidos con el uso de una columna HP-PLOT Q.

Para la configuración de los experimentos a realizar con el objetivo de entender las relaciones entre parámetros y condiciones de operación, además de maximizar la conversión y la selectividad de la reacción se determinan ciertos parámetros y condiciones de antemano:

- Flujo: 70 mL/min
- Concentración de CO_2 : saturación a T y P ambiente
- Tipo de alimentación de CO_2 : fijo
- Tamaño de partícula: fijo

Utilizando un diseño de experimentos tipo Compuesto Reducido de Draper-y-Lin con 2 puntos centrales por bloque y con el objetivo de maximizar conversión y selectividad y considerando 3 factores experimentales (Concentración de catalizador, intensidad del LED y color del LED) se obtiene un set de 15 experimentos lo que nos permite encontrar la zona paramétrica con mejores resultados.

Los valores de los parámetros a manipular son codificados, siendo -1 el valor más bajo y 1 el más alto. La concentración de catalizador de 0 a 40 ppm, la Intensidad del LED tiene 5 posibles estados y el color se puede manipular en diferentes rangos de longitud de onda.

Cabe mencionar que las especies a medir en el cromatógrafo de gases son ácido fórmico, formaldehído, monóxido de carbono, metano y metanol principalmente, aunque también es posible encontrar etanol. Estas especies se seleccionan a partir de la propuesta de mecanismo de reacción que se presenta a continuación.

4.5.1. Mecanismo de reacción

Existen dos propuestas de mecanismo de reacción generales, un proceso de reducción de CO_2 con un electrón donde se forma el radical $\text{CO}_2^{\bullet-}$ (Anpo, y otros 1995) y una foto-reducción con dos electrones y dos protones, también llamada reacción multi-electrón o multi-electrón asistida por protones (Inoue, y otros 1979).

El mecanismo mono-electrón propone la activación de la molécula de CO_2 adsorbida mediante un solo electrón, formando el radical $\text{CO}_2^{\bullet-}$ anclado a la superficie que posteriormente es selectivamente reducido a CO , CH_3OH o CH_4 . Sin embargo, este proceso es termodinámicamente desfavorable debido a su potencial de reducción altamente negativo (-1.9 eV vs. NHE) y al bajo potencial de la banda de conducción (CB) de los semiconductores, como se puede observar en la Figura 1 (cuadros azules = CB). Debido a esto, se suele considerar al proceso multi-electrón como el mecanismo por el cual se reduce el CO_2 ya que el mecanismo de reacción resulta más favorable (Figura 8).

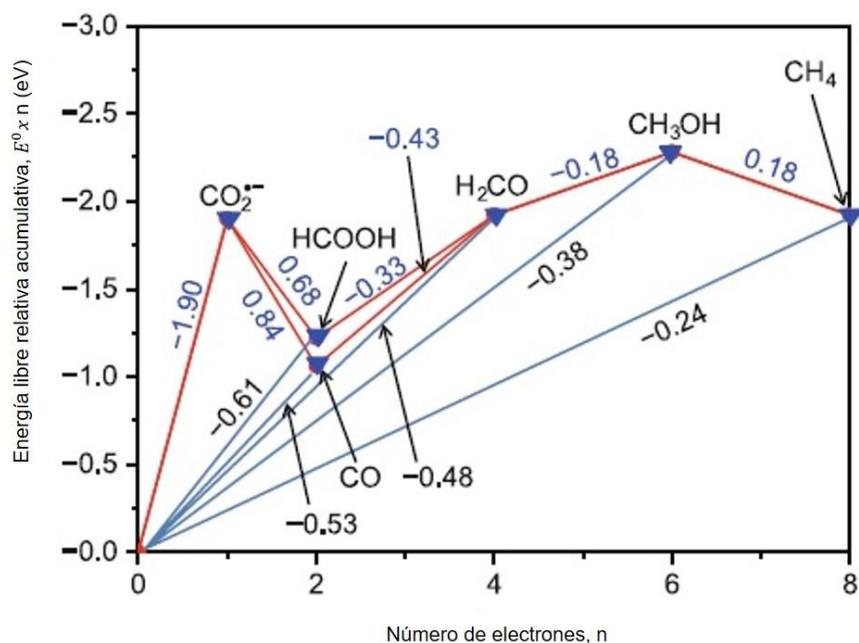


Figura 8. Diagrama de Latimer-Frost para la reducción multi-electrón, multi-protón de CO_2 en solución acuosa a pH 7. (Yiaguó, y otros 2014)

Se puede considerar que bajo la disponibilidad de electrones y protones en la superficie catalítica (sin limitantes cinéticas) y con tasas de generación y reacción de intermediarios rápidas, el proceso mono-electrón es análogo al multi-electrón. Al adsorberse la molécula de dióxido de carbono, ésta se deforma, reduciendo así, la energía requerida para generar el radical $CO_2^{\bullet-}$ (Chang, Wang y Gong 2016). Además, dependiendo la forma de adsorción (Figura 9), la reacción puede seguir diferentes rutas y resultar en diversos productos.

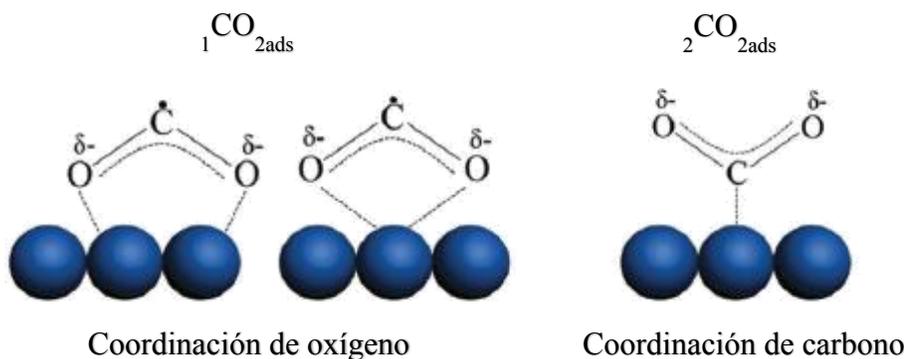


Figura 9. Posibles estructuras de adsorción del CO_2 en fotocatalizadores (Chang, Wang y Gong 2016).

A partir de esta información se puede proponer el mecanismo presentado en la Figura 10 donde todos los electrones involucrados en las reacciones provienen de la incidencia de fotones sobre el fotocatalizador.

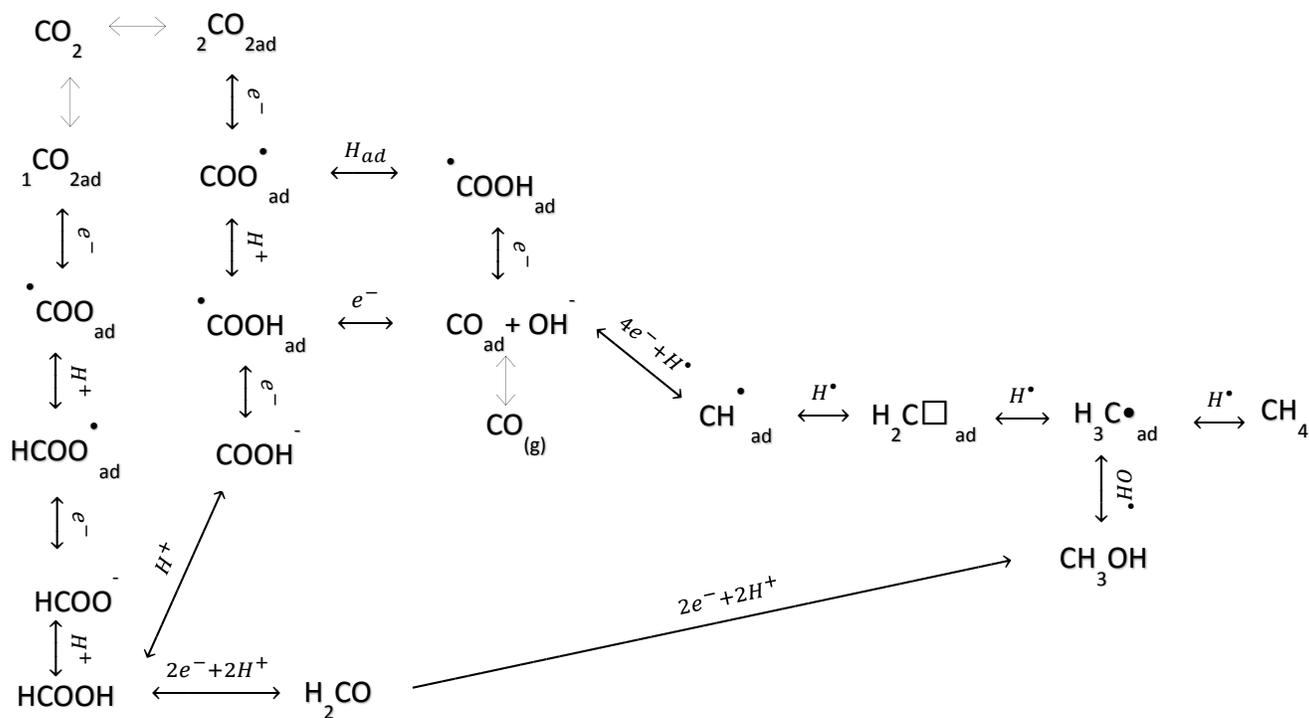


Figura 10. Propuesta de mecanismo de reacción.

4.5.2. Modelo cinético

4.5.2.1. Metanol

El mecanismo de reacción presentado en la Figura 10 parte de la suposición de una serie de pasos generales que describen las etapas de la reacción.

- Excitación
- Adsorción
- Recombinación
- Entrampamiento
- Ataque

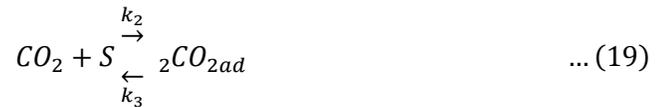
Estos pasos se desarrollan a continuación suponiendo que se cuenta únicamente con la especie adsorbida $2CO_2$ que existe cuando los sitios activos son básicos:

1.- Excitación



2.- Adsorción

Dióxido de carbono adsorbido en sitio básico del óxido de grafeno a través de la coordinación del carbono.

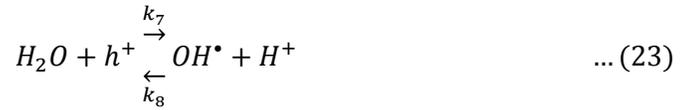


3.- Recombinación

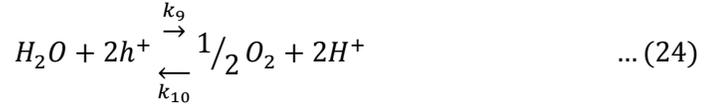


4.- Entrampamiento

Reacción de agua con un hueco.



Producción de oxígeno a partir de la interacción de agua con dos huecos.

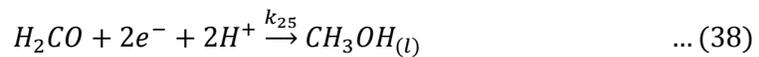
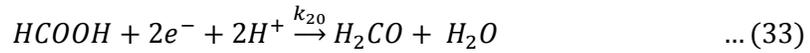
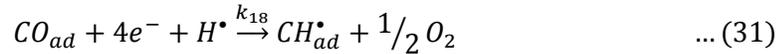
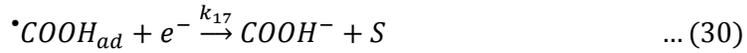
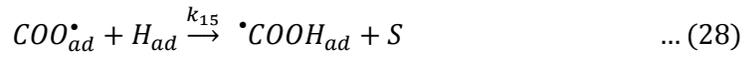
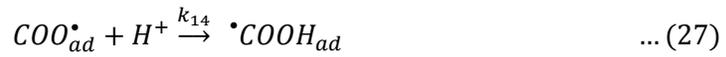


Producción de radical hidrógeno.



5.- Ataque

Las especies H^+ , H^\bullet , OH^\bullet , H_{ad} y e^- atacan al dióxido de carbono o sus intermediarios en la reducción fotocatalítica del mismo. También pueden reaccionar entre sí.



En (Alfano, Cabrera y Cassano 1997) se toman ciertas suposiciones para poder desarrollar la expresión cinética:

- El entrapamiento de un hueco por parte del compuesto orgánico no es significativo.
- Siempre que se involucre un proceso de adsorción en el esquema reaccionante, se considera en equilibrio.
- La aproximación de estado estacionario (E.E.) se puede tomar en reacciones de intermediarios inestables.
- La superficie catalítica (propiedades ópticas, área superficial específica y número de sitios activos) permanece sin cambios durante la reacción.
- Una tasa de generación de electrones y electrones-hueco puede ser definida con precisión.
- La recombinación de los electrones y electrones-hueco se da principalmente en el seno de la partícula catalítica.
- Como buena aproximación, se puede tomar la concentración de electrones y electrones-hueco como igual.
- La fase líquida no absorbe radiación en el rango visible (400-800 nm) y consecuentemente no hay reacción homogénea paralela.

Con dichas suposiciones y el siguiente tratamiento, se llega a la ecuación cinética de fotoreducción de CO₂ para una partícula bajo la consideración de que sólo se cuentan con sitios básicos.

$$r_{CO_2} = k_{13} {}_2CO_{2ad} e^{-a_s^2} \quad \dots (40)$$

Si se tiene la tasa de adsorción del CO₂:

$$-r_{ad} = -k_2 CO_2 S + k_3 {}_2CO_{2ad} + k_{13} {}_2CO_{2ad} e^{-a_s^2} = 0 \quad \dots (41)$$

Dónde

$${}_2CO_{2ad} = \frac{k_2 CO_2 S}{k_3 + k_{13} e^{-a_s^2}} \quad \dots (42)$$

Sustituyendo (42) en (40)

$$-r_{CO_2} = k_{13} \left[\frac{k_2 CO_2 S}{k_3 + k_{13} e^{-a_s^2}} \right] e^{-a_s^2} \quad \dots (43)$$

Definiendo

$$K_{13} = \frac{k_{13}}{k_3} \quad \dots (44)$$

Sustituyendo (44) en (43)

$$-r_{CO_2} = K_{13} \left[\frac{k_2 CO_2 S}{1 + K_{13} e^{-a_s^2}} \right] e^{-a_s^2} \quad \dots (45)$$

Generación de h⁺

$$r_{h^+} = k_1 I a_c - k_6 [h^+]^2 v_p - k_7 [H_2O] [h^+] a_s - k_9 [H_2O]^{1/2} [h^+] a_s \quad \dots (46)$$

Donde la concentración de agua en la superficie del catalizador es constante

$$k_7 [H_2O] = K_7; k_9 [H_2O]^{1/2} = K_9; K_7 + K_9 = k_0 \quad \dots (47)$$

Sustituyendo (47) en (46)

$$r_{h^+} = k_1 I a_c - k_6 [h^+]^2 v_p - k_0 [h^+] a_s \quad \dots (48)$$

Resolviendo (48) para h^+

$$[h^+] = \frac{k_0 a_s \pm \sqrt{k_0^2 a_s^2 - 4k_6 v_p k_1 I a_c}}{2k_6 v_p} \quad \dots (49)$$

Definiendo

$$I a_c = LVREA(v_p) \quad \dots (50)$$

(49) se convierte en

$$[h^+] = \frac{k_0 a_s \pm \sqrt{k_0^2 a_s^2 - 4k_6 v_p^2 k_1 LVREA}}{2k_6 v_p} \quad \dots (51)$$

Reacomodando (51)

$$[h^+] = \frac{k_0 a_s}{2k_6 v_p} \pm \sqrt{\frac{k_0^2 a_s^2}{4k_6^2 v_p^2} - \frac{4k_6 v_p^2 k_1 LVREA}{4k_6^2 v_p^2}} \quad \dots (52)$$

Definiendo

$$\frac{k_0 a_s}{2k_6 v_p} = A; \frac{k_1}{k_6} = B \quad \dots (53)$$

Sustituyendo (53) en (52)

$$[h^+] = A \pm \sqrt{A^2 - B(LVREA)} \quad \dots (54)$$

Sustituyendo (54) en (45)

$$-r_{CO_2} = K_{13} \left[\frac{k_2 CO_2 S}{1 + K_{13} [A \pm \sqrt{A^2 - B(LVREA)}] a_s^2} \right] [A \pm \sqrt{A^2 - B(LVREA)}] a_s^2 \quad \dots (55)$$

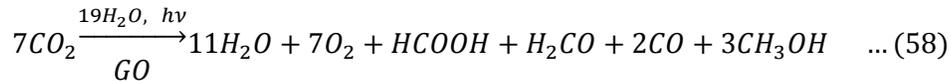
Definiendo

$$A a_s^2 = C; B a_s^4 = D \quad \dots (56)$$

Sustituyendo (56) en (55)

$$-r_{CO_2} = K_{13} \left[\frac{k_2 CO_2 S}{1 + K_{13} [C \pm \sqrt{C^2 - D(LVREA)}]} \right] [C \pm \sqrt{C^2 - D(LVREA)}] \dots (57)$$

De la Ec. 57 es posible determinar las constantes cinéticas al comparar con resultados experimentales. Para esto, es necesario contar con la reacción global (Ec. 58) que se obtiene a partir de un análisis de los pasos elementales de reacción (Anexo C) y el modelo del reactor en función de las variables observables (Ecs. 59, 60, 61, 62 y 63).



$$-\frac{dC_{CO_2}}{dt} = 7r_{CO_2} \dots (59)$$

$$\frac{dC_{HCOOH}}{dt} = r_{CO_2} \dots (60)$$

$$\frac{dC_{H_2CO}}{dt} = r_{CO_2} \dots (61)$$

$$\frac{dC_{CO}}{dt} = 2r_{CO_2} \dots (62)$$

$$\frac{dC_{CH_3OH}}{dt} = 3r_{CO_2} \dots (63)$$

4.5.2.2. Radicales hidroxilo

La elucidación de la concentración de radicales hidroxilo (OH^{*}) se vuelve de importancia de toda forma que juegan un rol importante en la producción de metanol, pues esta especie (OH^{*}) es necesaria en el último paso de reacción. De forma similar, en reacciones de degradación esta especie es considerada como la responsable del ataque a las moléculas que provoca su degradación. Así, sin importar que tipo de reacción fotocatalítica se aborde, el estudio de los radicales OH^{*} es de interés. Bajo esta línea, una metodología de análisis que permita cuantificar la concentración de esta especie es necesaria.

La producción de radicales OH^{*} es determinada indirectamente a través de una técnica de dosimetría basada en la hidroxilación del anillo aromático del ácido salicílico (SA) por parte del radical hidroxilo. El SA y sus subproductos, ácido 2,5-dihidroxybenzoico (2,5-dHBA) y ácido 2,3-dihidroxybenzoico (2,3 dHBA), son posteriormente cuantificados mediante el uso de cromatografía de líquidos de alta eficiencia (HPLC). Vale la pena mencionar que el catecol es un subproducto adicional que generalmente es ignorado debido a su baja distribución [4]. Las longitudes de onda de detección son 236 nm para SA y 2,5-dHBA y 246 nm para 2,3-dHBA [5]. Un HPLC Hitachi modelo Primaide con una columna para HPLC ACE de 5µm C-18-AR 150x4.6mm es utilizado para la detección de estos compuestos. Se utiliza, así mismo, un efluente de 1.0 mL/min mientras que la fase móvil es

una mezcla de metanol, acetonitrilo y ácido fosfórico (0.1% v/v) a razón 10:8:82 (v/v). Se toman muestras de 30 μL [5].

Para obtener la concentración de OH^\bullet es necesario describir la cinética acoplada a la transferencia de radiación de la hidroxilación del SA, para esto se fijan una serie de suposiciones:

- No existe adsorción de OH^\bullet y por ende no existe ataque del hidroxilo adsorbido con la molécula libre ni con la molécula adsorbida.
- No se considera la generación de H^+ y por lo tanto tampoco su adsorción, su entrapamiento con el e^- , su radicalización, ni la generación de H_2 .
- La producción de oxígeno a partir de agua y huecos no es considerada. Por lo tanto, la generación del radical superóxido no se considera.
- La reacción de SA con OH^\bullet es estequiométrica y puede dar dos productos. Se asume que los experimentos se llevan a cabo en no más de 15 minutos pues después de este tiempo los productos comienzan a mineralizar y la concentración de OH^\bullet ya no es directamente la concentración de las especies producidas [6].
- El entrapamiento del hueco por la molécula orgánica no es significativo y se desprecia.
- Siempre que se involucra un proceso de adsorción, se considera en equilibrio.
- Se toma la aproximación de estado estacionario (E. E.) para reacciones de intermediarios inestables como el hueco.
- La concentración de agua es constante en la superficie del catalizador.
- La superficie catalítica (propiedades ópticas, área superficial específica y número de sitios activos) permanece sin cambios durante la reacción (pseudo-estado estacionario).
- Una tasa de generación de electrones y huecos puede ser definida con precisión (pseudo-estado estacionario).
- La recombinación de los electrones y los huecos se da principalmente en el seno de la partícula catalítica.
- Como buena aproximación, se puede tomar la concentración de electrones y huecos como igual.
- La fase líquida no absorbe radiación en el rango de operación y consecuentemente no hay reacciones homogéneas paralelas a las aquí descritas.
- Productos de reacción no se adsorben
- Reacciones irreversibles.
- Aproximación del campo medio medio (sitios distribuidos homogéneamente)
- Ley de acción de masas cinética

[7]

Con estas suposiciones se deriva la expresión cinética de la siguiente manera:

Excitación



Recombinación



Entrampamiento



Ataque



Adsorción



La tasa de degradación del ácido salicílico (SA):

$$-r_{SA} = k_4[OH^\bullet][SA] + k_5[OH^\bullet][SA] + k_6[OH^\bullet][SA^*]a_s + k_7[OH^\bullet][SA^*]a_s \quad \dots (72)$$

Definiendo la tasa de adsorción:

$$-r_{SA^*} = -k_8[SA][*] + k_9[SA^*] + k_6[OH^\bullet][SA^*]a_s + k_7[OH^\bullet][SA^*]a_s \quad \dots (73)$$

$$[SA^*] = \frac{k_8[SA][*]}{k_9 + k_6[OH^\bullet]a_s + k_7[OH^\bullet]a_s} \quad \dots (74)$$

Sustituyendo (54) en (52):

$$-r_{SA} = k_4[OH^\bullet][SA] + k_5[OH^\bullet][SA] + \frac{k_6[OH^\bullet]k_8[SA][*]a_s}{k_9 + K_6[OH^\bullet]a_s} + \frac{k_7[OH^\bullet]k_8[SA][*]a_s}{k_9 + K_6[OH^\bullet]a_s} \quad \dots (75)$$

Donde:

$$K_6 = k_6 + k_7 \quad \dots (76)$$

La generación de radicales hidroxilo:

$$r_{OH^\bullet} = k_3[H_2O][h^+] - k_4[OH^\bullet][SA] - k_5[OH^\bullet][SA] - k_6[OH^\bullet][SA^*]a_s - k_7[OH^\bullet][SA^*]a_s \quad \dots (77)$$

Sustituyendo (54) y (56) en (57):

$$r_{OH^\bullet} = k_3[H_2O][h^+] - k_4[OH^\bullet][SA] - k_5[OH^\bullet][SA] - \frac{k_6[OH^\bullet]k_8[SA][*]a_s}{k_9 + K_6[OH^\bullet]a_s} - \frac{k_7[OH^\bullet]k_8[SA][*]a_s}{k_9 + K_6[OH^\bullet]a_s} \quad \dots (78)$$

Definiendo:

$$k_4 + k_5 = K_4 \quad K_{6,7} = \frac{k_6 k_8 a_s}{k_9} \quad K_7 = \frac{k_7 k_8 a_s}{k_9} \quad K_{6,7} + K_7 = K_8 \quad K_9 = \frac{K_6 a_s}{k_9} \quad \dots (79)$$

Sustituyendo (59) en (58):

$$r_{OH^\bullet} = k_3[H_2O][h^+] - K_4[OH^\bullet][SA] - \frac{K_8[OH^\bullet][SA][*]a_s}{1 + K_9[OH^\bullet]} \quad \dots (80)$$

La generación de huecos:

$$\frac{dh^+}{dt} = k_1 I a_c - k_2 [h^+]^2 v_p - k_3 [H_2O][h^+] a_s \quad \dots (81)$$

La concentración de agua es constante por lo que se define:

$$k_3 [H_2O] = k_0 \quad \dots (82)$$

(61) se convierte en:

$$\frac{dh^+}{dt} = k_1 I a_c - k_2 [h^+]^2 v_p - k_0 [h^+] a_s \quad \dots (83)$$

Resolviendo para la concentración de huecos:

$$h^+ = \frac{k_0 a_s \pm \sqrt{k_0^2 a_s^2 + 4k_2 v_p k_1 I a_c}}{2k_2 v_p} \quad \dots (84)$$

Simplificando:

$$h^+ = \frac{k_0 a_s}{2k_2 v_p} + \sqrt{\frac{k_0^2 a_s^2}{(2k_2 v_p)^2} + \frac{k_1 I a_c}{k_2 v_p}} \quad \dots (85)$$

Definiendo:

$$\frac{k_0 a_s}{2k_2 v_p} = A \quad \dots (86)$$

Y sabiendo:

$$LVREA(v_p) = I a_c \quad \dots (87)$$

(65) resulta:

$$h^+ = A + \sqrt{A^2 + \frac{k_1 LVREA}{k_2}} \quad \dots (88)$$

Definiendo:

$$\frac{k_1}{k_2} = B \quad \dots (89)$$

$$h^+ = A + \sqrt{A^2 + (B)LVREA} \quad \dots (90)$$

Sustituyendo (70) y (62) en (60):

$$r_{OH^\bullet} = k_0 \left[A + \sqrt{A^2 + (B)LVREA} \right] - K_4[OH^\bullet][SA] - \frac{K_8[OH^\bullet][SA][*]a_s}{1 + K_9[OH^\bullet]} \quad \dots (91)$$

Definiendo:

$$K_8[*]a_s = K_0 \quad \dots (92)$$

Se simplifica (71):

$$r_{OH^\bullet} = k_0 \left[A + \sqrt{A^2 + (B)LVREA} \right] - K_4[OH^\bullet][SA] - \frac{K_0[OH^\bullet][SA]}{1 + K_9[OH^\bullet]} \quad \dots (93)$$

Simplificando:

$$r_{OH^\bullet} = \left[A_0 + \sqrt{A_0^2 + (B_0)LVREA} \right] - K_4[OH^\bullet][SA] - \frac{K_0[OH^\bullet][SA]}{1 + K_9[OH^\bullet]} \quad \dots (94)$$

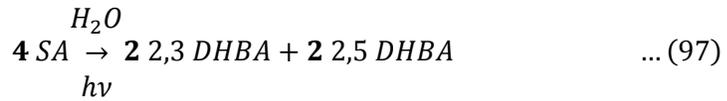
Donde:

$$A_0 = A(k_0) \quad y \quad B_0 = B(k_0) \quad \dots (95)$$

Sustituyendo (79) en (75)

$$-r_{SA} = K_4[OH^\bullet][SA] + K_8 \frac{[OH^\bullet][SA][*]}{1 + K_9[OH^\bullet]} \quad \dots (96)$$

De la Ec. 96 y la 94 es posible determinar las constantes cinéticas al comparar con resultados experimentales. Para esto, es necesario contar con la reacción global (Ec. 97) y el modelo del reactor en función de las variables observables (Ec. 98, 99 y 100).



$$-\frac{dC_{SA}}{dt} = 4r_{SA} \quad \dots (98)$$

$$\frac{dC_{2,3 \text{ DHBA}}}{dt} = 2r_{SA} \quad \dots (99)$$

$$\frac{dC_{2,5 \text{ DHBA}}}{dt} = 2r_{SA} \quad \dots (100)$$

De esta forma, se puede conocer la tasa de producción de radicales hidroxilo para el catalizador estudiado y usar esta información para predecir la tasa de producción de metanol en el presente trabajo o las tasas de degradación en otros trabajos.

Cabe mencionar que es importante que el LVREA se determine con la misma fuente luminosa que se utiliza para la reacción ya que, la luz absorbida depende de la energía de ésta. Si no se absorbe energía, es porque la fuente no sobrepasó la energía de activación (E_A), relacionada con la energía de brecha del semiconductor (SC) y por lo tanto el LVREA será cero. Así, el LVREA es el valor que funge como amortiguador y fuerza motriz de la reacción, cuando no hay absorción de luz, no hay reacción, cuando hay poca absorción, la tasa de reacción es baja y cuando hay mucha absorción, la tasa de reacción es elevada.

Es importante mencionar que la propuesta final de un mecanismo de reacción se basa en una caracterización detallada del catalizador y en una evaluación experimental robusta; sin embargo, las medidas sanitarias globales derivadas de la pandemia por la COVID -19 restringieron en gran medida este enfoque. Por lo tanto, los mecanismos de reacción presentados en este trabajo representan una propuesta basada en términos de la información teórica y de experimentos ya reportados previamente en la literatura. Esto, lleva a que la estimación de parámetros cinéticos, si bien está fundamentada en información anteriormente publicada, se realice por prueba y error. Se evalúa la consistencia de los resultados con los datos conocidos; sin embargo, debido a la falta de una mayor cantidad de datos experimentales, el propósito que cumple este trabajo es el de evaluar la posibilidad de plantear un mecanismo de reacción que incluya la transferencia de radiación y que éste sea capaz de representar observaciones experimentales. En un futuro, bajo otras condiciones laborales, el siguiente paso sería realizar una evaluación experimental robusta y obtener los parámetros cinéticos a través de una regresión que permita ajustar los parámetros a los datos experimentales correspondientes manteniendo significancia estadística y reduciendo la correlación de las constantes. Esto se puede llevar a cabo a través de una regresión ortogonal o por la implementación del método de mínimo cuadrados ordinario.

5 Resultados

Los resultados que se observaron durante el desarrollo de este proyecto incluyen la creación de una metodología confiable y repetible para la determinación de propiedades ópticas de fotocatalizadores. Esto permite la determinación del LVREA dentro del reactor y contribuirá a obtener condiciones isoactínicas para un estudio cinético intrínseco. Por su parte, el estudio cinético permitió entender la reacción de fotoreducción de dióxido de carbono y elucidar los pasos de reacción importantes, estudio que se realizó también para la reacción de degradación de 4-clorofenol (Anexo D). En conjunto, el estudio radiativo y cinético resultan en un modelo sólido que puede ser validado en reactores con diferentes geometrías y escalas, sentando un precedente para el escalamiento de reactores fotocatalíticos.

5.1. Fotocatalizador

Se realiza una caracterización del material sintetizado para comprender su funcionamiento al relacionarlo con sus diversas propiedades. Así, los resultados obtenidos en la determinación de propiedades ópticas y en reacción pueden sustentarse desde un punto de vista del material.

5.1.1. Raman

Para demostrar que el material sintetizado es en realidad óxido de grafeno se realiza un análisis de espectroscopía Raman. En la Figura 11 se muestra el espectro de Raman de una muestra de óxido de grafeno comercial y se compara con una muestra del material sintetizado en este trabajo. En dicho espectro se representa el pico D en aproximadamente 1350 cm^{-1} lo que indica el grado de desorden inducido debido a la funcionalización del grafito. Por otra parte, también se observa el pico G en aproximadamente 1600 cm^{-1} , que representa la vibración de la láctice tipo grafito del material. Este tipo de espectro es común en el óxido de grafeno comercial y nos indica que el material fue sintetizado con éxito (Jiang-Bin, y otros 2018).

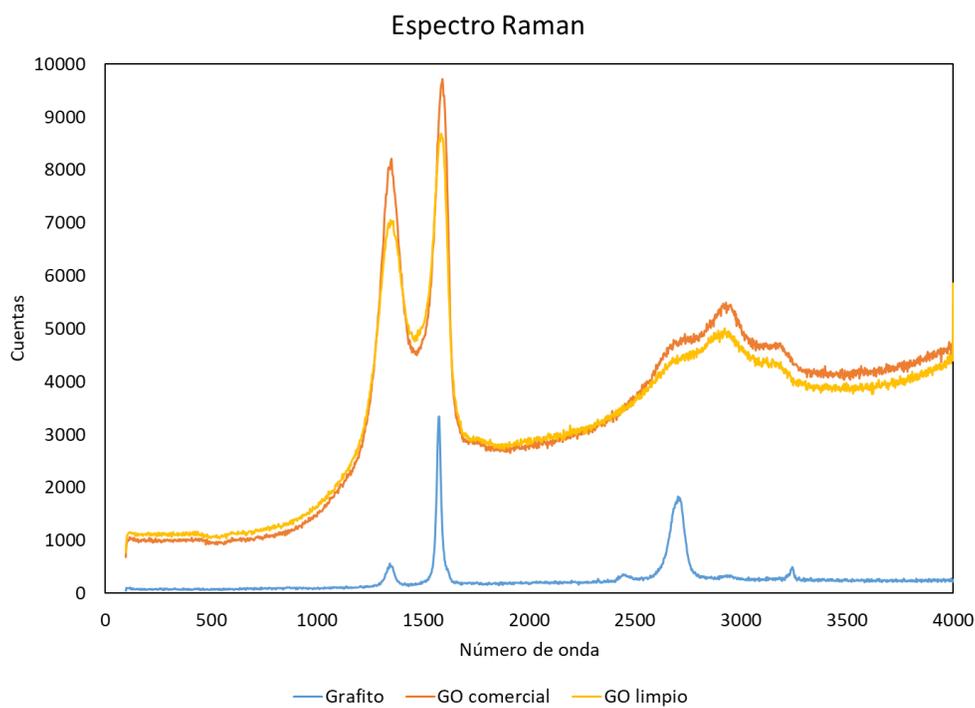


Figura 11. Espectro Raman de GO commercial.

5.1.2. UV-Vis

Se analizó una muestra de GO sintetizado en este trabajo en un espectrofotómetro Ultravioleta-Visible (UV-Vis) Agilent Cary 5E (Varian) para evaluar la energía de brecha del material. Utilizando la función de Kubelka-Munk para realizar una transformación del espectro que nos permite correlacionarlo con la absorbancia de muestras sólidas, se encontró una energía de brecha de 1.85 eV (Figura 12). Esto se traduce en que la energía mínima para excitar el catalizador es correspondiente a una longitud de onda de 747 nm (color rojo) lo que a su vez significa que es posible absorber energía de longitudes de onda menores (mayor energía) dentro del espectro visible.

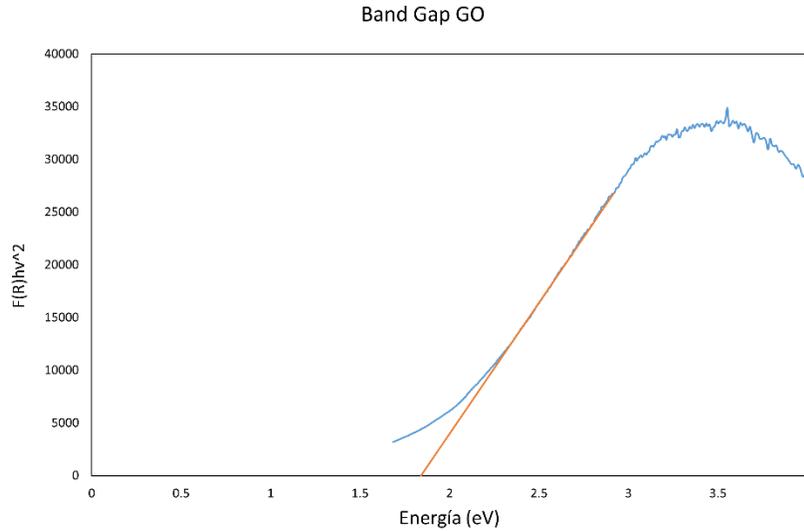


Figura 12. Determinación del band gap del GO.

5.2. Propiedades ópticas

Como se menciona anteriormente, se busca contribuir una metodología que permita una determinación de propiedades ópticas de manera independiente y confiable. Con esto en mente, en esta sección se presenta un análisis de la independencia de los parámetros. Se presenta el coeficiente de extinción específico (β^*) determinado a través de mediciones de extinción. De igual manera, se presenta el albedo, determinado bajo las suposiciones discutidas en la Sección 4.3 Propiedades Ópticas. En este sentido, la proporcionalidad del albedo (γ) con ϕ es evaluado a valores de profundidad óptica (τ) en los que la suposición de intensidad luminosa a lo largo del camino de propagación puede no ser una opción adecuada. Finalmente, g , el factor de asimetría del modelo de función fase de Henyey-Greenstein, es estimado a través de simulaciones de Quasi-Monte Carlo considerando las propiedades ópticas ya determinadas.

5.2.1. Independencia de parámetros

La independencia de parámetros es evaluada a través de simulaciones del método Quasi-Monte Carlo en donde la profundidad óptica, definida como la multiplicación del coeficiente de extinción por la distancia viajada (sobre la cual se hace el balance) y por la concentración de catalizador en el medio, es definida previamente. Para evaluar la independencia, el porcentaje de energía que sale del reactor se define a continuación:

$$\% \text{ Energía} = \frac{E_{out}}{E_{in}} \quad \dots (101)$$

Donde E_{out} es la energía saliente en la cara central, opuesta a la fuente de luz.

En la Fig. 13 se muestran los porcentajes simulados de la energía transmitida (T) a través del segundo colimador para diferentes profundidades ópticas (τ), factores asimétricos (g) y albedos (γ). Es posible notar que la energía real que sale del reactor a través del frente no depende ni de γ ni del parámetro g . Esto indica que τ puede ser estimada incluso si no se cuenta con g y γ . De esta manera,

si se conoce la profundidad óptica y la carga de catalizador, se puede estimar, de manera independiente, β^* a través de la ley de Beer. Esto es cierto, excepto para los casos en los que toda la radiación sea dispersada y, además, sea dispersada principalmente hacia atrás. En este caso extremo, la suposición de dispersión frontal y lateral dominante no es precisa y, por lo tanto, en el set de propiedades ópticas perteneciente a este caso, no se puede asumir independencia de parámetros; sin embargo, para la gran mayoría de las combinaciones de propiedades ópticas se considera una suposición adecuada. En la Figura 13 se clarifica que la suposición se mantiene adecuada cuando se utilizan cargas de catalizador bajas debido a que la dependencia con g y γ disminuye. Como ejemplo, de la Fig. 13, al tomar $\tau=0.5$ y desprestigiar los efectos de estos parámetros, se induce como máximo una incertidumbre máxima del 8% en el valor de β^* (Ramos-Huerta, y otros 2020).

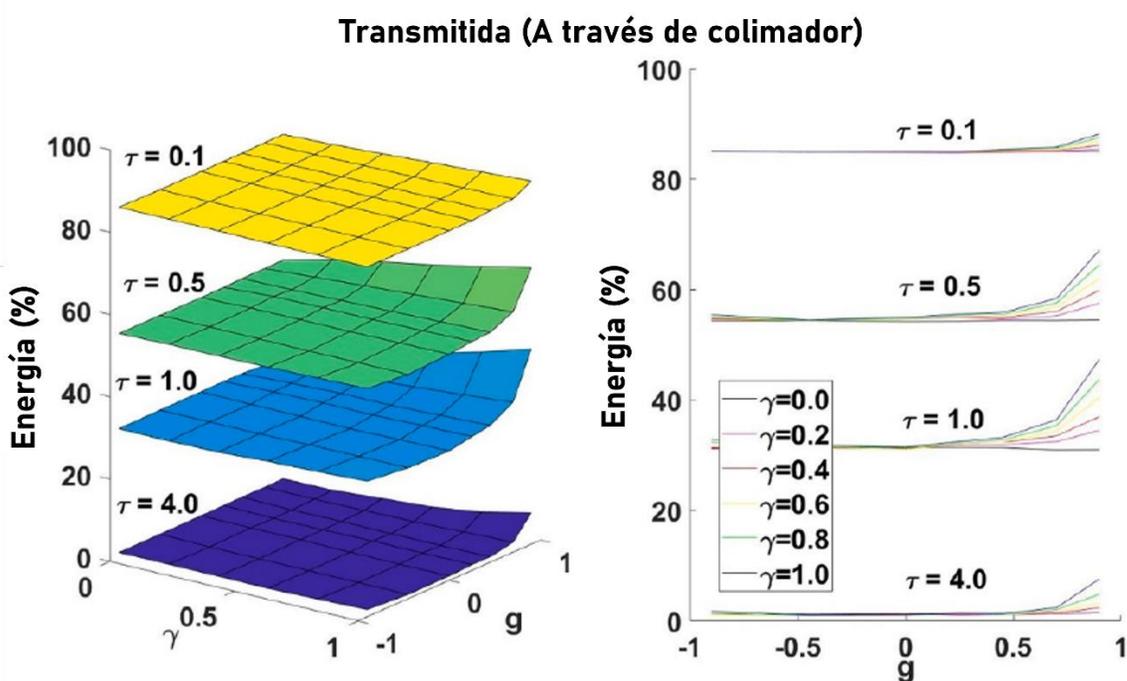


Figura 13. Simulaciones (Quasi-MC) del porcentaje de energía (%) transmitida a través del segundo colimador para $0.1 \leq \tau \leq 4.0$, $-0.8 \leq g \leq 0.8$, $0 \leq \gamma \leq 1$ (Ramos-Huerta, y otros 2020).

Con esto en mente, el primer paso es definir un coeficiente específico de extinción (β^*), es decir, tener una profundidad óptica (τ) definida. Posteriormente, la determinación del albedo se vuelve obligatoria para poder evaluar la cantidad de energía dispersada lateralmente y así, finalmente, poder estimar el parámetro g .

5.2.2. Coeficiente de extinción

El coeficiente de extinción específico (β^*) es obtenido a través de la solución de la ecuación de Lambert-Beer y se reporta aquí para TiO_2 como catalizador de referencia (Fig. 14) y para el GO, nuestro material de interés (Fig. 15), en un rango de 10-40 ppm. Las mediciones experimentales son posibles debido al uso de un colimador que minimiza las lecturas de la dispersión hacia afuera, por el sensor. Como se esperaba, β^* es aproximadamente constante para el TiO_2 , dentro del rango de concentraciones evaluado, ya que no hay cambios significativos reportados en el tamaño de

aglomerado [8]. Es seguro, por lo tanto, decir que el coeficiente específico de la Degussa P25 es $0.78 \text{ ppm}^{-1}\text{m}^{-1} \pm 0.40 \text{ ppm}^{-1}\text{m}^{-1}$ o lo que es lo mismo $7.8 \times 10^3 \text{ cm}^2\text{g}^{-1}$. Sin embargo, este valor puede cambiar cuando se trabaje fuera de este rango de concentración o cuando el pH cambie.

Coeficiente de Extinción Específico de TiO_2

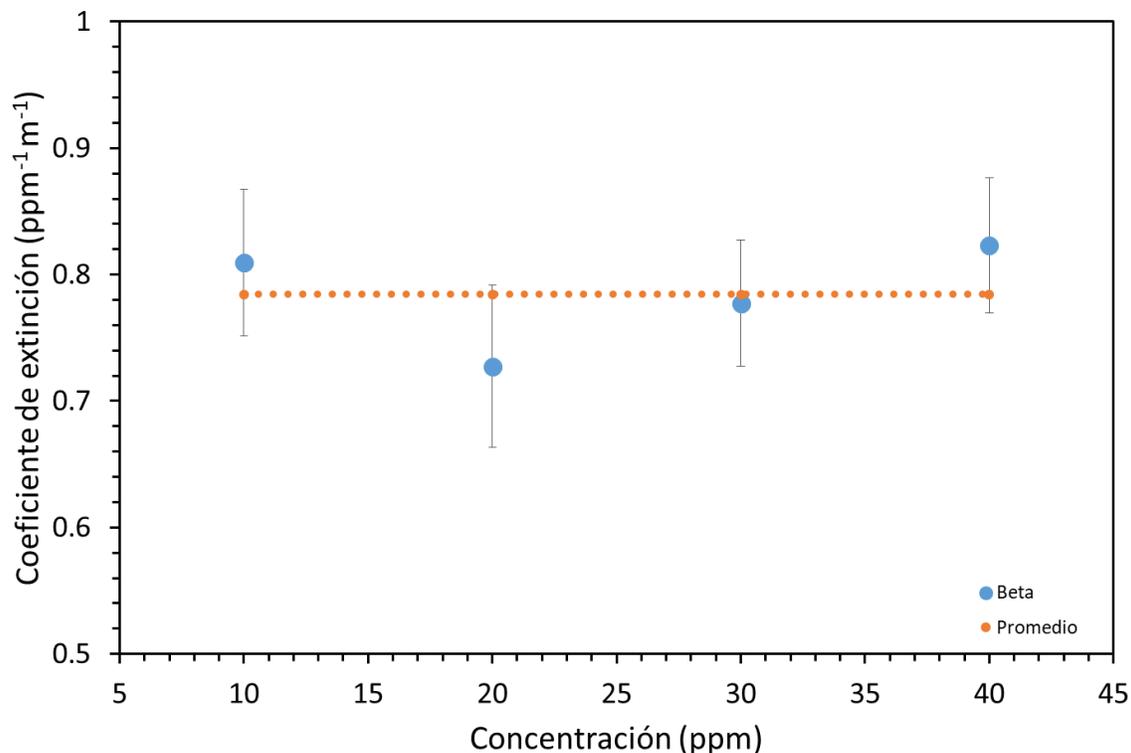


Figura. 14 Coeficiente de extinción específico de la TiO_2 Degussa P25 (Ramos-Huerta, y otros 2020).

Al comparar con los valores de la literatura, el valor del coeficiente de extinción presentado en este trabajo varía aproximadamente en un orden de magnitud. Cabrera *et al.* [9] obtuvo bajo mediciones de extinción similares, valores de alrededor de $7 \times 10^4 \frac{\text{cm}^2}{\text{g}}$ mientras que en este trabajo se determina un valor de $7.8 \times 10^3 \frac{\text{cm}^2}{\text{g}}$. Vale la pena mencionar que Cabrera *et al.* [9] trabajó bajo condiciones de luz UV (280 y 330 nm) y reportan su β^* como una función de la longitud de onda. Sin embargo, cuando cambian a longitudes de onda más cercanas a la luz visible, el valor del coeficiente de extinción decae rápidamente, alcanzando un valor alrededor de $4 \times 10^4 \frac{\text{cm}^2}{\text{g}}$ en 400 nm. De esta forma, es esperado que la TiO_2 se comporte pobremente bajo luz visible, ya que el catalizador absorbe menos luz en este rango y, por lo tanto, las interacciones con la radiación son bajas y únicamente relacionadas a la dispersión. Esto concuerda con el hecho de que el valor de β^* bajo luz visible, en este trabajo, sea 5 veces menor. De manera similar, el coeficiente de extinción específico para titanía bajo luz UV también fue obtenido bajo la misma metodología. El par fuente-catalizador genera diferentes propiedades ópticas que, en comparación con luz visible, dan como resultado una β^* de $3.9 \pm 0.30 \text{ ppm}^{-1}\text{m}^{-1}$, aproximadamente 5 veces más que en el rango visible.

En cuanto al óxido de grafeno, el coeficiente de extinción específico que se calcula de la misma manera que para el TiO_2 , es $0.36 \text{ ppm}^{-1}\text{m}^{-1} \pm 0.04 \text{ ppm}^{-1}\text{m}^{-1}$. Esto indica que la cantidad de interacciones entre las partículas de catalizador y los fotones es menor a la observada en la titanía;

sin embargo, esto se puede deber a que, al ser un material obscuro, el GO absorba la luz desde las primeras interacciones, limitando así la disminución en intensidad a lo largo del reactor debida a interacciones por dispersión.

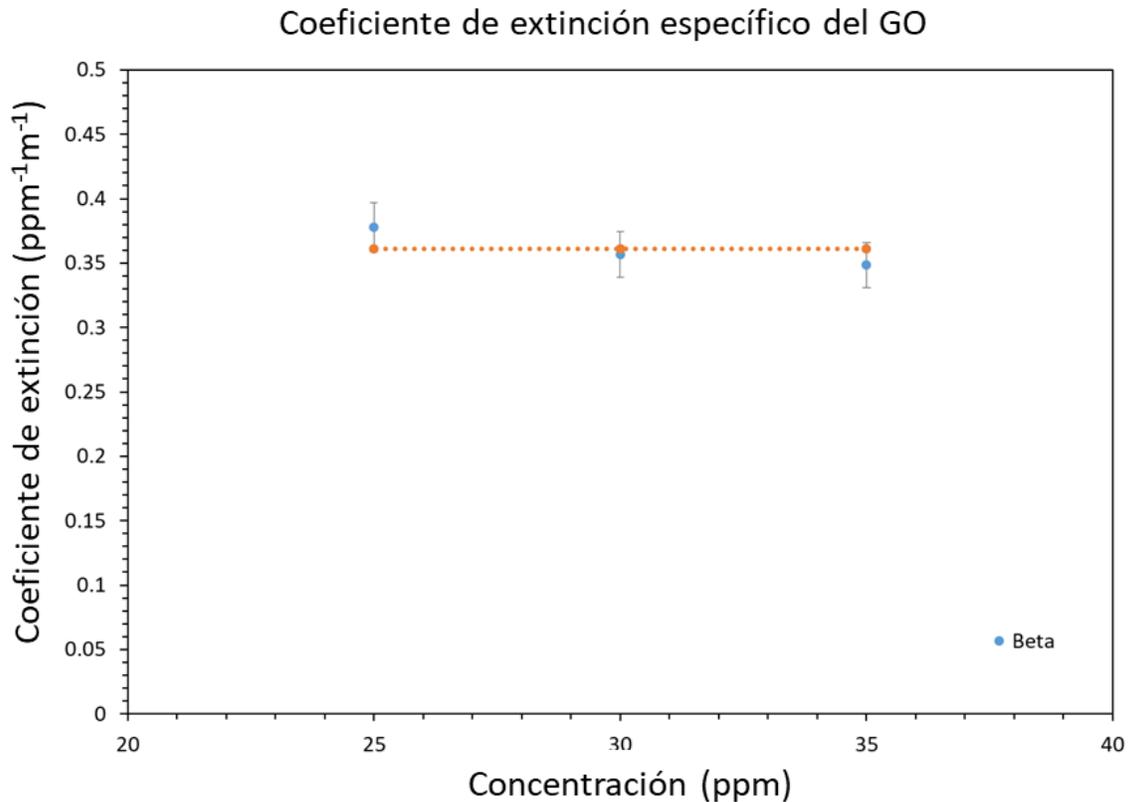


Figura 15. Coeficiente de extinción específico del GO (Ramos-Huerta, y otros 2020).

5.2.3. Albedo

Para poder elucidar la relación entre γ y ϕ (como se define en la Sección 4.3 Propiedades Ópticas) una serie de simulaciones son llevadas a cabo a diferentes valores de τ mientras se escanean posibles valores de g . Estas simulaciones están basadas en el algoritmo descrito en la sección de modelado radiativo (Sección 4.4) y evalúan la relación entre la variable aquí determinada, ϕ , y la cantidad esperada de dispersión, tomando en cuenta la dispersión hacia atrás. De tal forma, bajo profundidades ópticas pequeñas, se espera que ϕ tenga una relación lineal con γ y que se mantenga una desviación cerrada al variar el parámetro g .

Los resultados de la simulación (Fig. 16) muestran que ϕ tiene una dependencia diferente con el albedo (γ) para cada valor de τ . Además, para profundidades ópticas muy pequeñas, ϕ no muestra dependencia con la forma de la función fase. Como se discute en la Metodología, esto es esperado cuando la probabilidad de múltiples interacciones es baja. A pesar de esto, para bajos valores de τ donde no hay dispersión, la parte de la emisión del LED que aún es difusa, sin importar el colimador, se ve tomada en cuenta por el sensor como si fuera dispersión frontal. En este caso, también es cierto que la absorción es baja y que tiene bajo impacto en la Ec. 13. En contraste, mientras la profundidad óptica (τ) aumenta, la medición de la emisión difusa se vuelve cada vez menos importante. Para una τ de 1, se vuelve completamente despreciable.

En la Figura 16 se observa que la dependencia con g es mayor al aumentar la densidad óptica; sin embargo, este aumento se mantiene relativamente pequeño y limitado para τ grandes (Fig. 16, gráficas para $\tau=1$ y $\tau=4$). Como ejemplo, para $\tau=1$, el asumir que φ es independiente de g , lleva a una incertidumbre máxima de ± 0.05 que se hace aún más pequeña con la disminución del albedo. Cabe mencionar que la Fig. 16 no considera valores negativos de g ya que, en reactores fotocatalíticos bajo luz visible, los aglomerados generalmente se encuentran en el límite de óptica geométrica. En este límite es prácticamente imposible tener un factor asimétrico negativo (Mishchenko y Macke 1997). Con esto en mente, la dependencia de φ en g es pequeña y limitada y, por lo tanto, se puede proponer la Ec. 102 que relaciona φ y γ a través de una expresión que sigue una tendencia de ley de potencias como se muestra a continuación:

$$\gamma = \left(\frac{\varphi - a}{b} \right)^{\left(\frac{1}{k_1 + k_2 \tau} \right)} \quad \dots (102)$$

En esta correlación, se toma en cuenta el efecto de g , que se encuentra promediado para $0 \leq g \leq 1$ y τ que es un parámetro conocido, para inferir γ a través de la medición de φ (Ec. 17). Los parámetros de la Ec. 45 son ajustados a datos obtenidos de simulaciones Quasi-MC y son presentados en la Tabla 1 (Ramos-Huerta, y otros 2020).

Tabla 1. Valores de los parámetros e intervalos de confianza del 95% para la Ec. 45.

Parámetro	Valor	Superior	Inferior
a	0.0576	0.0640	0.0511
b	0.823	0.831	0.815
k₁	0.949	0.991	0.906
k₂	0.246	0.267	0.226

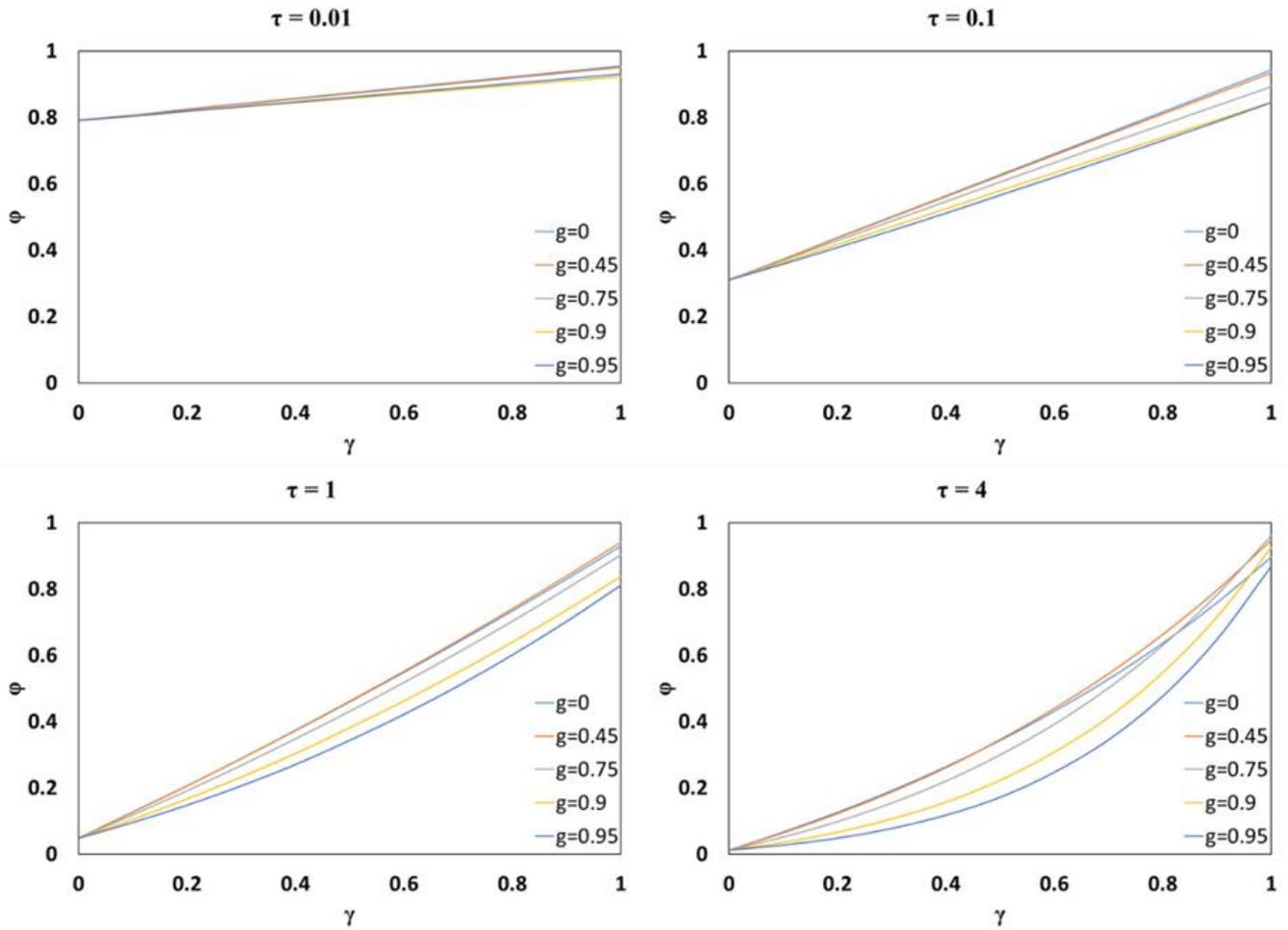


Figura 16. Simulaciones Quasi-Monte Carlo a diferentes τ para la elucidación de la relación entre γ y ϕ como función del parámetro g .

Si se considera la Ec. 45, γ resulta ser constante, como se esperaba, para la TiO_2 , dado que no existe aglomeración reportada en el rango de 10-40 ppm [8]. Con un valor promedio de 0.92 ± 0.08 (Fig. 17), el albedo representa que la TiO_2 Degussa P25 dispersa el 92% de la luz que arriba al catalizador.

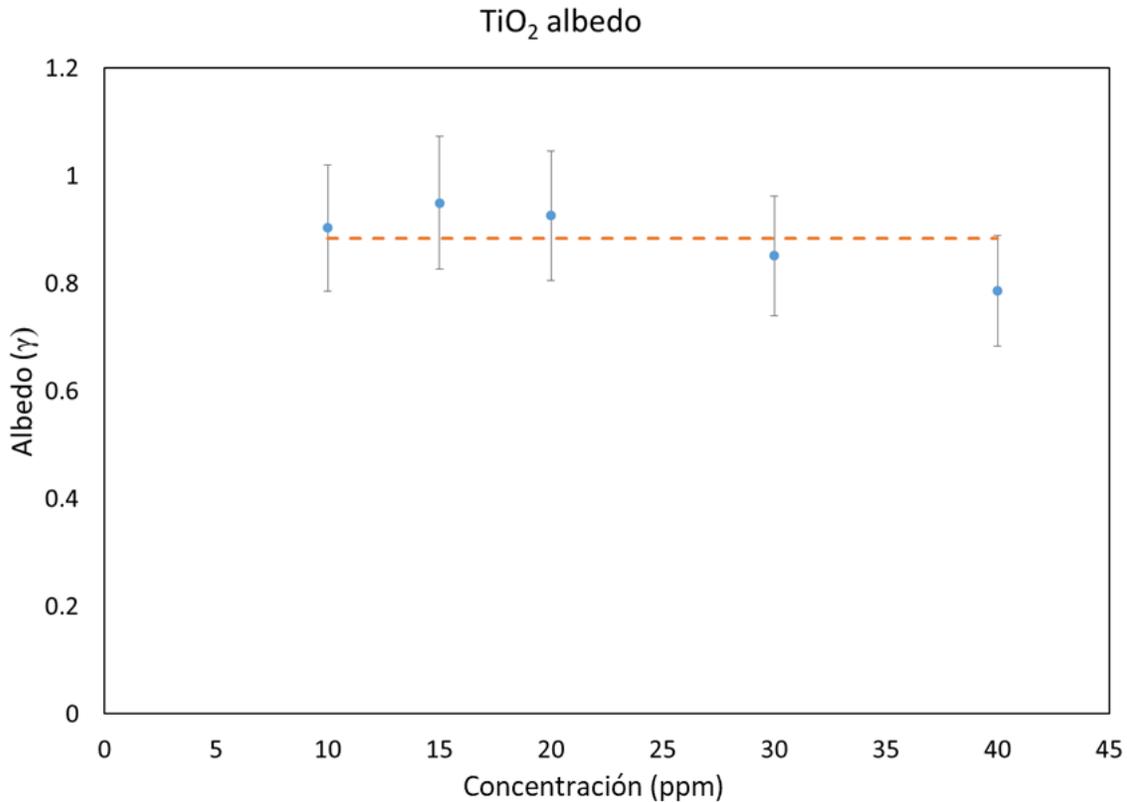


Figura 17. Albedo de TiO₂ con la corrección de ϕ .

Aquí, es importante remarcar que, bajo el presente rango de concentraciones, es posible determinar γ sin que tenga ninguna relación con g . Sin embargo, como se muestra en la Fig. 16, un incremento en τ muy seguramente llevará a una concentración en la que estos dos parámetros no son independientes. Investigadores previos no han determinado el albedo sino el coeficiente de dispersión (σ), parámetro que al ser dividido por el coeficiente de extinción específico (β^*) otorga el albedo. Cabrera *et al.* [9] determina un coeficiente específico de dispersión de aproximadamente $5 \times 10^4 \frac{cm^2}{g}$ para longitudes de onda de 270-310 nm. Este valor entregaría un albedo (γ) de aproximadamente 0.81 aunque, para longitudes de onda cercanas a 400 nm, el γ calculado sería de 1.00 al utilizar los datos de Cabrera. Por otra parte, Satuf *et al.* [3] determina σ al usar el modelo de función fase de HG al contrario que Cabrera. Esto lleva a un coeficiente de absorción (κ) 2-3 veces más grande que el obtenido por Cabrera y, por lo tanto, el coeficiente de dispersión es diferente en ambos trabajos. Tal es el caso, que los datos de Satuf *et al.* entregan un albedo de 0.44 para longitudes de onda alrededor de 290-310 nm, un γ de 0.90 para 375 nm mientras que a 400 nm se alcanza un valor de 0.98.

Por su parte, Li Puma *et al.* [10] determinaron, a través de un modelo de Seis Flujos, un γ de 0.74 sobre un rango de longitud de onda de 300-380 nm. De otra forma, Valadés Pelayo [8], determinó vía simulaciones de Monte Carlo, un albedo de 0.87 para longitudes de onda entre 340-388 nm. Como se puede apreciar, existe una gran variedad de valores de γ que van desde menos de la mitad de la luz dispersada hasta prácticamente toda. El valor aquí determinado es 0.92 como se mencionó anteriormente. Este valor se sitúa entre los valores previamente reportados, aunque, en este trabajo es determinado bajo luz visible. Sin embargo, a pesar de que se espera que la TiO₂

Degussa P25 se comporte pobremente bajo luz visible, su interacción con la radiación es principalmente debida a la dispersión como previamente se analizó en la Sección 5.2.2.

Por otra parte, a pesar de que el valor de γ en el presente trabajo es ligeramente menor que los previamente reportados, esta discrepancia puede ser explicada debido al hecho de que el albedo generalmente es estimado a partir de la medición de la dispersión en las paredes frontales. En el presente trabajo, se propone la medición de radiación dispersada también por las paredes laterales, lo que permite tomar en cuenta estos datos y evaluar la función fase en todo el rango, incluyendo ángulos de dispersión más grandes (Ramos-Huerta, y otros 2020). Esto es soportado por otros estudios que reportan cantidades no despreciables de radiación absorbida en el rango visible (Ren, y otros 2007) (Chowdhury, y otros 2017) así como que la cantidad absorbida es suficiente para llevar a cabo reacción (Paul, Miller y Strathmann 2007).

Para fundamentar aún más este hecho, en este trabajo se utilizaron 40 ppm de TiO_2 bajo luz visible en la reacción de degradación de 5 ppm de una molécula modelo, índigo carmín. Los resultados (analizados en un Espectrofotómetro Hach DR600 UV-Vis, $\lambda_{\text{abs}} = 610 \text{ nm}$) muestran que después de 24 horas de iluminación, se alcanza una conversión del 11%. Estudios de fotólisis y adsorción también se llevaron a cabo como se menciona en otro trabajo (Ramos-Huerta, y otros 2020).

El γ a través de la metodología aquí presentada es también determinado bajo luz UV con la intención de comparar con los valores de literatura previamente mencionados. Un LED UV con un rango de emisión entre 375 y 400 nm es usado como fuente de radiación con la cual, un γ promedio de 0.83 ± 0.03 es obtenido para 10, 15 y 20 ppm de TiO_2 como se muestra en la Tabla 2.

Tabla 2. Albedo (γ) de TiO_2 en UV.

Concentración (ppm)	γ
10	0.84 ± 0.03
15	0.82 ± 0.03
20	0.82 ± 0.03

Estos valores de albedo son más pequeños comparados con los mencionados anteriormente, exceptuando el reportado por Li Puma *et al.* (Li Puma *et al.*, 2004) dónde el γ determinado sobre 300-380 nm fue de 0.74 al usar el modelo de Seis Flujos. Sin embargo, en el presente caso, los parámetros son determinados independientemente y basados en observaciones experimentales, sin fijar a priori una función fase.

Por su parte, ya que el GO es un material de color café oscuro, se espera baja dispersión en el rango de luz visible, esto, respaldado por los resultados mostrados en la Figura 15. Así, al momento de estimar el albedo en el rango de profundidades ópticas (τ), 0.9-1.26, en el que se calcula el coeficiente de extinción, se obtiene un valor de 0.135 ± 0.014 que concuerda con lo esperado debido a la naturaleza del material.

5.2.4. Parámetro g

La estimación de g sigue el diagrama de flujo mostrado en la Fig. 5, el cual describe una simulación Quasi-Monte Carlo (MC) para la transferencia de radiación, considerando un modelo de función fase de HG. La determinación de β^* y de γ son obligatorias antes de estimar g . Esto permitirá a la simulación MC tener todos los parámetros excepto uno, haciendo a la simulación tanto sencilla como independiente de los parámetros previamente determinados.

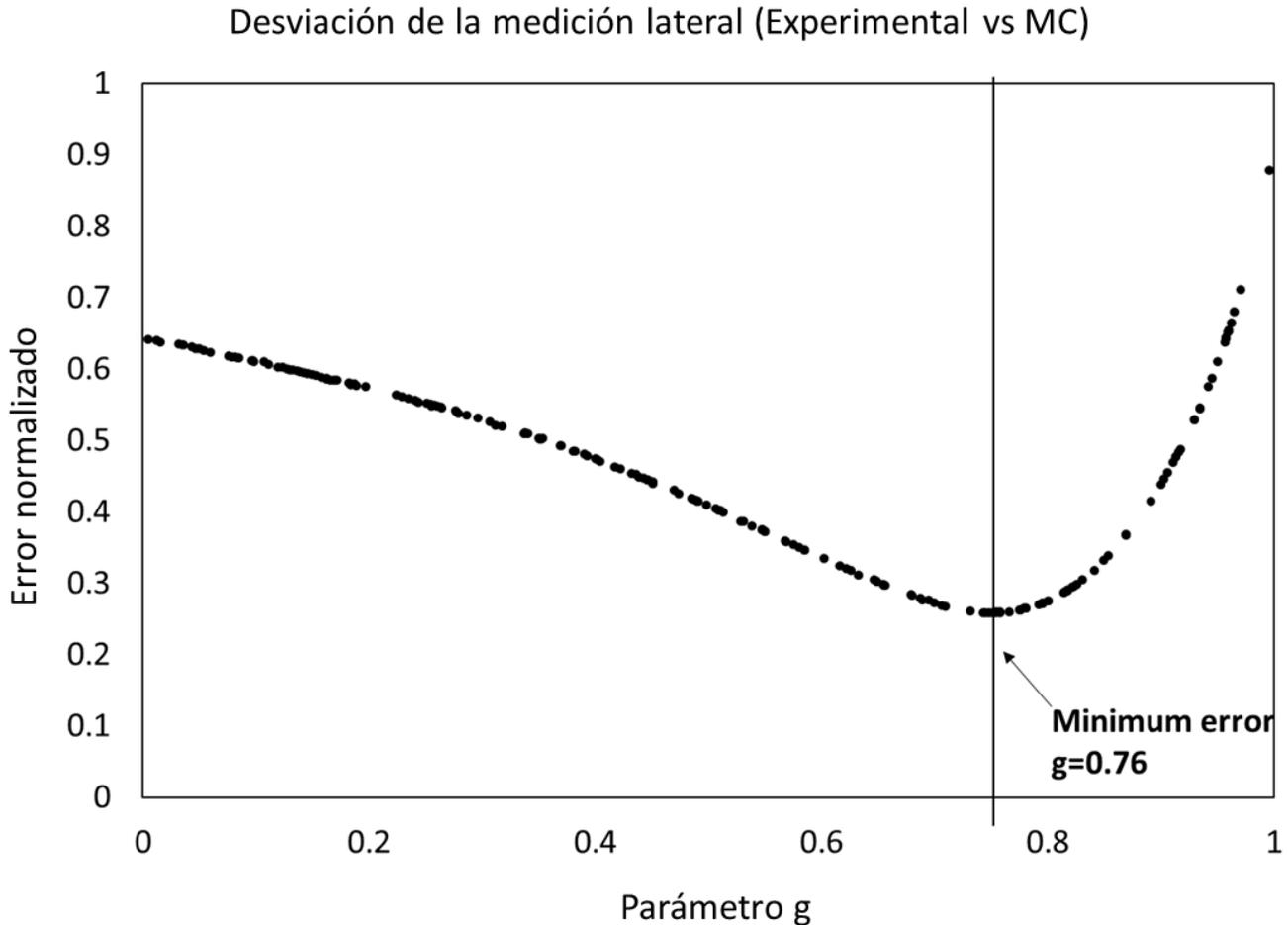


Figura 18. Minimización de los datos de dispersión lateral experimentales y de MC para la determinación del parámetro g utilizando TiO_2 .

La Fig. 18 muestra el error normalizado entre las 8 mediciones experimentales sobre la cara lateral del reactor para cada concentración usada y las simulaciones de MC. Es importante notar que un único valor de error es obtenido para todas las mediciones a diferentes valores de g . Satuf *et al.* [3] reporta un valor entre 0.4 y 0.8 para el parámetro g como función de la longitud de onda, para Degussa P25. Esto significa que se espera una preferencia por la dispersión frontal para este catalizador ya que el valor de g es positivo. Por otra parte, Valadés Pelayo [8] presenta un valor de g de 0.68 obtenido por la minimización de la desviación entre simulaciones MC de irradianza y datos experimentales; sin embargo, menciona que valores hasta 0.76 pueden observarse, dependiendo de la aglomeración. De una forma similar, en este trabajo, se determina un parámetro g de 0.76 ± 0.08 para el comportamiento de Degussa P25 en el rango visible de luz. Este parámetro representa,

también, una dirección frontal de dispersión y cae dentro de los valores reportados en trabajos previos.

Por otra parte, para el GO se observa que la mayor dispersión de luz se encuentra cercana a la fuente de luz, lo que indica que el comportamiento de la función fase será cercana a isotrópico. Esto se comprueba con la estimación del parámetro g cuando se utiliza GO que resulta en un valor de 0.12 ± 0.01 como se puede observar en la Figura 19.

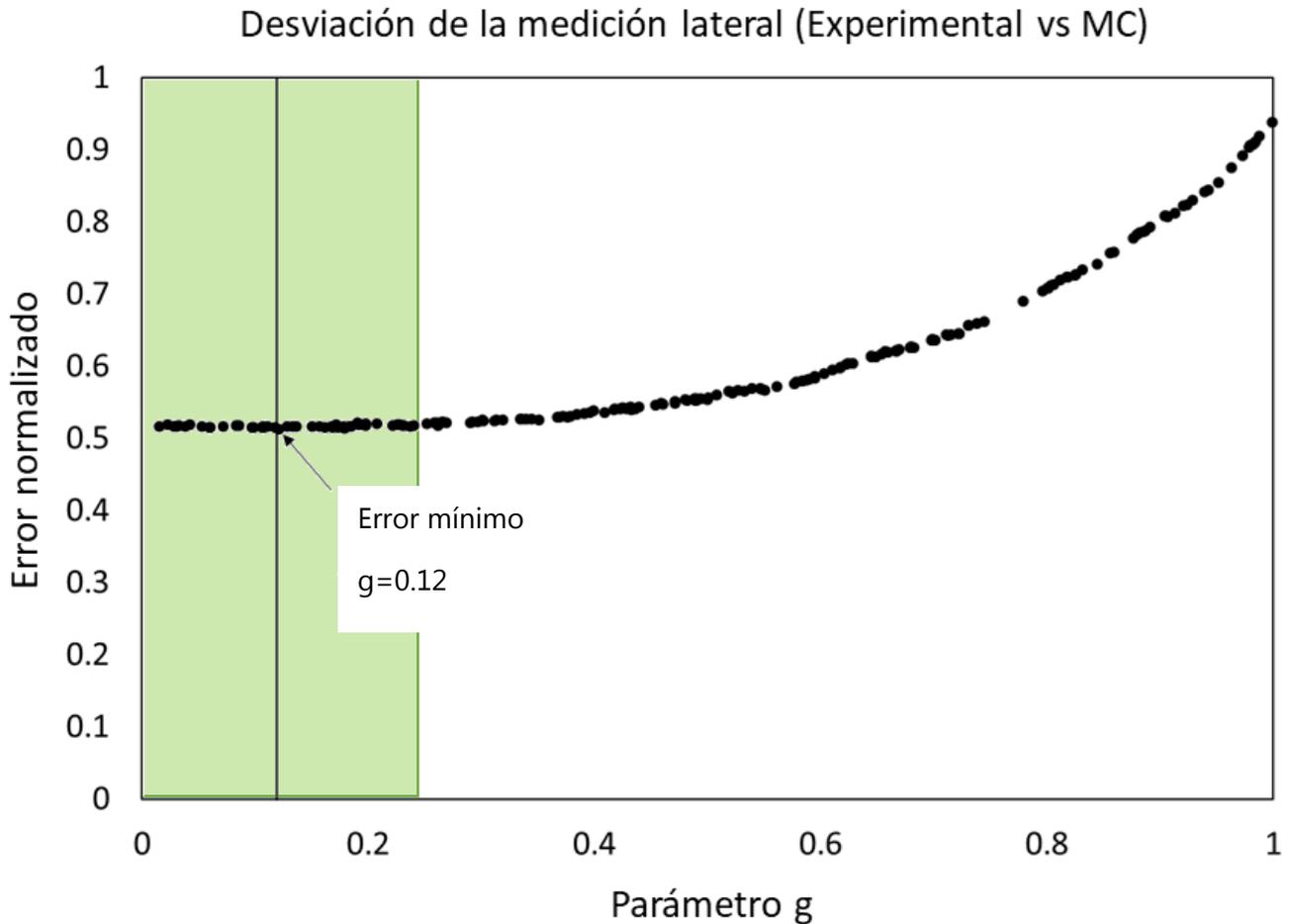


Figura 19. Minimización de los datos de dispersión lateral experimentales y de MC para la determinación del parámetro g utilizando GO.

Los parámetros g aquí presentados, junto con β^* y γ , permiten la descripción del perfil de intensidad lateral que sale del reactor. En este sentido, la Fig. 20 presenta el perfil simulado de MC utilizando los parámetros determinados en este trabajo para 40 ppm utilizando TiO_2 y lo compara con el perfil experimental para la misma concentración. Vale la pena mencionar que la primera medición experimental no es tomada en consideración, ya que se encuentran dificultades para obtener mediciones confiables en dicho punto. Esto es debido a las inconsistencias en la orilla del

reactor y a la luz colimada que entra al sistema a través de un área menor a la cara del reactor, lo que lleva a una falta de dispersión lateral en la vecindad inmediata a la entrada.

Relación Modelo-Experimento y LVREA

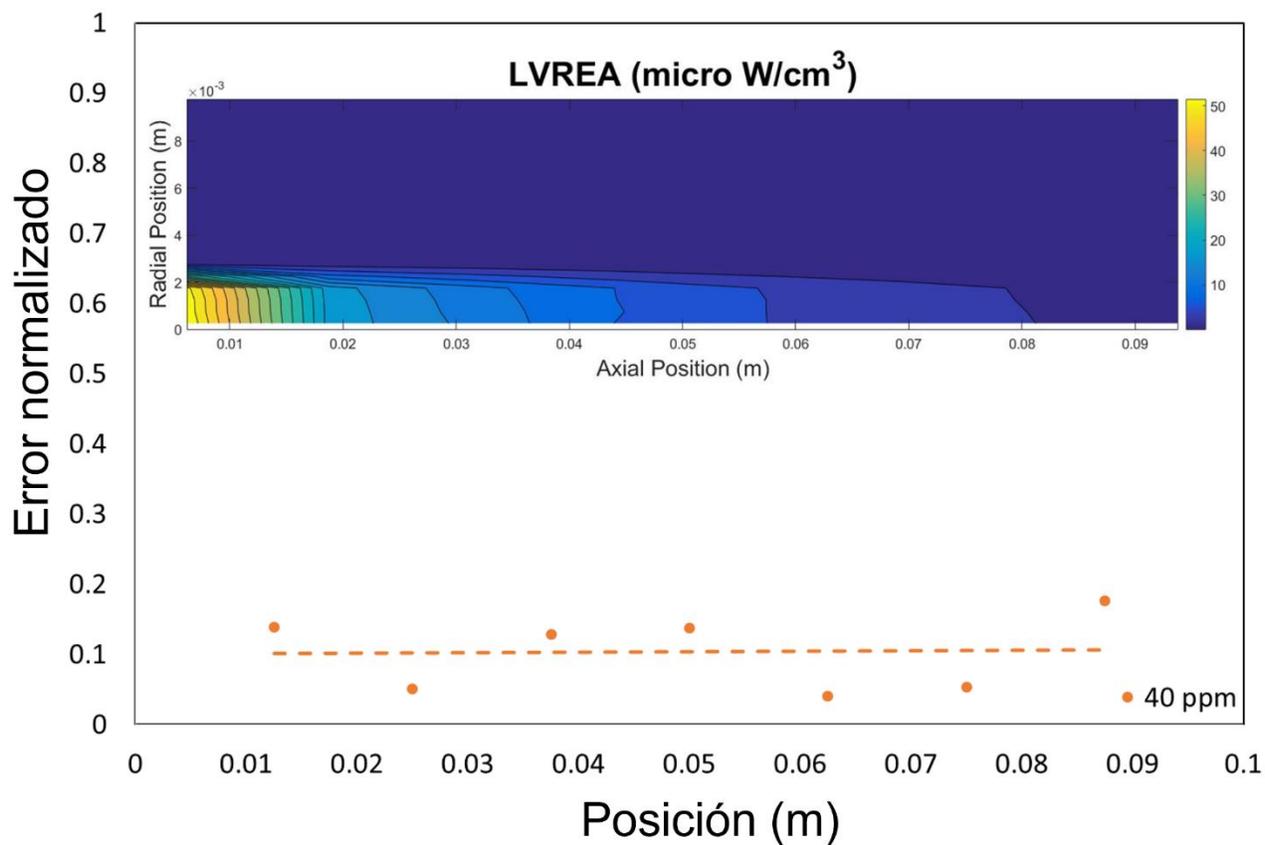


Figura 20. Error normalizado del modelo vs experimento para 40 ppm de TiO₂ y el LVREA calculado (recuadro) dentro del fotoreactor.

5.3. Reacción

En el presente trabajo el GO es sintetizado principalmente para evaluar la reacción de reducción de CO₂ a metanol; sin embargo, debido a sus propiedades de movilidad electrónica, los huecos (h⁺) generados no son recombinados y tienen el potencial de participar en reacciones de oxidación como lo son las degradaciones de moléculas orgánicas. Así, el material es evaluado para diversas reacciones (la degradación de 4-CP se muestra en el Anexo D y la degradación de índigo carmín en el Anexo G).

5.3.1. Dióxido de carbono

Finalmente, a manera de prueba, se realizaron experimentos cualitativos para evaluar la posibilidad de la reacción, tanto a partir de dióxido de carbono como a partir de ácido fórmico. En la Fig. 21a es posible observar la señal producida por una muestra experimental después de 24 horas de reacción, mientras que en la Figura 21b es posible observar la señal cromatográfica de una muestra de ácido fórmico al 88% v/v. Con este resultado, es posible determinar que si existe la producción de ácido fórmico a partir de CO_2 mediante fotocátalisis bajo luz visible con óxido de grafeno.

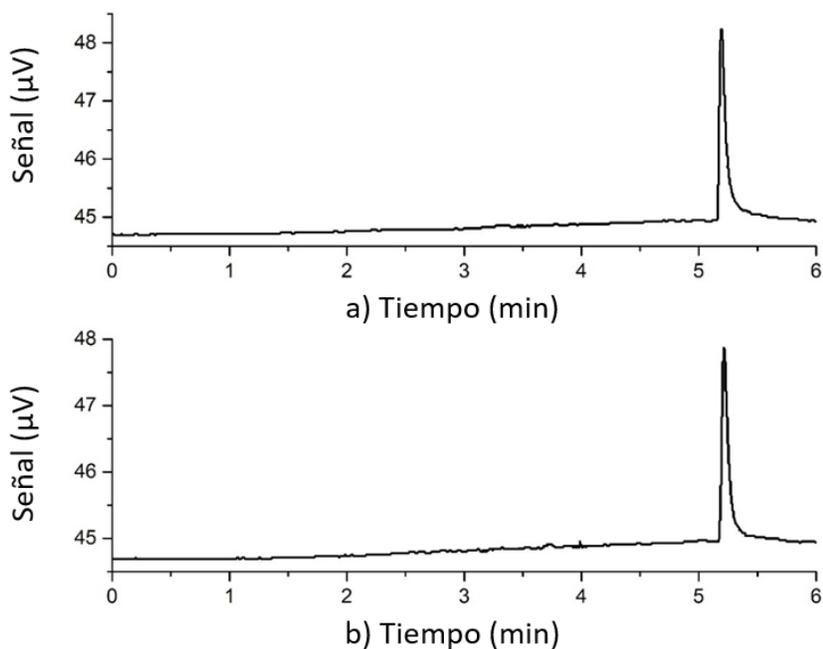


Figura 21. Cromatograma de a) muestra de reacción experimental después de 24h y b) reactivo de ácido fórmico al 88%.

De igual manera, se realizaron experimentos para evaluar la producción de metanol a partir de ácido fórmico. Fue posible detectar la producción de metanol (Fig. 22) a diferentes longitudes de onda, todas dentro del espectro visible; sin embargo, la reacción parece ser reversible ya que la cantidad de metanol producida baja conforme el tiempo de reacción avanza. A pesar de esto, la razón de la desaparición del metanol puede deberse a una competencia de los procesos de adsorción, desorción y reacción, así como a la utilización del metanol como carroñero al evitar la formación de hidrógeno por la vía protónica de la reacción.

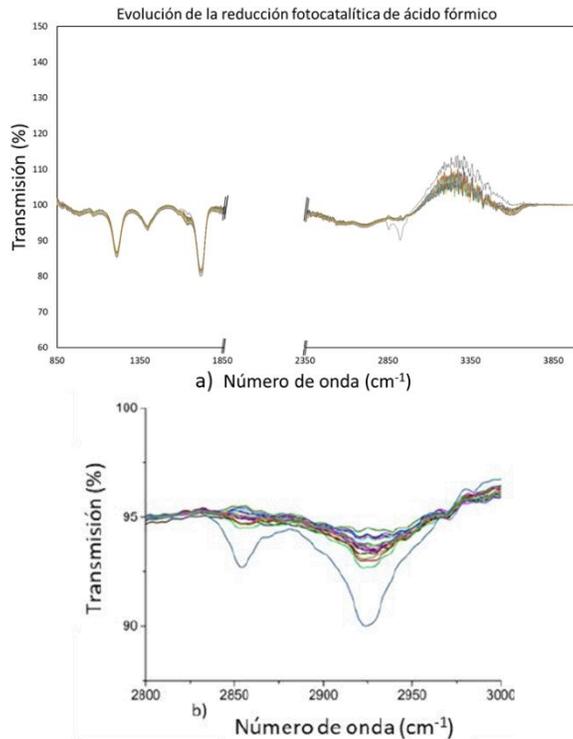


Figura 22. Espectro IR de la reacción de producción de metanol a partir de ácido fórmico.

Las mediciones de FT-IR son utilizadas para evaluar el avance de la reacción y observar si hay productos que se formen a partir de ácido fórmico. La Figura 22 muestra picos c.a. 2850 cm^{-1} y 2925 cm^{-1} que representan el estiramiento simétrico y el estiramiento antisimétrico del $-\text{CH}_3$ que está relacionado a metanol, respectivamente (Wang, Boyd y Laaksonen 1996). Analizando estos picos, se observa que la máxima cantidad de metanol es obtenida a las 2 horas de reacción y posteriormente, comienza a decrecer. Este comportamiento puede ser asociado a una posible reacción reversible debido a que no se controla la concentración de oxígeno en el sistema y por ende puede existir una re-oxidación de los productos. Otra posibilidad es que nos encontremos frente a la competencia de los mecanismos de adsorción, desorción y reacción, en especial porque el sistema se mantiene iluminado durante la totalidad de la reacción, cosa que puede elevar la temperatura y favorecer la desorción del ácido fórmico. Sin embargo, para elucidar adecuadamente la razón, se deben de realizar estudios que otorguen suficiente información en investigaciones posteriores.

Por otra parte, el desarrollo del modelo cinético se valida utilizando datos previamente reportados (Hsu, y otros 2013). Hsu y colaboradores evaluaron la tasa de producción de metanol sobre 3 diferentes óxidos de grafeno. Su muestra GO-1 es la de interés pues se prepara a través del método de Hummer, mientras que sus otros dos catalizadores son adicionados con ácido fosfórico (H_3PO_4). De esta forma, se extraen los datos de concentración por unidad de masa de catalizador de los resultados que Hsu *et al.* presenta de la tasa de producción del metanol. Utilizando la Ec. 57 donde se tiene la tasa de producción del metanol a partir del desarrollo cinético de este trabajo, se simula la reacción de fotoreducción, tomando en cuenta que se utiliza una lámpara de 300 W y que se alimenta CO_2 con un flujo de 4 sccm ($53.57 \mu\text{mol/g}_{\text{cat}}$). A partir de esto y los datos experimentales de Hsu, se estiman los parámetros cinéticos de la Ec. 57 que se muestran en la Tabla 3; sin embargo,

como se menciona en la sección de Metodología, los parámetros aquí obtenidos provienen de un análisis de prueba y error y no de una regresión basada en una evaluación experimental robusta. Estos parámetros representan adecuadamente las observaciones de Hsu y colaboradores, pero no provienen de un barrido experimental adecuado. De la misma forma, no cuentan con un estudio de paridad ni de correlación. Por esta razón, los parámetros listados a continuación fungen como prueba de que es posible plantear un modelo cinético intrínseco que incluya la interacción del sistema con la radiación y que, a partir de él, se obtengan parámetros que representen las observaciones.

Tabla 3. Parámetros estimados para el modelo cinético de producción de metanol (Ec. 57)

Parámetro	Valor	Unidades
K13	3.25E-08	$\frac{g_{cat}}{\mu mol m^2}$
k2	1.53E-01	$\frac{g_{cat}}{\mu mol h}$
C	3.25E-02	$\frac{\mu mol m^4}{g_{cat}}$
D	1.63E-08	$\frac{\mu mol^2 m^{11}}{\mu W g_{cat}^2}$
S	5.00E+03	$\frac{\mu mol}{g_{cat}}$

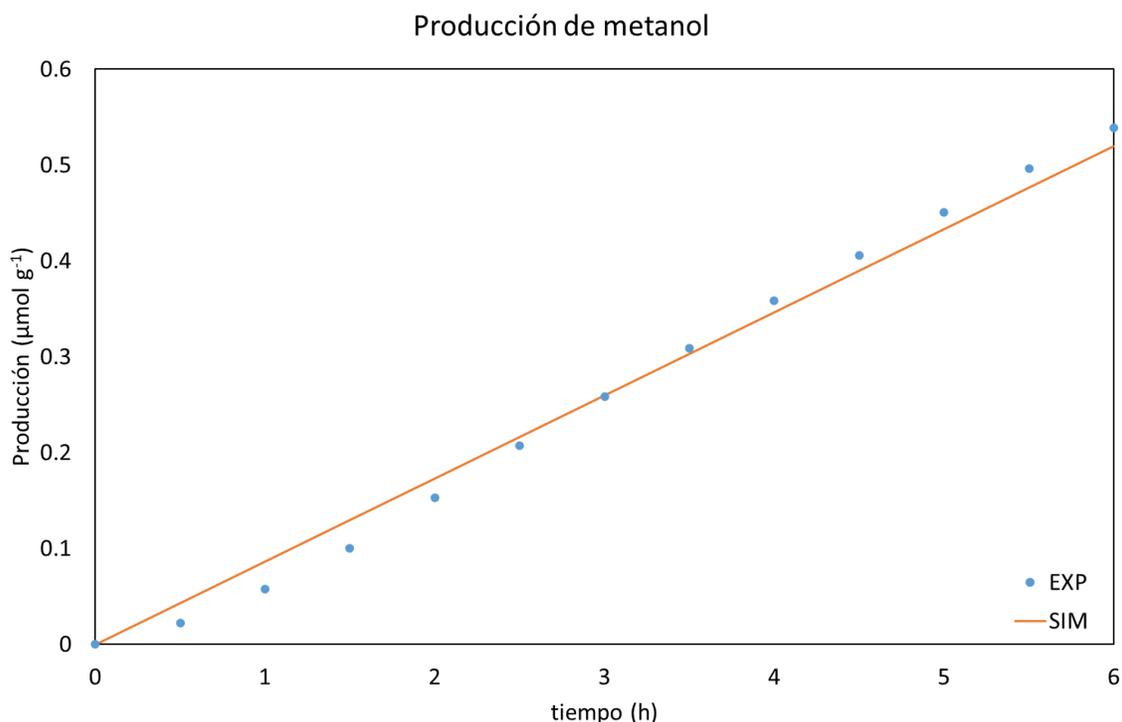


Figura 23. Simulación vs datos experimentales (Hsu, y otros 2013) de la fotoreducción de metanol a través del modelo cinético desarrollado en el presente trabajo.

En la Figura 23, se muestran los resultados de la simulación con los parámetros estimados y su comparación con los datos experimentales de Hsu *et al.* Como se puede observar, la simulación

representa adecuadamente los datos de Hsu y colaboradores, teniendo un coeficiente de determinación (R^2) de 0.9897.

Cabe mencionar que en estos resultados se supone una eficiencia de la lámpara del 50% y así como que los fotones emitidos tienen la energía de un fotón a 400 nm. De la misma forma, se considera que el LVREA es promedio a lo largo de todo el reactor.

6 Conclusiones y trabajo a futuro

El desarrollo del presente trabajo lleva a la conclusión de que, en definitiva, es posible realizar una evaluación cinética incorporando la transferencia de radiación de manera adecuada. Esto permite proponer un proceso de evaluación paso a paso. Como se observa en la sección de resultados, el análisis de transferencia de radiación otorga los parámetros ópticos de los materiales estudiados de manera sencilla y confiable. Esto, a su vez, permite obtener el perfil de absorción de energía dentro del reactor, el LVREA que es el principal motor de las reacciones fotocatalíticas. De esta forma, el primer paso de la evaluación paso a paso que aquí se desarrolló y validó, sería la caracterización óptica del catalizador a utilizar. Posteriormente, se debe de identificar la importancia de los huecos o electrones en la reacción, tanto de manera teórica a través del mecanismo de reacción propuesto inicialmente como de manera experimental a través de la adición de un agente secuestrante. Esto otorga información relevante para refinar el mecanismo de reacción, que debe de contemplar, además, la termodinámica y los mecanismos de transferencia de radiación. Finalmente, la reacción debe de llevarse a cabo experimentalmente para después realizar la estimación de parámetros cinéticos.

Siguiendo esta estructura, en este trabajo se logra realizar un estudio cinético de la fotoreducción de dióxido de carbono a metanol. Se obtienen los parámetros ópticos de dos catalizadores, TiO_2 y GO, presentados en la sección 5.2 a través de una metodología desarrollada en este trabajo, y se evaluó cualitativamente la importancia del hueco con una reacción modelo de degradación. Con estos resultados se procedió a la construcción y refinamiento de un mecanismo de reacción para la fotoreducción de dióxido de carbono como se muestra en la sección 4.5 y uno para la degradación fotocatalítica del 4-clorofenol como se muestra en el Anexo D. Finalmente, utilizando resultados de ambas reacciones, previamente reportados, se obtienen los parámetros cinéticos correspondientes que reproducen de forma aceptable (c.a. $\pm 10\%$) las observaciones. Estos resultados cumplen con los objetivos del presente trabajo en donde se buscaba el desarrollo de una metodología para la determinación de propiedades ópticas de fotocatalizadores, así como la evaluación cinética de la fotoreducción de metanol bajo luz visible.

En específico, la metodología propuesta para la determinación de propiedades ópticas de fotocatalizadores resulta simple y confiable. Se basa en mediciones experimentales de la luz que sale del reactor por la cara opuesta a la fuente de luz, debida a transmisión, y por la pared lateral, debida a dispersión. Además, la configuración del sistema permite tomar mediciones que filtran los fenómenos radiativos, de forma que se obtiene independencia de los parámetros ópticos, problema que se observa en trabajos anteriores. Adicionalmente, bajo las condiciones mencionadas en la sección de Metodología, es posible determinar las propiedades ópticas a través de un balance de energía sencillo. Cabe resaltar que los valores obtenidos para TiO_2 bajo luz UV se encuentran dentro de los previamente reportados mientras que los obtenidos bajo luz visible son esperados al tomar en cuenta la dispersión lateral de la luz. De esta forma es que se confía en la metodología y se

obtiene también los parámetros ópticos del GO cuyos valores representan lo esperado y lo experimentalmente observado.

En cuanto a la fotoreducción de dióxido de carbono, se realizaron pruebas cualitativas de su reducción bajo luz visible con GO encontrando que este gas se reduce produciendo ácido fórmico, mientras que al evaluar la fotoreducción de este ácido, se comprobó que es posible producir metanol mediante el uso del GO como fotocatalizador bajo luz visible. Por otra parte, se desarrolló un mecanismo de reacción que contempla dos modos de adsorción y diferentes intermediarios entre los que se encuentra, además del ácido fórmico, el monóxido de carbono y el formaldehído, entre otros. Este mecanismo incluye la transferencia de radiación, así como los diferentes intermediarios mostrados en la Figura 10. Los intermediarios inestables son supuestos en estado estacionario mientras que la adsorción se contempla en pseudo equilibrio. Finalmente, estimando los parámetros cinéticos con estas suposiciones, se logran describir resultados previamente reportados de la fotoreducción de CO_2 con GO con la reserva de que dichos parámetros fueron estimados por prueba y error y no a través de un estudio experimental exhaustivo que permita evaluar la paridad del modelo con el experimento ni la correlación estadística entre los parámetros.

A pesar de los resultados favorables, el uso común y escalamiento de reactores fotocatalíticos aún se encuentra lejos; sin embargo, estos mismos resultados plantean que se puede progresar en dicha dirección. Refinar las metodologías e implementar diversos aspectos pueden hacer realidad que los reactores fotocatalíticos sean usados para aplicaciones comerciales e industriales con confianza. En este sentido, a continuación, se presentan algunos puntos a considerar en trabajos futuros para que esto se haga realidad.

La cuantificación de radicales hidroxilo debe de tomarse en cuenta para reacciones de degradación especialmente, aunque también es necesaria para aplicaciones de reducción. Esta cuantificación proveerá más información relacionada al mecanismo de reacción, haciendo de éste un mecanismo más confiable. La metodología para esto se encuentra en la sección 4.5.2 sin embargo, su aplicación debe ser contemplada en un futuro.

De la misma forma, se debe hacer un mayor esfuerzo en el aprovechamiento de luz visible ya que ésta compone una mayor parte del espectro solar que la luz UV. Así, pensando en el aprovechamiento masivo de esta tecnología, la incorporación de una fuente limpia de energía para la producción de combustibles o la degradación de contaminantes es altamente deseable, pero debe de trabajarse en este sentido. En este trabajo se propone el óxido de grafeno como catalizador prometedor y sus propiedades ópticas y resultados de reacción respaldan esta elección; sin embargo, la evaluación de diversos materiales, así como la combinación de algunos de ellos como pudiera ser TiO_2/GO es de interés. Así mismo, se recomienda que se comiencen a realizar pruebas utilizando luz solar como fuente de energía. A diferencia de las fuentes comúnmente utilizadas, la luz solar es impredecible debido a los fenómenos climáticos y conlleva retos que no se han tomado en cuenta en este trabajo. Por lo tanto, incursionar en estudios cinéticos con luz solar reforzaría los esfuerzos rumbo a la aplicación de esta tecnología.

De manera similar, se recomienda que después de un análisis a escala banco o laboratorio, se realicen estudios a diferentes escalas y/o geometrías con la finalidad de evaluar, primero, si la metodología continúa siendo válida o, en su defecto, cuál es su alcance, y segundo, si la naturaleza de los fenómenos radiativos permite un escalamiento tradicional o si las limitaciones de

profundidad óptica, opacidad, interacción con los materiales, etc., demandan lo que se llama un escalamiento horizontal, es decir, replicar unidades pequeñas (banco o laboratorio) en grandes cantidades.

Por otra parte, es necesario recurrir a un análisis experimental exhaustivo y amplio que permita evaluar la idoneidad del modelo cinético no solo a partir de su capacidad de reproducir observaciones experimentales, sino también desde un punto de vista estadístico. De esta forma, se debe evaluar la significancia global de los parámetros (valor F). Se deben de calcular los valores t (significancia estadística individual) y los intervalos de confianza del 95% de probabilidad. También es necesario realizar diagramas de paridad que permite evaluar la concordancia entre las observaciones y las simulaciones del modelo. De forma similar, se recomienda el cálculo de los coeficientes de correlación binaria que permitirían reconocer la correlación entre pares de parámetros, revelando información sobre fenómenos ligados uno al otro o sobre posibles problemas en la estimación o en el planteamiento del modelo.

Finalmente, se plantea la necesidad de evaluar cinéticamente este tipo de sistemas de manera local pues si bien se cuenta con el perfil de absorción de radiación local, se utiliza un LVREA promedio en la cinética ya que, para poder incorporarlo localmente, es necesario acoplar estudios de transferencia de masa. Esto permitiría discretizar la reacción y conocer la concentración de reactivos, intermediarios y productos en cada punto del reactor, de forma que la incorporación del LVREA local vaya de la mano con la disponibilidad de cada especie en cada punto. Si bien los resultados obtenidos en este trabajo muestran que se pueden describir adecuadamente las reacciones, los estudios locales podrían revelar información relacionada al aprovechamiento de los reactores y los límites en escala de estos, además de ayudar en la optimización de la geometría y la reacción.

Contemplando los resultados aquí obtenidos, estas recomendaciones de trabajo futuro pueden dirigir el camino para acercarse a la implementación industrial de fotoreactores para aplicaciones de degradación o de producción de combustibles solares.

Referencias

- Akpan, U.G., y B.H. Hameed. «Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO₂-based photocatalysts: A review.» *Journal of Hazardous Materials*, 2009: 520-529.
- Alfano, Orlando M., María I. Cabrera, y Alberto E. Cassano. «Photocatalytic reactions involving hydroxyl radical attack.» *Journal of Catalysis*, 1997: 370-379.
- Andrade, Leonardo S., Edison A. Laurindo, Regina V. de Oliveira, Romeu C. Rocha-Filho, y Quezia B. Cass-. «Development of a HPLC method to follow the degradation of phenol by electrochemical or photoelectrochemical treatment.» *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 2006.
- Anpo, Masakazu, Hiromi Yamashita, Yuichi Ichihashi, y Shaw Ehara. «Photocatalytic reduction of CO₂ with H₂O on various titanium oxide catalysts.» *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1995: 21-26.
- Ballari, M., O. Alfano, y A. Cassano. «Mass transfer limitations in slurry photocatalytic reactors: Experimental validation.» *Chemical Engineering Science*, 2010: 4931-4942.
- Bolotin, K. I., y otros. «Ultrahigh electron mobility in suspended graphene.» *Solid State Communications*, 2008: 351-355.
- Brandi, R. J., Orlando M. Alfano, y Alberto E. Cassano. «Rigorous model and experimental verification of the radiation field in a flat-plate solar collector simulator employed for photocatalytic reactions.» *Chemical Engineering Science*, 1999: 2817-2827.
- Cabrera, María I., Orlando M. Alfano, y Alberto E. Cassano. «Novel Reactor for Photocatalytic Kinetic Studies.» *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 1994: 3031-3042.
- Cassano, Alberto E., y Orlando M. Alfano. «Reaction Engineering of Suspended Solid Heterogeneous Photocatalytic Reactors.» *Catalysis Today*, 2000: 167-197.
- Chang, Xiaochia, Tuo Wang, y Jinlong Gong. «CO₂ photo-reduction: insights into CO₂ activation and reaction on surfaces of photocatalysts.» *Energy and Environmental Science*, 2016: 2177-2196.
- Chen, Chao, y otros. «Synthesis of Visible-Light Responsive Graphene Oxide/TiO₂ Composites with p/n Heterojunction.» *American Chemical Society Nano*, 2010: 6425-6432.
- Chen, Ji, Bowen Yao, Chun Li, y Gaoquan Shi. «An improved Hummers method for eco-friendly synthesis of graphene oxide.» *Carbon*, 2013: 225-229.
- Chen, Xiaobo, Can Li, Michaël Grätzel, Robert Kostecki, y Samuel S. Mao. «Nanomaterials for renewable energy production and storage.» *Chemical Society Reviews*, 2012: 7909-7937.
- Chowdhury, M., S. Shoko, F. Cummings, V. Fester, y T. V. Ojumu. «Charge transfer between biogenic jarosite derived Fe³⁺ and TiO₂ enhances visible light photocatalytic activity of TiO₂.» *Journal of Environmental Sciences*, 2017: 256-267.
- Cornell University. *Renishaw InVia Quick Operation Summary*. Junio de 2016.

- École Polytechnique Fédérale de Laussane. *News MediaCom*. Noviembre de 2015.
<http://actu.epfl.ch/news/the-first-ever-photograph-of-light-as-both-a-parti/>.
- Egerton, R. F. *Physical Principles of Electron Microscopy An Introduction to TEM, SEM, and AEM*.
 Edmonton: Springer, 2016.
- Faraldos, Marisol, y Consuelo Goberna. *Técnicas de Análisis y Caracterización de Materiales*.
 Madrid: Consejo Superior de Investigaciones Científicas, 2011.
- Farlex. *The Free Dictionary*. Noviembre de 2015.
<http://encyclopedia2.thefreedictionary.com/optical+property>.
- García, Hermenegildo, Avelino Corma, Sergio Navalón, y Amarajothi Dhakshinamoorthy.
 «Photocatalytic CO₂ reduction by TiO₂ and related titanium containing solids.» *Energy and Environmental Science*, 2012: 9217-9233.
- Gaya, Umar, Abdul Abdullah, Zulkarnain Zainal, y Mohd Hussein. «Photocatalytic Degradation of 2,4-dichlorophenol in Irradiated Aqueous ZnO Suspension.» *International Journal of Chemistry*, 2010.
- Geim, A. K., y K. S. Novoselov. «The Rise of Graphene.» *Nature Materials*, 2007: 183-191.
- Grätzel, Michael. «Photoelectrochemical cells.» *Nature*, 2001: 338-344.
- Hsu, Hsin-Cheng, y otros. «Graphene oxide as a promising photocatalyst for CO₂ to methanol conversion.» *The Royal Society of Chemistry Nanoscale*, 2013: 262-268.
- Imoberdorf, Gustavo E., Horacio A. Irazoqui, Orlando M. Alfano, y Alberto E. Cassano. «Scaling-up from first principles of a photocatalytic reactor for air pollution remediation.» *Chemical Engineering Science*, 2007: 793-804.
- Inoue, Toru, Akira Fujishima, Satoshi Konishi, y Kenichi Honda. «Photoelectrocatalytic reduction of carbon dioxide in aqueous suspensions of semiconductor powders.» *Nature*, 1979: 637-638.
- International Union of Pure and Applied Chemistry. «Manual on Catalyst Characterization.» *Pure and Applied Chemistry*, 1991: 1227-1246.
- Irazoqui, Horacio A., Jaime Cerdá, y Alberto E. Cassano. «The Radiation Field for the Point and Line Source Approximations and the Three-Dimensional Source Models: Applications to Photoreactions.» *The Chemical Engineering Journal*, 1976: 27-37.
- Jabeen, Suraiya, Ramzan Ali, Omme Hany, Mudassir Amir, y Muhammad Anas Khan. «Advanced Oxidation Process for Phenol Degradation By UV/TiO₂ In Aqueous Solutions.» *Bulletin of Environment, Pharmacology and Life Sciences*, 2014: 143-148.
- Jiahui, Kou, Lu Chunhua, Wang Jian, Chen Yukai, Xu Zhongzi, y S. Varma Rajender. «Selective enhancement in heterogeneous photocatalytic transformations.» *Chemical Reviews*, 2017: 1445-1514.

- Jiang, Guodong, y otros. «TiO₂ nanoparticles assembled on graphene oxide nanosheets with high photocatalytic activity for removal of pollutants.» *Carbon*, 2011: 2693-2701.
- Jiang-Bin, Wu, Lin Miao-Ling, Cong Xin, Liu He-Nan, y Tan Ping-Heng. «Raman spectroscopy of graphene-based materials and its applications in related devices.» *Chemical Society Reviews*, 2018: 1822.
- Kailas, Prof. Satish V. NPTEL. s.f.
http://www.nptel.ac.in/courses/112108150/pdf/Web_Pages/WEBP_M17.pdf.
- Konstantinou, Ioannis K., y Triantafyllos A. Albanis. «TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations A review.» *Applied Catalysis B: Environmental*, 2004: 1-14.
- Leofanti, G., G. Tozzola, M. Padovan, G. Petrini, S. Bordiga, y A. Zecchina. «Catalyst Characterization: characterization techniques.» *Catalysis Today*, 1997: 307-327.
- Li Puma, G. «Dimensionless analysis of slurry photocatalytic reactors using two-flux and six-flux absorption-scattering models.» *Catalysis Today*, 2007: 78-90.
- Li Puma, Gianluca, y Alberto Brucato. «Dimensionless analysis of slurry photocatalytic reactors using two flux and six flux radiation absorption scattering models.» *Catalysis Today*, 2007: 78-90.
- Li, Kimfung, Xiaoqiang An, Kyeong Hyeon Park, Majeda Khraisheh, y Junwang Tang. «A critical review of CO₂ photoconversion: Catalysts and reactors.» *Catalysis Today*, 2014: 3-12.
- Li, Xiukai, Zongjin Zhuang, Wei Li, y Huiqi Pan. «Photocatalytic reduction of CO₂ over noble metal-loaded and nitrogen-doped mesoporous TiO₂.» *Applied Catalysis A: General*, 2012: 31-38.
- Liang, Yu Teng, Baiju K. Vijayan, Olga Lyandres, Kimberly A. Gray, y Mark C. Hersam. «Effect of Dimensionality on the Photocatalytic Behavior of Carbon-Titania Nanosheet Composites: Charge Transfer at Nanomaterial Interfaces.» *The Journal of Physical Chemical Letters*, 2012: 1760-1765.
- Linic, Suljo, Phillip Christopher, y David B. Ingram. «Plasmonic-metal nanostructures for efficient conversion of solar to chemical energy.» *Nature materials*, 2011: 911-921.
- Liu, Lianjun, Huilei Zhao, Jean M. Andino, y Ying Li. «Photocatalytic CO₂ Reduction with H₂O on TiO₂ Nanocrystals: Comparison of Anatase, Rutile, and Brookite Polymorphs and Exploration of Surface Chemistry.» *ACS Catalysis*, 2012: 1817-1828.
- Marugán, Javier, Rafael van Grieken, Alberto E. Cassano, y Orlando M. Alfano. «Scaling-up of slurry reactors for the photocatalytic oxidation of cyanide with TiO₂ and silica-supported TiO₂ suspensions.» *Catalysis Today*, 2009: 87-93.
- Marugán, Javier, Rafael van Grieken, Cristina Pablos, M. Lucila Satuf, Alberto E. Cassano, y Orlando M. Alfano. «Modeling of a bench-scale photocatalytic reactor for water disinfection from laboratory-scale kinetic data.» *Chemical Engineering Journal*, 2013: 39-45.

- Marugán, Javier, Rafael Van Grieken, Orlando M. Alfano, y Alberto E. Cassano. «Optical and Physicochemical Properties of Silica-Supported TiO₂ Photocatalysts.» *American Institute of Chemical Engineers*, 2006.
- Min, YuLin, Kan Zhang, Wei Zhao, FangCai Zheng, YouCun Chen, y YuanGuang Zhang. «Enhanced chemical interaction between TiO₂ and graphen oxide for photocatalytic decolorization of methylene blue.» *Chemical Engineering Journal*, 2012: 203-210.
- Mishchenko, M. I., y A. Macke. «Asymmetry parameters of the phase function for isolated and densely packed spherical particles with multiple internal inclusions in the geometric optics limit.» *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 1997: 767-771.
- Modest, Michael F. *Radiative Heat Transfer*. Elsevier, 2013.
- Muhammad, Tahir, y Saidina Amin NorAishah. «Advances in visible light responsive titanium oxide-based photocatalysts for CO₂ conversion to hydrocarbon fuels.» *Energy Conversion and Management*, 2013: 194-214.
- Nanophoton. *Nanophoton*. 2016. <https://www.nanophoton.net/raman/raman-spectroscopy.html> (último acceso: 23 de Marzo de 2018).
- NASA. *Climate Nasa*. s.f. <https://climate.nasa.gov/effects/>.
- . *Global Climate Change*. s.f. <https://climate.nasa.gov/causes/>.
- Nature. *Nature.com*. s.f. <https://www.nature.com/subjects/photocatalysis> (último acceso: 21 de Enero de 2018).
- Navez, D., G. Weinberg, G. Mestl, P. Ruiz, y E. M. Gaigneaux. «Influence of the precursor (nature and amount) on the morphology of MoO₃ crytallites supported on silica.» *Studies in Surface Science and Catalysis*, 2000: 609-617.
- Nguyen-Phan, Thuy-Duong, y otros. «The role of graphene oxide content on the adsorption-enhanced photocatalysis of titanium dioxide/graphene oxide composites.» *Chemical Engineering Journal*, 2011: 226-232.
- Ola, Oluwafunmilola, y M. Mercedes Maroto-Valer. «Review of material design and reactor engineering on TiO₂ photocatalysis for CO₂ reduction.» *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 2015: 16-42.
- Ola, Oluwafunmilola, y M. Mercedes Maroto-Valer. «Transition metal oxide based TiO₂ nanoparticles for visible light induced CO₂ photoreduction.» *Applied Catalysis A: General*, 2015: 114-121.
- Palik, E. D. *Handbook of Optical Constants of Solids*. New York: Academic Press, 1985.
- Papadantonakis, Kimberly, y Nate Lewis. *Lewis Research Group Caltech*. Junio de 2016. <http://nsl.caltech.edu/home/solar-fuels/> (último acceso: 21 de Enero de 2018).
- Pasquali, Matteo, y Francesco Santarelli. «Radiative Transfer in Photocatalytic Systems.» *AIChE Journal*, 1996: vol 42.

- Paul, T., P. L. Miller, y T. J. Strathmann. «Visible-light-Mediated TiO₂ photocatalysis of fluoroquinolone antibacterial agents.» *Environmental Science and Technology*, 2007: 4720-4727.
- Quanjun, Xiang, Cheng Bei, y Yu Jiaguo. «Graphene-based photocatalysts for solar-fuel generation.» *Angewandte Chemie International Edition*, 2015: 11350-11366.
- Rambabu, Yalavarthi, y otros. «Photocatalytic reduction of carbon dioxide using graphene oxide wrapped TiO₂ nanotubes.» *Applied Surface Science*, 2019: 48-55.
- Ramos-Huerta, L. A., P. J. Valadés-Pelayo, A. A. Gómez-Llanos, R. S. Ruiz, J. J. Cabello, y C. O. Castillo-Araiza. «Development of a new methodology to determine suspended photocatalyst optical properties.» *Chemical Engineering Journal*, 2020.
- Ren, W., Z. Ai, F. Jia, L. Zhang, X. Fan, y Z. Zou. «Low temperature preparation and visible light photocatalytic activity of mesoporous carbon-doped crystalline TiO₂.» *Applied Catalysis B: Environmental*, 2007: 138-144.
- Rodríguez, Eva M., Gracia Márquez, Miriam Tena, Pedro M. Álvarez, y Fernando J. Beltrán. «Determination of main species involved in the first steps of TiO₂ photocatalytic degradation of organics with the use of scavengers: The case of ofloxacin.» *Applied Catalysis B: Environmental*, 2015: 44-53.
- Sangiorgi, Nicoli, Lucrezia Aversa, Roberta Tatti, Roberto Verucchi, y Alessandra Sanson. «Spectrophotometric Method for Optical Band Gap and Electronic Transitions Determination of Semiconductor Materials.» *Optical Materials*, 2017: 18-25.
- Santos-Juanes, L., y otros. «Modelling the photo-Fenton oxidation of the pharmaceutical paracetamol in water including the effect of photon absorption (VRPA).» *Applied Catalysis B: Environmental*, 2015: 295-301.
- Satuf, María L., Rodolfo J. Brandi, Alberto E. Cassano, y Orlando M. Alfano. «Experimental Method to Evaluate the Optical Properties of Aqueous Titanium Dioxide Suspensions.» *Industrial and Engineering Chemistry*, 2005: 6643-6649.
- Satuf, María L., Rodolfo J. Brandi, Alberto E. Cassano, y Orlando M. Alfano. «Photocatalytic degradation of 4-chlorophenol: A kinetic study.» *Applied Catalysis B: Environmental*, 2008: 37-49.
- Serpone, N., y A. V. Emeline. «Semiconductor photocatalysis - past, present and future outlook.» *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2012: 673-677.
- Solar Fuels Institute. *SOFI*. s.f. <https://www.solar-fuels.org> (último acceso: 21 de Enero de 2018).
- Stack Exchange. *Stack Exchange Chemistry*. 16 de Julio de 2015. <https://chemistry.stackexchange.com/questions/815/how-to-find-the-band-gap-for-a-compound> (último acceso: 11 de Enero de 2019).

- Theurich, J., N. Lindner, y D. W. Bahnemann. «Photocatalytic Degradation of 4-Chlorophenol in Aerated Aqueous Titanium Dioxide Suspensions: A Kinetic and Mechanistic Study.» *Langmuir*, 1996: 6368-6376.
- Tijandra, Angie Davina, y Jun Huang. «Photocatalytic carbon dioxide reduction by photocatalyst innovation.» *Chinese Chemical Letters*, 2018: 734-746.
- Turchi, Craig S., y David F. Ollis. «Photocatalytic degradation of organic water contaminants: mechanisms involving hydroxyl radical attack.» *Journal of Catalysis*, 1990: 178-192.
- University of Leicester. *Using a Scanning Electron Microscope*. 27 de Marzo de 2012.
- Valades Pelayo, Patricio Javier. *SCALE-UP METHODOLOGY FOR BENCH-SCALE SLURRY PHOTOCATALYTIC REACTORS USING COMBINED IRRADIATION AND KINETIC MODELLING*. London, Ontario: The University of Western Ontario, 2014.
- Wang, Jian, Russell J. Boyd, y Aatto Laaksonen. «A hybrid quantum mechanical force field molecular dynamics simulation of liquid methanol: Vibrational frequency shifts as a probe of the quantum mechanical/molecular mechanical coupling.» *The Journal of Chemical Physics*, 1996: 7261-7269.
- Yale. *Yale Environment 360*. s.f.
https://e360.yale.edu/features/will_climate_change_jam_the_global_ocean_conveyor_belt.
- Yiagu, Yu, Li Xin, Wen Jiuqing, Low Jingxiang, y Fang Yueping. «Design and fabrication of semiconductor photocatalyst for photocatalytic reduction of CO₂ to solar fuel.» *Science China Materials*, 2014: 70-100.
- Zhiwei, Fu, y otros. «A stable covalent organic framework for photocatalytic carbon dioxide reduction.» *Chemical Science*, 2020: 543-550.

Anexo A – Características deseadas en fotocatalizadores

En el presente anexo se resumen las estrategias de mejora de los catalizadores utilizados en fotocátalisis.

A.1 Excitación bajo luz visible

Como se menciona anteriormente, lograr que un catalizador absorba luz en el rango visible del espectro electromagnético permitiría aprovechar una mayor cantidad de la luz proveniente del Sol. Para ello existen, generalmente, cinco estrategias para incrementar la capacidad del fotocatalizador de excitarse en luz visible:

- Dopaje de impurezas
- Defectos estructurales
- Sensitización
- Efecto de resonancia del plasmón de superficie
- Solución sólida

Introducir impurezas, ya sean metálicas o no metálicas, genera estados de electrones localizados (LS) dentro de la banda prohibida lo que permite la excitación de los electrones en dos o más pasos, reduciendo así, la cantidad de energía necesaria de los fotones que inciden sobre el catalizador. Para esto, es necesario que el tiempo de vida de un electrón en un estado localizado sea lo suficientemente largo como para permitir que exista la segunda foto-excitación ([Serpone y Emeline 2012](#)).

Las impurezas no metálicas pueden ser nitrógeno (N), carbono (C), azufre (S), fósforo (P), entre otros. De estos destaca el nitrógeno por su capacidad de inducir sensibilidad foto-catalítica en luz visible. El N al sustituir al oxígeno (O) de la estructura en TiO₂ genera un nuevo estado N 2p. Dicho estado es de mayor energía que el estado O 2p original, lo cual lo posiciona por encima de la banda de valencia original, dando como resultado una disminución en la energía de banda prohibida ([Li, y otros 2012](#)).

Por otra parte, las impurezas metálicas también generan niveles o estados dentro de la banda prohibida. Además, pueden funcionar como trampas de electrones o como sitios activos. Generalmente son metales con orbitales d y f por lo que los más utilizados son los metales de transición, aunque no exclusivamente. Así, cobre (Cu), hierro (Fe), cerio (Ce), oro (Au), plata (Ag), platino (Pt), paladio (Pd), rutenio (Ru) han sido utilizados como dopantes en la reducción foto-catalítica de CO₂ ([Yiaguo, y otros 2014](#)).

Introducir defectos superficiales, como vacantes de oxígeno, en el catalizador puede incrementar la actividad foto-catalítica y la absorción de luz en el rango visible. Las vacantes de oxígeno modifican la estructura electrónica mejorando, además, el transporte y separación de cargas, así como el incremento de sitios activos para la adsorción y reducción del CO₂ ([Yiaguo, y](#)

otros 2014). Las vacantes de oxígeno pueden donar electrones desapareados a los átomos de titanio (en TiO_2) generando Ti^{3+} . Dichas especies, fungen como sitios de adsorción en donde el CO_2 se disocia espontáneamente generando el radical CO_2^- . Así, defectos estructurales promueven no solo la absorción de luz visible, sino la reacción misma (Liu, y otros 2012).

Por otra parte, la sensitización de los catalizadores con colorantes es otra estrategia a seguir con el objetivo de mover el rango de absorción de luz hacia el rango de luz visible.

Hoy en día, se sabe que el colorante es el aceptor de fotones de baja energía (luz visible), oxidándose y transfiriendo electrones a la banda de conducción del semiconductor (Grätzel 2001). Esto permite el aprovechamiento de luz visible y ayuda a evitar la recombinación de cargas debido a la separación de las mismas por la interface semiconductor/colorante; sin embargo, la estabilidad del colorante es un problema a resolver (Yiaguó, y otros 2014), pues de no existir un buen agente de sacrificio que done electrones, el colorante terminará mineralizando y perdiendo todo efecto sobre el catalizador.

Otra alternativa, análoga a la sensitización, es el efecto de resonancia del plasmón de superficie. Aquí, metales nobles nano-particulados con electrones libres son embebidos en la superficie del semiconductor. Al incidir luz sobre dichas partículas, los electrones comienzan a oscilar colectivamente. Dicha oscilación es conocida como el efecto de resonancia del plasmón de superficie y permite a la partícula metálica inyectar electrones a la banda de conducción del catalizador (Linic, Christopher y Ingram 2011) como se muestra en la Figura A.1 (Yiaguó, y otros 2014).

Finalmente, la solución sólida es una alternativa más para mejorar la absorción de luz en el rango visible. Consiste en agregar un catalizador semiconductor con energía de banda prohibida baja, a un catalizador con energía de brecha amplia. En esta opción, se ajustan las propiedades electrónicas, como el tamaño de la energía de brecha, y por ende el desempeño foto-catalítico. Esto se logra regulando la razón de composiciones de ambos catalizadores (Yiaguó, y otros 2014).

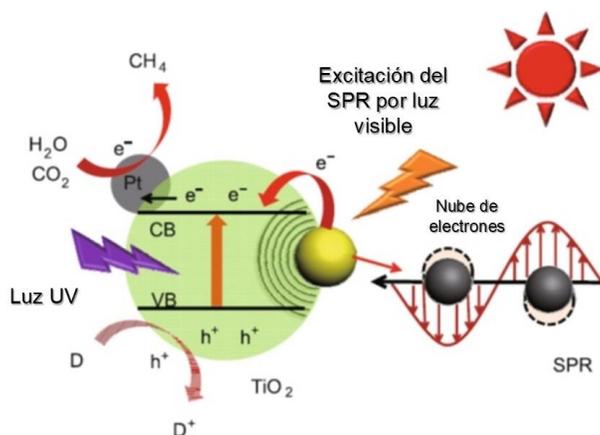


Figura A.1 Diagrama del proceso foto-catalítico para la reducción de CO_2 mediante el efecto de resonancia del plasmón de superficie (SPR). (Yiaguó, y otros 2014)

En resumen, para mejorar la excitación de electrones bajo luz visible, generar niveles o estados dentro de la energía de brecha permite a los electrones “escalar” a través de la misma requiriendo menos energía para subir al siguiente nivel que la necesaria para sobrepasar la banda prohibida en un solo paso. Por otra parte, un corrimiento al rojo de la energía de brecha reduce el tamaño de la banda prohibida. Esto se traduce en una menor energía (mayor longitud de onda) requerida para promover un electrón.

A.2 Separación y transporte de cargas

Como se menciona anteriormente, es necesario evitar la recombinación de cargas tanto en el volumen como en la superficie del catalizador. Esto debido a que son las cargas, las principales responsables de la reacción.

Para promover la transferencia de cargas y su separación, existen diferentes estrategias. Fotocatalizadores nanoestructurados, hetero-acoplamiento de semiconductores y hetero-acoplamiento semiconductor/nano-carbono son tres de ellas (Yiaguó, y otros 2014).

Los fotocatalizadores nanoestructurados son materiales con al menos una de sus dimensiones con un tamaño entre 1 y 100 nm. Pueden ser de diferentes formas, partículas, tubos, cables, fibras, barras, etc (Chen, y otros 2012). Estos materiales foto-catalíticos poseen diversas estructuras, desde nano-cristales de dimensión cero (0D), pasando por barras o fibras de 1D y láminas 2D, hasta estructuras tridimensionales (3D) (Yiaguó, y otros 2014). Entre las ventajas que presentan se encuentra una mayor área superficial, lo que provee de un área de reacción más grande que en catalizadores voluminosos. La absorción óptica mejora, lo que permite la misma absorción de luz con menos cantidad de catalizador (Chen, y otros 2012).

Por otra parte, con materiales nanoestructurados se obtienen menores longitudes de migración de especies cargadas (e^- y h^+), esto debido a que son partículas muy pequeñas, usualmente por debajo del tamaño del radio de Bohr, que es la distancia promedio entre ambas especies cargadas después de haberse generado. Esto permite que, en ocasiones, los electrones generados sean directamente enviados a la superficie del material, lo que puede eliminar la recombinación y el transporte de las cargas en el volumen catalítico (Chen, y otros 2012).

Además, los semiconductores nanoestructurados poseen una mayor solubilidad debida a su alta energía superficial, pudiendo conceder soluciones “transparentes” de catalizador y por ende mejorando la eficiencia al disminuir la dispersión de fotones. (Chen, y otros 2012).

El hetero-acoplamiento de semiconductores es otra estrategia utilizada para la mejora en la promoción y separación de cargas. El propósito es generar una frontera entre dos semiconductores, uno con la banda de conducción más negativa que el otro y con una energía de brecha menor. Así, se promueve la transferencia de electrones de la banda de conducción más negativa a la del otro catalizador (Muhammad y NorAishah 2013). En la Figura A.2 se muestra un ejemplo de este enfoque. El reto se encuentra en la construcción de fases en donde la posición de las bandas sea adecuada para esta transferencia. Esta estrategia incrementa el tiempo de vida de las especies

cargadas y mejora el transporte interfacial de las mismas a los sustratos adsorbidos (Yiaguó, y otros 2014).

En la misma dirección se encuentra la utilización de semiconductores/nano-carbono hetero-acoplados. En este caso, también se genera una frontera entre ambos materiales. Además, al igual que en el hetero-acoplamiento de semiconductores, las posiciones de las bandas juegan un papel importante. Sin embargo, estos materiales acoplados tienen la ventaja de tener buenas propiedades como una alta conductividad electrónica, alta área superficial y estabilidad mecánica y química.

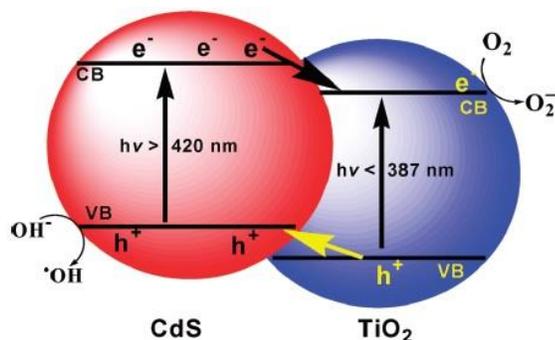


Figura A.2 Transferencia y separación de cargas en semiconductores (TiO₂ y CdS) hetero-acoplados (Serpone y Emeline 2012).

Dentro de los materiales candidatos con estas propiedades se encuentran los nanotubos de carbono (CNT) y el grafeno. La elección entre ambos puede depender de la estructura del semiconductor a acoplarse, ya que empatar las estructuras resulta benéfico para el contacto interfacial y las propiedades optoelectrónicas. Así, el acoplamiento 1D-2D de CNT/TiO₂ resulta en una mejora de propiedades menor a la observada con la unión 2D-2D de grafeno/TiO₂ (Figura A.3) (Liang, y otros 2012).

De esta forma, la separación y transporte de cargas se ve promovida al modificar la estructura del catalizador de forma que las propiedades optoelectrónicas cambien. Por un lado, disminuir el tamaño para incrementar el área superficial y disminuir la distancia de transporte a la superficie de las especies cargadas. Por otra parte, acoplar las propiedades debidas a la estructura de bandas de dos semiconductores diferentes para así mejorar la separación de cargas y la absorción de luz.

A.3 Adsorción, cinética acelerada y reacciones no deseadas

Dentro de los aspectos a mejorar en un catalizador para la reducción foto-catalítica de dióxido de carbono se encuentra la adsorción del CO₂ sobre el catalizador mismo, acelerar la cinética de reacción con el objetivo de tener mejores eficiencias e inhibir reacciones no deseadas como la producción de hidrógeno o la oxidación de los compuestos provenientes de la reducción del dióxido de carbono.

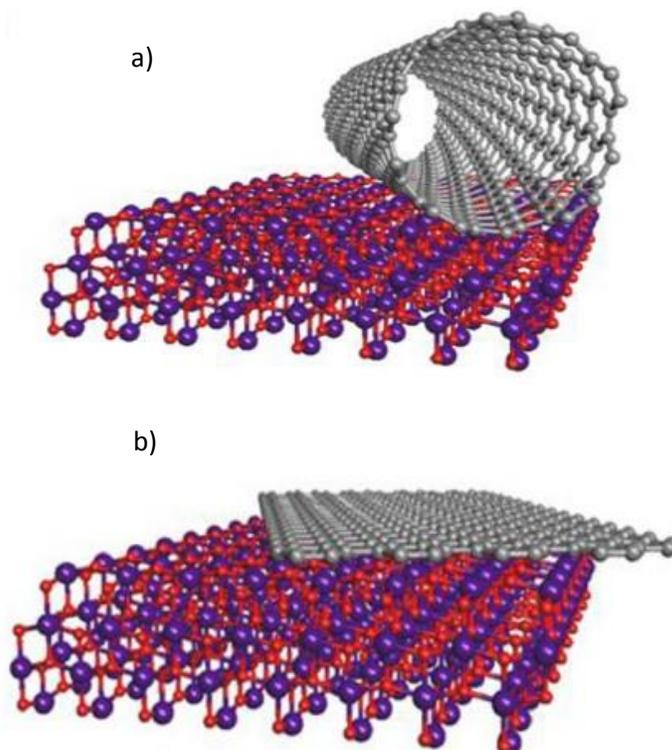


Figura A.3 a) Interfaz 1D-2D CNT-TiO₂ y b) Interfaz 2D-2D Grafeno-TiO₂ (Liang, y otros 2012).

Aumentar el área superficial es un primer paso en materia de incrementar la adsorción, esto genera más sitios de adsorción sobre los cuales se puede anclar la molécula. Además, al ser el CO₂ una molécula ácida, introducir grupos funcionales básicos como aminas permite incrementar la capacidad del catalizador de adsorber al gas. Introducir grupos funcionales en la superficie del catalizador también se puede lograr mediante el uso de (hidro)óxidos sólidos básicos como NaOH, MgO o ZrO₂, modificando estos la superficie de manera similar a los grupos funcionales básicos. Finalmente, si el catalizador tiene vacantes de oxígeno, se genera una carga electrónica positiva (Ti³⁺) y se fomenta la adsorción de CO₂ por la existencia de sitios de adsorción en donde se ancla el oxígeno de la molécula del gas de efecto invernadero (Yiaguó, y otros 2014).

En cuanto a la aceleración de la cinética se ha planteado la utilización de catalizadores meso-porosos que incrementen el número de sitios activos, el área superficial y la absorción de luz, además de que permiten el acceso de los reactantes a los sitios activos y mejoran la dispersión. Así mismo, soportes meso-porosos pueden ser usados en conjunto con catalizadores semiconductores para incrementar la actividad catalítica. También, utilizar zeolitas con centros aislados donde con foto-catalizadores nano-particulados ha sido una estrategia en este sentido (Yiaguó, y otros 2014).

Por otra parte, el uso de co-catalizadores permite acelerar la reacción ya que funcionan como separadores de carga evitando la recombinación y mejorando el transporte de cargas, además de que proveen de sitios de reacción y reducen el potencial requerido para llevar a cabo dichas reacciones. (Yiaguó, y otros 2014).

Aún en relación con la aceleración de la cinética, es de interés evitar la oxidación de los productos de la foto-reducción por lo que, en ocasiones, se utilizan agentes de sacrificio donadores de electrones como el EDTA (Yiaguó, y otros 2014).

Por la parte de las reacciones no deseadas, principalmente se busca atacar la evolución de hidrógeno y la oxidación de los productos de la reducción. Aquí, es importante desarrollar catalizadores selectivos que permitan la reducción de CO_2 y no la generación de H_2 . Una alternativa es utilizar co-catalizadores estructurados con una concha de un catalizador que proteja a otro, siendo este último el encargado de tomar los electrones del catalizador principal y el primero, responsable de la reacción selectiva. Un ejemplo de este tipo de catalizadores se muestra en la Figura A.4. En cuanto a la oxidación de los productos de reducción, existen alternativas como la mencionada anteriormente, en donde se utilizan agentes de sacrificio, pero también existen opciones como el uso de celdas foto-electro-químicas (PEC), tecnología que combina la foto-catálisis con la electroquímica y permite separar en cámaras, ambas reacciones, reducción y oxidación (Yiaguó, y otros 2014).

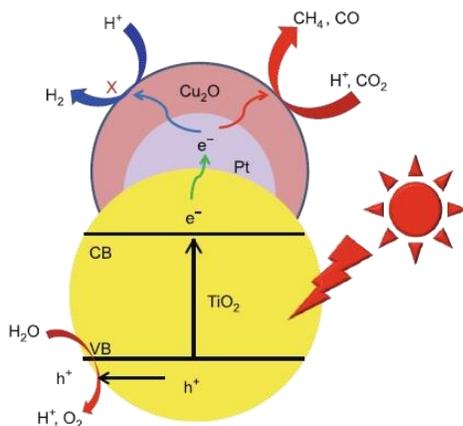


Figura A.4 Co-catalizador Pt@Cu₂O en TiO₂ para la reducción foto-catalítica de CO₂ (Yiaguó, y otros 2014).

Anexo B - Isoactinidad

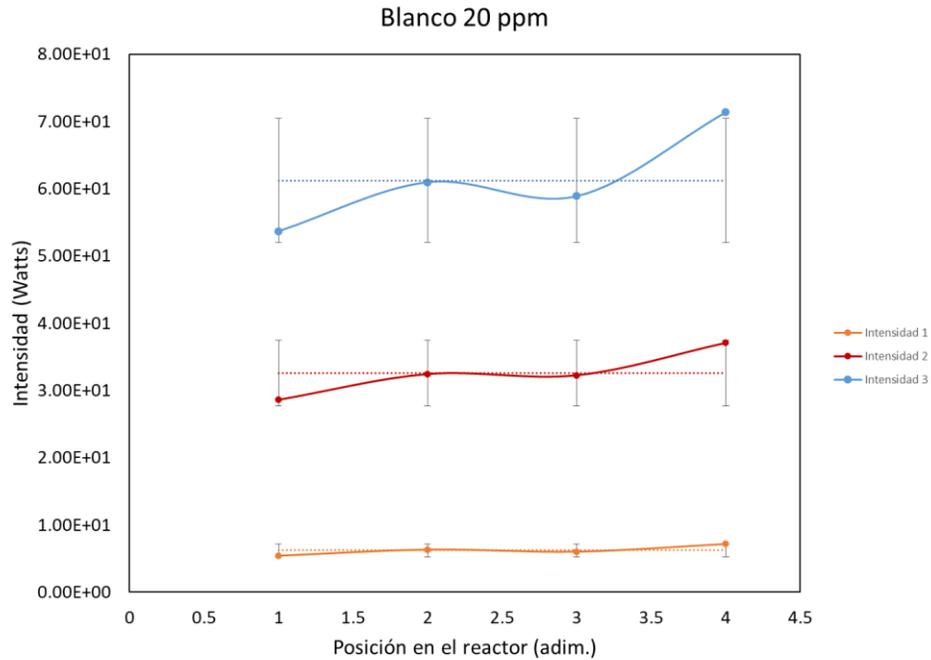


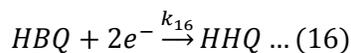
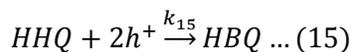
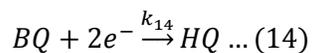
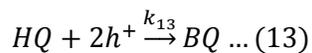
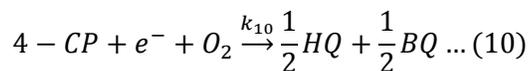
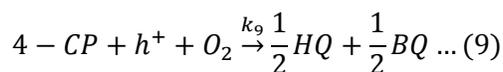
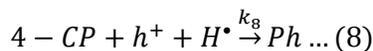
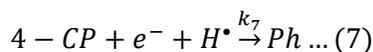
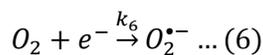
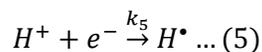
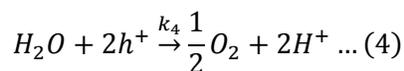
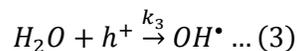
Figura B.1 Análisis de isoactinidad con Óxido de Grafeno y Luz blanca a 0.190 W/m² (Intensidad 1), 0.823 W/m² (Intensidad 2), 1.730 W/m² (Intensidad 3)

Se tomaron mediciones en las paredes laterales del sistema presentado en la Figura 6. Dichas mediciones se toman en 4 posiciones diferentes que corresponden a 2, 4, 6 y 8 cm respectivamente. Se considera isoactínico si la diferencia entre cada una de las mediciones no difiere en más de un 10% del promedio. En la Figura B.1 se observa que las mediciones difieren hasta en un 15% del promedio; sin embargo, esta diferencia permite la suposición de condiciones axisimétricas a pesar de que no describe un comportamiento completamente isoactínico.

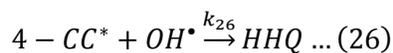
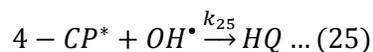
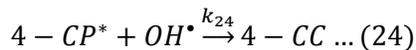
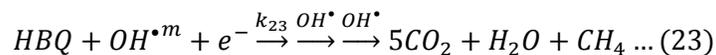
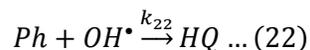
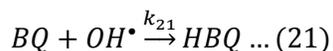
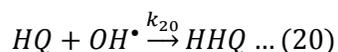
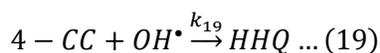
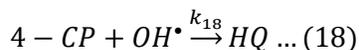
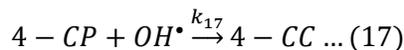
Anexo C - Horiuti

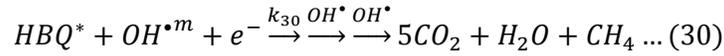
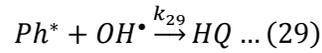
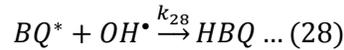
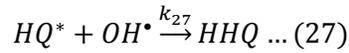
Paso de reacción elemental	Fotoreducción de CO ₂ a metanol				
	v ₁	v ₂	v ₃	v ₄	v ₅
$GO \xrightarrow{h\nu} e^- + h^+$	4	7	6	10	19
$CO_2 + S \xrightleftharpoons[k_3]{k_2} {}_2CO_{2ad}$	1	1	2	1	2
$H^+ + S \xrightleftharpoons[k_5]{k_4} H_{ad}$	0	0	1	0	1
$e^- + h^+ \xrightarrow{k_6} calor$	1	1	1	1	1
$H_2O + h^+ \xrightleftharpoons[k_8]{k_7} OH^* + H^+$	1	2	1	3	2
$H_2O + 2h^+ \xrightleftharpoons[k_{10}]{k_9} 1/2 O_2 + 2H^+$	1	2	2	3	4
$H^+ + e^- \xrightleftharpoons[k_{12}]{k_{11}} H^*$	0	0	0	0	6
${}_2CO_{2ad} + e^- \xrightarrow{k_{13}} COO^*_{ad}$	1	1	2	1	2
$COO^*_{ad} + H^+ \xrightarrow{k_{14}} {}^*COOH_{ad}$	1	1	1	1	1
$COO^*_{ad} + H_{ad} \xrightarrow{k_{15}} {}^*COOH_{ad}$	0	0	1	0	1
${}^*COOH_{ad} + e^- \xrightarrow{k_{16}} CO_{ad} + OH^-$	0	0	2	0	2
$CO_{ad} \xrightleftharpoons[k_{28}]{k_{27}} CO_{(g)} + S$	0	0	2	0	0
${}^*COOH_{ad} + e^- \xrightarrow{k_{17}} COOH^-$	1	1	0	1	0
$CO_{ad} + 4e^- + H^+ \xrightarrow{k_{18}} CH^*_{ad}$	1	1	0	0	2
$COOH^- + H^+ \xrightarrow{k_{19}} HCOOH$	1	1	0	1	0
$HCOOH + 2e^- + 2H^+ \xrightarrow{k_{20}} H_2CO + H_2O$	0	1	0	1	0
$CH^*_{ad} + H^+ \xrightarrow{k_{21}} H_2C^*_{ad}$	0	0	0	0	2
$H_2C^*_{ad} + H^+ \xrightarrow{k_{22}} H_3C^*_{ad}$	0	0	0	0	2
$H_3C^* + OH^- \xrightarrow{k_{24}} CH_3OH_{(l)}$	0	0	0	0	2
$H_2CO + 2e^- + 2H^+ \xrightarrow{k_{25}} CH_3OH_{(l)}$	0	0	0	1	0

$OH^{\bullet} + e^{-} \xrightarrow{k_{29}} OH^{-}$	1	2	1	1	0
$OH^{-} + H^{+} \xrightarrow{k_{30}} H_2O$	1	2	3	3	2

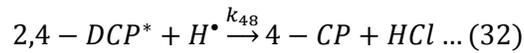
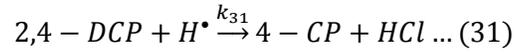


Ataque del hidroxilo

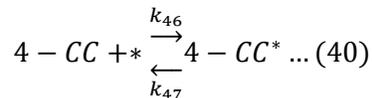
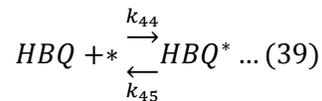
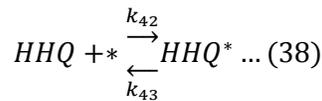
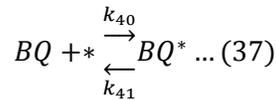
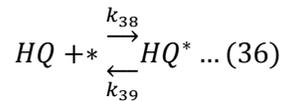
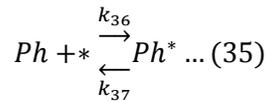
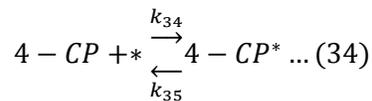
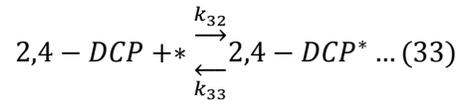




Ataque del radical hidrógeno



Adsorción



La tasa de degradación del 2,4 DCP:

$$-r_{DCP} = k_{31}[DCP][H^\bullet] + k_{48}[DCP^*][H^\bullet]a_s \dots (i)$$

$$-r_{DCP^*} = -k_{32}[DCP][*] + k_{33}[DCP^*]a_s + k_{48}[DCP^*][H^\bullet]a_s \dots (ii)$$

$$[DCP^*] = \frac{k_{32}[DCP][*]}{k_{33}a_s + k_{48}[H^*]a_s} \dots (iii)$$

Sustituyendo (iii) en (i):

$$-r_{DCP} = k_{31}[DCP][H^*] + k_{48} \frac{k_{32}[DCP][*]}{k_{33}a_s + k_{48}[H^*]a_s} [H^*]a_s \dots (iv)$$

Definiendo

$$K_{48} = \frac{k_{48}}{k_{33}} \dots (v)$$

Sustituyendo (v) en (iv)

$$-r_{DCP} = k_{31}[DCP][H^*] + K_{48} \frac{k_{32}[DCP][*]}{1 + K_{48}[H^*]} [H^*] \dots (vi)$$

Generación de radicales H[•]:

$$r_{H^{\bullet}} = k_5[H^+][e^-] - k_7[4 - CP][e^-][H^{\bullet}] - k_8[4 - CP][h^+][H^{\bullet}] - k_{31}[DCP][H^{\bullet}] - K_{48} \frac{k_{32}[DCP][*]}{1 + K_{48}[H^{\bullet}]} [H^{\bullet}] \dots (vii)$$

Generación de H⁺:

$$r_{H^+} = k_4[H_2O]^{\frac{1}{2}}[h^+] - k_5[H^+][e^-] - k_3[H_2O][h^+] \dots (viii)$$

Asumiendo una concentración constante de agua se define

$$K_4 = k_4[H_2O]^{\frac{1}{2}} \quad y \quad K_3 = k_3[H_2O] \dots (ix)$$

$$k_0 = K_4 - K_3 \dots (x)$$

Asumiendo que la concentración de h⁺ es igual a la concentración de e⁻ y sustituyendo x en viii:

$$r_{H^+} = k_0[h^+] - k_5[H^+][h^+] \dots (xi)$$

Generación de huecos:

$$r_{h^+} = k_1Ia_c - k_2[h^+]^2v_p - k_0[h^+]a_s - k_8[4 - CP][h^+][H^{\bullet}] - k_9[4 - CP][h^+][O_2] - k_{13}[HQ][h^+]^2 - k_{15}[HHQ][h^+]^2 \dots (xii)$$

Tasa de degradación de 4-CP:

$$-r_{4-CP} = k_7[e^-][4 - CP][H^{\bullet}] + k_8[h^+][4 - CP][H^{\bullet}] + k_9[4 - CP][h^+][O_2] + k_{10}[4 - CP][e^-][O_2] + k_{17}[4 - CP][OH^{\bullet}] + k_{18}[4 - CP][OH^{\bullet}] + k_{24}[4 - CP^*][OH^{\bullet}] + k_{25}[4 - CP^*][OH^{\bullet}] - k_{31}[DCP][H^{\bullet}] - K_{48} \frac{k_{32}[DCP][*]}{1 + K_{48}[H^{\bullet}]} [H^{\bullet}] \dots (xiii)$$

$$-r_{4-CP^*} = -k_{34}[4 - CP][*] + k_{35}[4 - CP^*]a_s + k_{24}[4 - CP^*][OH^{\bullet}]a_s + k_{25}[4 - CP^*][OH^{\bullet}]a_s \dots (xiv)$$

Definiendo

$$K_{24} = k_{24} + k_{25} \dots (xv)$$

Sustituyendo xv en xiv y despejando

$$[4 - CP^*] = \frac{k_{34}[4 - CP][*]}{k_{35}a_s + K_{24}[OH^*]a_s} \dots (xvi)$$

Tasa de degradación de HQ:

$$\begin{aligned} -r_{HQ} = & -k_9[h^+]^2[4 - CP]^2[O_2]^2 - k_{10}[e^-]^2[4 - CP]^2[O_2]^2 + k_{13}[HQ][h^+]^2 - k_{14}[BQ][e^-]^2 \\ & - k_{18}[4 - CP][OH^*] + k_{20}[HQ][OH^*] - k_{22}[Ph][OH^*] - k_{25}[4 - CP^*][OH^*]a_s \\ & + k_{27}[HQ^*][OH^*]a_s - k_{22}[Ph^*][OH^*]a_s \dots (xvii) \end{aligned}$$

$$-r_{HQ^*} = -k_{38}[HQ][*] + k_{39}[HQ^*]a_s + k_{27}[HQ^*][OH^*]a_s \dots (xviii)$$

$$[HQ^*] = \frac{k_{38}[4 - CP][*]}{k_{39}a_s + k_{27}[OH^*]a_s} \dots (xix)$$

Tasa de degradación de HHQ:

$$\begin{aligned} -r_{HHQ} = & k_{15}[HHQ][h^+]^2 - k_{16}[HBQ][e^-]^2 - k_{19}[4 - CC][OH^*] - k_{20}[HQ][OH^*] \\ & - k_{26}[4 - CC^*][OH^*]a_s - k_{27}[HQ^*][OH^*]a_s \dots (xx) \end{aligned}$$

Tasa de degradación de Ph:

$$\begin{aligned} -r_{Ph} = & -k_7[4 - CP][e^-][H^*] - k_8[4 - CP][h^+][H^*] + k_{22}[Ph][OH^*] \\ & + k_{29}[Ph^*][OH^*]a_s \dots (xxi) \end{aligned}$$

$$-r_{Ph^*} = -k_{36}[Ph][*] + k_{37}[Ph^*]a_s + k_{29}[Ph^*][OH^*]a_s \dots (xxii)$$

$$[Ph^*] = \frac{k_{36}[Ph][*]}{k_{37}a_s + k_{29}[OH^*]a_s} \dots (xxiii)$$

Tasa de degradación de 4-CC:

$$\begin{aligned} -r_{4-CC} = & -k_{17}[4 - CP][OH^*] + k_{19}[4 - CC][OH^*] - k_{24}[4 - CP^*][OH^*]a_s \\ & + k_{26}[4 - CC^*][OH^*]a_s \dots (xxiv) \end{aligned}$$

$$-r_{4-CC^*} = -k_{46}[4 - CC][*] + k_{47}[4 - CC^*]a_s + k_{26}[4 - CC^*][OH^*]a_s \dots (xxv)$$

$$[4 - CC^*] = \frac{k_{46}[4 - CC][*]}{k_{47}a_s + k_{26}[OH^*]a_s} \dots (xxvi)$$

Tasa de degradación de BQ:

$$\begin{aligned} -r_{BQ} = & -k_9[h^+]^2[4 - CP]^2[O_2]^2 - k_{10}[e^-]^2[4 - CP]^2[O_2]^2 - k_{13}[HQ][h^+]^2 + k_{14}[BQ][e^-]^2 \\ & + k_{21}[BQ][OH^*] - k_{28}[BQ^*][OH^*]a_s \dots (xxvii) \end{aligned}$$

$$-r_{BQ^*} = -k_{40}[BQ][*] + k_{41}[BQ^*]a_s + k_{28}[BQ^*][OH^*]a_s \dots (xxviii)$$

$$[BQ^*] = \frac{k_{40}[BQ][*]}{k_{41}a_s + k_{28}[OH^*]a_s} \dots (xxix)$$

Tasa de degradación de HBQ:

$$-r_{HBQ} = -k_{15}[HHQ][h^+]^2 + k_{16}[HBQ][e^-]^2 - k_{21}[BQ][OH^\bullet] + k_{23}[HBQ][OH^\bullet]^m - k_{28}[BQ^*][OH^\bullet]a_s + k_{30}[HBQ^*][OH^\bullet]^m a_s \dots (xxx)$$

$$-r_{HBQ^*} = -k_{44}[HBQ][*] + k_{45}[HBQ^*]a_s + k_{30}[HBQ^*][OH^\bullet]^m a_s \dots (xxxi)$$

$$[HBQ^*] = \frac{k_{44}[HBQ][*]}{k_{45}a_s + k_{30}[OH^\bullet]^m a_s} \dots (xxxii)$$

Tasa de consumo de OH:

$$\begin{aligned} -r_{OH^\bullet} = & -k_3[H_2O][h^+] + k_{17}[4 - CP][OH^\bullet] + k_{18}[4 - CP][OH^\bullet] + k_{19}[4 - CC][OH^\bullet] \\ & + k_{20}[HQ][OH^\bullet] + k_{21}[BQ][OH^\bullet] + k_{22}[Ph][OH^\bullet] + k_{23}[HBQ][OH^\bullet] \\ & + k_{24}[4 - CP^*][OH^\bullet] + k_{25}[4 - CP^*][OH^\bullet] + k_{26}[4 - CC^*][OH^\bullet] \\ & + k_{27}[HQ^*][OH^\bullet] + k_{28}[BQ^*][OH^\bullet] + k_{29}[Ph^*][OH^\bullet] \\ & + k_{30}[HBQ^*][OH^\bullet] \dots (xxxiii) \end{aligned}$$

Sustituyendo (xxxii), (xxix), (xxvi), (xxiii), (xix) y (xvi) en (xxxiii)

$$\begin{aligned} -r_{OH^\bullet} = & -k_3[H_2O][h^+] + k_{17}[4 - CP][OH^\bullet] + k_{18}[4 - CP][OH^\bullet] + k_{19}[4 - CC][OH^\bullet] \\ & + k_{20}[HQ][OH^\bullet] + k_{21}[BQ][OH^\bullet] + k_{22}[Ph][OH^\bullet] + k_{23}[HBQ][OH^\bullet] \\ & + k_{24} \frac{k_{34}[4 - CP][*]}{k_{35}a_s + K_{24}[OH^\bullet]a_s} [OH^\bullet] + k_{25} \frac{k_{34}[4 - CP][*]}{k_{35}a_s + K_{24}[OH^\bullet]a_s} [OH^\bullet] \\ & + k_{26} \frac{k_{46}[4 - CC][*]}{k_{47}a_s + k_{26}[OH^\bullet]a_s} [OH^\bullet] + k_{27} \frac{k_{38}[4 - CP][*]}{k_{39}a_s + k_{27}[OH^\bullet]a_s} [OH^\bullet] \\ & + k_{28} \frac{k_{40}[BQ][*]}{k_{41}a_s + k_{28}[OH^\bullet]a_s} [OH^\bullet] + k_{29} \frac{k_{36}[Ph][*]}{k_{37}a_s + k_{29}[OH^\bullet]a_s} [OH^\bullet] \\ & + k_{30} \frac{k_{44}[HBQ][*]}{k_{45}a_s + k_{30}[OH^\bullet]^m a_s} [OH^\bullet] \dots (xxxiv) \end{aligned}$$

Definiendo

$$\begin{aligned} K_0 = k_3[H_2O]; K_{17} = k_{17} + k_{18}; K_{24} = k_{24} + k_{25}; K_{35} = \frac{K_{24}}{k_{35}}; K_{26} = \frac{k_{26}}{k_{47}}; K_{27} = \frac{k_{27}}{k_{39}}; K_{28} \\ = \frac{k_{28}}{k_{41}}; K_{29} = \frac{k_{29}}{k_{37}}; K_{30} = \frac{k_{30}}{k_{45}} \dots (xxxv) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
-r_{OH^\bullet} = & -K_0[h^+] + K_{17}[4 - CP][OH^\bullet] + k_{19}[4 - CC][OH^\bullet] + k_{20}[HQ][OH^\bullet] + k_{21}[BQ][OH^\bullet] \\
& + k_{22}[Ph][OH^\bullet] + k_{23}[HBQ][OH^\bullet] + K_{35} \frac{k_{34}[4 - CP][*]}{1 + K_{35}[OH^\bullet]} [OH^\bullet] \\
& + K_{26} \frac{k_{46}[4 - CC][*]}{1 + K_{26}[OH^\bullet]} [OH^\bullet] + K_{27} \frac{k_{38}[4 - CP][*]}{1 + K_{27}[OH^\bullet]} [OH^\bullet] \\
& + K_{28} \frac{k_{40}[BQ][*]}{1 + K_{28}[OH^\bullet]} [OH^\bullet] + K_{29} \frac{k_{36}[Ph][*]}{1 + K_{29}[OH^\bullet]} [OH^\bullet] \\
& + K_{30} \frac{k_{44}[HBQ][*]}{1 + K_{30}[OH^\bullet]^m} [OH^\bullet] \dots (xxxvi)
\end{aligned}$$

Asumiendo que la concentración del radical hidroxilo en la superficie es muy alta y constante y suponiendo estado estacionario:

$$[OH^\bullet] = \frac{K_0[h^+]}{\sum_{j=1}^n R_j [k_j + K_j K_{jII}[*]]} \dots (xxxvii)$$

Despejando h+

$$[h^+] = \frac{[OH^\bullet] \sum_{j=1}^n R_j [k_j + K_j K_{jII}[*]]}{K_0} \dots (xxxviii)$$

Sustituyendo (xxxviii) en (xii)

$$\begin{aligned}
r_{h^+} = & k_1 I a_c - k_2 \left[\frac{[OH^\bullet] \sum_{j=1}^n R_j [k_j + K_j K_{jII}[*]]}{K_0} \right]^2 v_p - k_0 \left[\frac{[OH^\bullet] \sum_{j=1}^n R_j [k_j + K_j K_{jII}[*]]}{K_0} \right] a_s \\
& - k_8 [4 - CP] \left[\frac{[OH^\bullet] \sum_{j=1}^n R_j [k_j + K_j K_{jII}[*]]}{K_0} \right] [H^\bullet] \\
& - k_9 [4 - CP] \left[\frac{[OH^\bullet] \sum_{j=1}^n R_j [k_j + K_j K_{jII}[*]]}{K_0} \right] [O_2] \\
& - k_{13} [HQ] \left[\frac{[OH^\bullet] \sum_{j=1}^n R_j [k_j + K_j K_{jII}[*]]}{K_0} \right]^2 \\
& - k_{15} [HHQ] \left[\frac{[OH^\bullet] \sum_{j=1}^n R_j [k_j + K_j K_{jII}[*]]}{K_0} \right]^2 \dots (xxxix)
\end{aligned}$$

Definiendo

$$\xi = \sum_{j=1}^n R_j [k_j + K_j K_{jII}[*]] \dots (xl)$$

$$\begin{aligned}
r_{h^+} = & k_1 I a_c - k_2 \left[\frac{[OH^*]\xi}{K_0} \right]^2 v_p - k_0 \left[\frac{[OH^*]\xi}{K_0} \right] a_s - k_8 [4 - CP] \left[\frac{[OH^*]\xi}{K_0} \right] [H^*] \\
& - k_9 [4 - CP] \left[\frac{[OH^*]\xi}{K_0} \right] [O_2] - k_{13} [HQ] \left[\frac{[OH^*]\xi}{K_0} \right]^2 \\
& - k_{15} [HHQ] \left[\frac{[OH^*]\xi}{K_0} \right]^2 \dots (xli)
\end{aligned}$$

Dividiendo xli por ξ^2

$$\begin{aligned}
r_{h^+} = & \frac{k_1 I a_c}{\xi^2} - k_2 \left[\frac{[OH^*]}{K_0} \right]^2 v_p - k_0 \left[\frac{[OH^*]}{K_0 \xi} \right] a_s - k_8 [4 - CP] \left[\frac{[OH^*]}{K_0 \xi} \right] [H^*] \\
& - k_9 [4 - CP] \left[\frac{[OH^*]}{K_0 \xi} \right] [O_2] - k_{13} [HQ] \left[\frac{[OH^*]}{K_0} \right]^2 - k_{15} [HHQ] \left[\frac{[OH^*]}{K_0} \right]^2 \dots (xlii)
\end{aligned}$$

Resolviendo para OH:

$$\begin{aligned}
[OH^*] \\
= & \frac{- \left[\left[\frac{-k_0}{K_0 \xi} \right] a_s - \left[\frac{k_8 [4 - CP]}{K_0 \xi} \right] [H^*] - \left[\frac{k_9 [4 - CP]}{K_0 \xi} \right] [O_2] \right] \pm \sqrt{\left(\left[\frac{-k_0}{K_0 \xi} \right] a_s - \left[\frac{k_8 [4 - CP]}{K_0 \xi} \right] [H^*] - \left[\frac{k_9 [4 - CP]}{K_0 \xi} \right] [O_2] \right)^2 - 4 \left(\frac{-k_2}{K_0^2} v_p - \frac{k_{13} [HQ]}{K_0^2} - \frac{k_{15} [HHQ]}{K_0^2} \right) \left(\frac{k_1 I a_c}{\xi^2} \right)}}{2 \left(\frac{-k_2}{K_0^2} v_p - \frac{k_{13} [HQ]}{K_0^2} - \frac{k_{15} [HHQ]}{K_0^2} \right)} \dots (xliii)
\end{aligned}$$

Definiendo

$$K'_0 = -k_0 a_s K_0; \gamma_1 = k_8 K_0; \gamma_2 = k_9 K_0 \dots (xliv)$$

Sustituyendo (xliv) en (xliii)

$$\begin{aligned}
[OH^*] \\
= & \left[\frac{- \left[K'_0 - \gamma_1 [4 - CP] [H^*] - \gamma_2 [4 - CP] [O_2] \right] \pm \sqrt{\left(K'_0 - \gamma_1 [4 - CP] [H^*] - \gamma_2 [4 - CP] [O_2] \right)^2 - 4 K_0^2 \left(-k_2 v_p - k_{13} [HQ] - k_{15} [HHQ] \right) k_1 I a_c}}{2 \left(-k_2 v_p - k_{13} [HQ] - k_{15} [HHQ] \right)} \right] \left(\frac{1}{\xi} \right) \dots (xlv)
\end{aligned}$$

Definiendo

$$K'_2 = -k_2 v_p; \mu = K'_2 - k_{13} [HQ] - k_{15} [HHQ] \dots (xlvi)$$

Sustituyendo (xlvi) en (xlv)

$$\begin{aligned}
[OH^*] = & \left[\frac{- \left[K'_0 - \gamma_1 [4 - CP] [H^*] - \gamma_2 [4 - CP] [O_2] \right]}{2\mu} \right. \\
& \left. \pm \sqrt{\left(\frac{K'_0 - \gamma_1 [4 - CP] [H^*] - \gamma_2 [4 - CP] [O_2]}{2\mu} \right)^2 - \frac{K_0^2 k_1 I a_c}{\mu}} \right] \left(\frac{1}{\xi} \right) \dots (xlvii)
\end{aligned}$$

Sabiendo que:

$$LVREA v_p = I a_c \dots (xlviii)$$

$$[OH^*] = \left[\frac{-[K'_0 - \gamma_1[4 - CP][H^*] - \gamma_2[4 - CP][O_2]]}{2\mu} \pm \sqrt{\left(\frac{K'_0 - \gamma_1[4 - CP][H^*] - \gamma_2[4 - CP][O_2]}{2\mu} \right)^2 - \frac{K_0^2 k_1 LVREAv_p}{\mu}} \right] \left(\frac{1}{\xi} \right) \dots (xlix)$$

Sustituyendo (xlix) en (xxxviii)

$$[h^+] = \left[\frac{-[K'_0 - \gamma_1[4 - CP][H^*] - \gamma_2[4 - CP][O_2]]}{2\mu} \pm \sqrt{\left(\frac{K'_0 - \gamma_1[4 - CP][H^*] - \gamma_2[4 - CP][O_2]}{2\mu} \right)^2 - \frac{K_0^2 k_1 LVREAv_p}{\mu}} \right] \left(\frac{1}{K_0} \right) \dots (l)$$

Definiendo

$$K''_0 = -k_0 a_s; \gamma'_1 = k_8; \gamma'_2 = k_9 \dots (li)$$

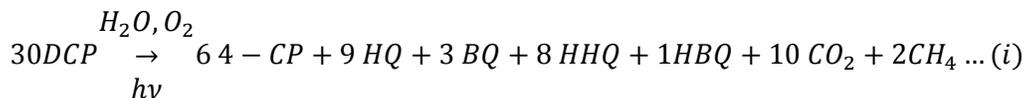
$$[h^+] = \left[\frac{-[K''_0 - \gamma'_1[4 - CP][H^*] - \gamma'_2[4 - CP][O_2]]}{2\mu} \pm \sqrt{\left(\frac{K''_0 - \gamma'_1[4 - CP][H^*] - \gamma'_2[4 - CP][O_2]}{2\mu} \right)^2 - \frac{k_1 LVREAv_p}{\mu}} \right] \dots (lii)$$

Sustituyendo (l) en (vii)

$$r_{H^*} = \left[\frac{-[K''_0 - \gamma'_1[4 - CP][H^*] - \gamma'_2[4 - CP][O_2]]}{2\mu} \pm \sqrt{\left(\frac{K''_0 - \gamma'_1[4 - CP][H^*] - \gamma'_2[4 - CP][O_2]}{2\mu} \right)^2 - \frac{k_1 LVREAv_p}{\mu}} \right] [k_5 [H^+]] - k_7 [4 - CP][H^*] - k_8 [4 - CP][H^*] - k_{31} [DCP][H^*] - K_{48} \frac{k_{32} [DCP][*]}{1 + K_{48} [H^*]} [H^*] \dots (liii)$$

De esta forma, de (liii) se pueden obtener las constantes cinéticas al plantear el modelo cinético de degradación del DCP en función de las variables observables, así como su acoplamiento al modelo del reactor.

REACCIÓN GLOBAL



MODELO CINÉTICO

$$-r_{DCP} = k_{31}[DCP][H^*] + K_{48} \frac{k_{32}[DCP][*]}{1 + K_{48}[H^*]} [H^*] \dots (ii)$$

$$\frac{d[H^*]}{dt} = \left[\frac{-[K_0'' - \gamma_1'[4 - CP][H^*] - \gamma_2'[4 - CP][O_2]]}{2\mu} \right. \\ \left. \pm \sqrt{\left(\frac{K_0'' - \gamma_1'[4 - CP][H^*] - \gamma_2'[4 - CP][O_2]}{2\mu} \right)^2 - \frac{k_1 LVREA v_p}{\mu}} \right] [k_5[H^+]] \\ - k_7[4 - CP][H^*] - k_8[4 - CP][H^*] - k_{31}[DCP][H^*] \\ - K_{48} \frac{k_{32}[DCP][*]}{1 + K_{48}[H^*]} [H^*] \dots (iii)$$

$$* = 1 - 2,4 - DCP^* - 4 - CP^* - Ph^* - HQ^* - BQ^* - HHQ^* - HBQ^* - 4 - CC^* \dots (iv)$$

MODELO DEL REACTOR ACOPLADO AL MODELO CINÉTICO

$$-\frac{dC_{DCP}}{dt} = 30r_{DCP} \dots (v)$$

$$\frac{dC_{4-CP}}{dt} = 6r_{DCP} \dots (vi)$$

$$\frac{dC_{HQ}}{dt} = 9r_{DCP} \dots (vii)$$

$$\frac{dC_{BQ}}{dt} = 3r_{DCP} \dots (viii)$$

$$\frac{dC_{HHQ}}{dt} = 8r_{DCP} \dots (ix)$$

$$\frac{dC_{HBQ}}{dt} = r_{DCP} \dots (x)$$

$$\frac{dC_{CO_2}}{dt} = 10r_{DCP} \dots (xi)$$

$$\frac{dC_{CH_4}}{dt} = 30r_{DCP} \dots (xii)$$

Cabe mencionar que el presente desarrollo toma en cuenta la totalidad de las rutas de reacción mostradas en la Figura D.1; sin embargo, se utilizan suposiciones de pseudo equilibrio y pseudo estado estacionario a lo largo de la derivación del modelo cinético. Este análisis, si bien se encuentra basado en metodologías aceptadas, puede incurrir en la sobre o subestimación de los parámetros. Por esta razón, se opta por realizar un estudio a través de la solución completa. Para esto, primero se realiza un análisis termodinámico para definir la posibilidad de ocurrir de las rutas de reacción. Así, en la Figura D.2, se muestra el esquema de reacción simplificado con las rutas que se pretende evaluar.

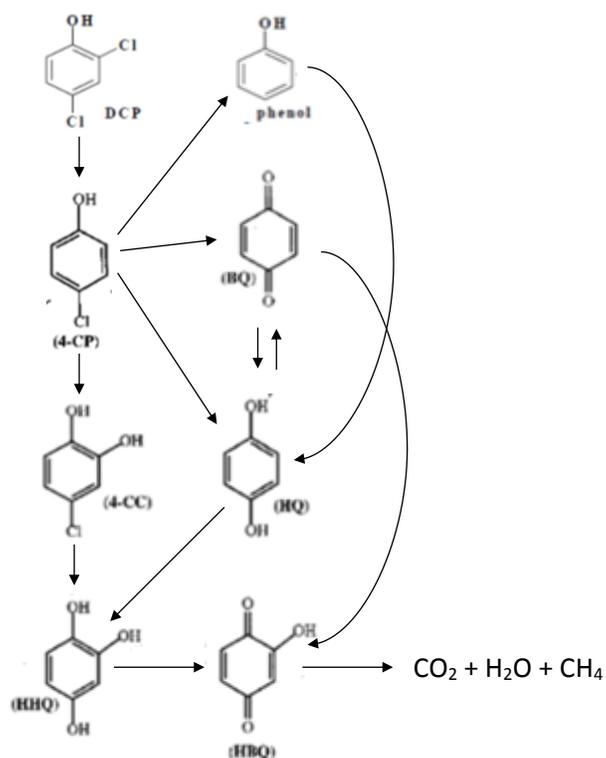
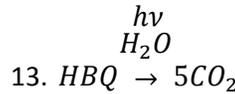
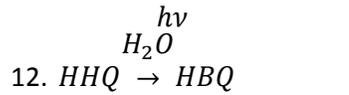
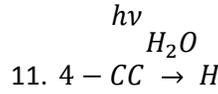
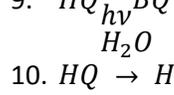
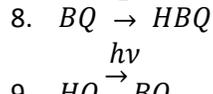
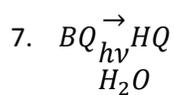
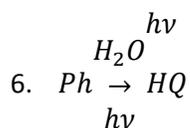
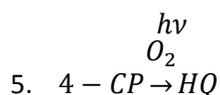
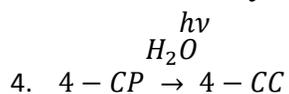
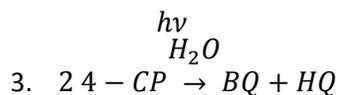
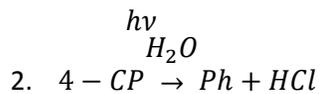
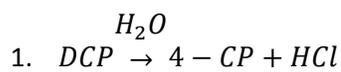


Figura D.2 Esquema de reacción simplificado para la degradación del DCP.

Se debe de realizar el estudio termodinámico para las siguientes reacciones ya balanceadas:



Se procede a desarrollar las constantes de equilibrio para cada reacción, enumerándolas de igual forma para identificar su relación:

$$1. K_{eq_1}(T) = \frac{\chi_{4-CP}\chi_{HCl}}{\chi_{DCP}} \left(\frac{n_T}{V_T}\right)$$

$$2. K_{eq_2}(T) = \frac{\chi_{Ph}\chi_{HCl}}{\chi_{4-CP}} \left(\frac{n_T}{V_T}\right)$$

$$3. K_{eq_3}(T) = \frac{\chi_{BQ}\chi_{HQ}}{\chi_{4-CP}^2} \left(\frac{n_T}{V_T}\right)^0$$

$$4. K_{eq_4}(T) = \frac{\chi_{4-CC}}{\chi_{4-CP}} \left(\frac{n_T}{V_T}\right)^0$$

$$5. K_{eq_5}(T) = \frac{\chi_{HQ}}{\chi_{4-CP}} \left(\frac{n_T}{V_T}\right)^0$$

$$6. K_{eq_6}(T) = \frac{\chi_{HQ}}{\chi_{Ph}} \left(\frac{n_T}{V_T}\right)^0$$

$$7. K_{eq_7}(T) = \frac{\chi_{HQ}}{\chi_{BQ}} \left(\frac{n_T}{V_T}\right)^0$$

$$8. K_{eq_8}(T) = \frac{\chi_{HBQ}}{\chi_{BQ}} \left(\frac{n_T}{V_T}\right)^0$$

$$9. K_{eq_9}(T) = \frac{\chi_{BQ}}{\chi_{HQ}} \left(\frac{n_T}{V_T}\right)^0$$

$$10. K_{eq_{10}}(T) = \frac{\chi_{HHQ}}{\chi_{HQ}} \left(\frac{n_T}{V_T}\right)^0$$

$$11. K_{eq_{11}}(T) = \frac{\chi_{HHQ}\chi_{HCl}}{\chi_{4-CC}} \left(\frac{n_T}{V_T}\right)$$

$$12. K_{eq_{12}}(T) = \frac{\chi_{HBQ}}{\chi_{HHQ}} \left(\frac{n_T}{V_T}\right)^0$$

$$13. K_{eq_{13}}(T) = \frac{\chi_{CO_2}^m \chi_{CH_4} \chi_{H_2O}}{\chi_{HBQ}} \left(\frac{n_T}{V_T}\right)^{m+1}$$

Realizar balance de moles para cada ecuación:

Reacción 1			
Compuesto	ν_i	n_i^0	n_i^f
DCP	-1	n_{DCP}	$n_{DCP} - \xi$
4-CP	1	n_{4-CP}	$n_{4-CP} + \xi$
HCl	1	n_{HCl}	$n_{HCl} + \xi$
Suma	1	$n_{DCP} + n_{4-CP} + n_{HCl}$	$n_{DCP} + n_{4-CP} + n_{HCl} + \xi$

Reacción 2			
Compuesto	ν_i	n_i^0	n_i^f
4-CP	-1	n_{4-CP}	$n_{4-CP} - \xi$
Ph	1	n_{Ph}	$n_{Ph} + \xi$
HCl	1	n_{HCl}	$n_{HCl} + \xi$
Suma	1	$n_{4-CP} + n_{Ph} + n_{HCl}$	$n_{4-CP} + n_{Ph} + n_{HCl} + \xi$

Reacción 3			
Compuesto	ν_i	n_i^0	n_i^f
4-CP	-2	n_{4-CP}	$n_{4-CP} - 2\xi$
BQ	1	n_{BQ}	$n_{BQ} + \xi$
HQ	1	n_{HQ}	$n_{HQ} + \xi$
Suma	0	$n_{4-CP} + n_{BQ} + n_{HQ}$	$n_{4-CP} + n_{BQ} + n_{HQ}$

Reacción 4			
Compuesto	v_i	n_i^0	n_i^f
4-CP	-1	n_{4-CP}	$n_{4-CP} - \xi$
4-CC	1	n_{4-CC}	$n_{4-CC} + \xi$
Suma	0	$n_{4-CP} + n_{4-CC}$	$n_{4-CP} + n_{4-CC}$

Reacción 5			
Compuesto	v_i	n_i^0	n_i^f
4-CP	-1	n_{4-CP}	$n_{4-CP} - \xi$
HQ	1	n_{HQ}	$n_{HQ} + \xi$
Suma	0	$n_{4-CP} + n_{HQ}$	$n_{4-CP} + n_{HQ}$

Reacción 6			
Compuesto	v_i	n_i^0	n_i^f
Ph	-1	n_{Ph}	$n_{Ph} - \xi$
HQ	1	n_{HQ}	$n_{HQ} + \xi$
Suma	0	$n_{Ph} + n_{HQ}$	$n_{Ph} + n_{HQ}$

Reacción 7			
Compuesto	v_i	n_i^0	n_i^f
BQ	-1	n_{BQ}	$n_{BQ} - \xi$
HQ	1	n_{HQ}	$n_{HQ} + \xi$
Suma	0	$n_{BQ} + n_{HQ}$	$n_{BQ} + n_{HQ}$

Reacción 8			
Compuesto	v_i	n_i^0	n_i^f
BQ	-1	n_{BQ}	$n_{BQ} - \xi$
HBQ	1	n_{HBQ}	$n_{HBQ} + \xi$
Suma	0	$n_{BQ} + n_{HBQ}$	$n_{BQ} + n_{HBQ}$

Reacción 9			
Compuesto	v_i	n_i^0	n_i^f
HQ	-1	n_{HQ}	$n_{HQ} - \xi$
BQ	1	n_{BQ}	$n_{BQ} + \xi$
Suma	0	$n_{HQ} + n_{BQ}$	$n_{HQ} + n_{BQ}$

Reacción 10			
Compuesto	v_i	n_i^0	n_i^f
HQ	-1	n_{HQ}	$n_{HQ} - \xi$
HHQ	1	n_{HHQ}	$n_{HHQ} + \xi$
Suma	0	$n_{HQ} + n_{HHQ}$	$n_{HQ} + n_{HHQ}$

Reacción 11			
Compuesto	v_i	n_i^0	n_i^f
4-CC	-1	n_{4-CC}	$n_{4-CC} - \xi$
HHQ	1	n_{HHQ}	$n_{HHQ} + \xi$
HCl	1	n_{HCl}	$n_{HCl} + \xi$
Suma	1	$n_{4-CC} + n_{HHQ} + n_{HCl}$	$n_{4-CC} + n_{HHQ} + n_{HCl} + \xi$

Reacción 12			
Compuesto	v_i	n_i^0	n_i^f
HHQ	-1	n_{HHQ}	$n_{HHQ} - \xi$
HBQ	1	n_{HBQ}	$n_{HBQ} + \xi$
Suma	0	$n_{HHQ} + n_{HBQ}$	$n_{HHQ} + n_{HBQ}$

Reacción 13			
Compuesto	v_i	n_i^0	n_i^f
HBQ	-1	n_{HBQ}	$n_{HBQ} - \xi$
CO ₂	5	n_{CO_2}	$n_{CO_2} + 5\xi$
H ₂ O	1	n_{H_2O}	$n_{H_2O} + \xi$
CH ₄	1	n_{CH_4}	$n_{CH_4} + \xi$

Suma	6	$n_{HBQ} + n_{CO_2} + n_{H_2O} + n_{CH_4}$	$n_{HBQ} + n_{CO_2} + n_{H_2O} + n_{CH_4} + 6\xi$
------	---	--	---

Rearreglando las constantes de equilibrio en términos de la fracción molar:

$$K_{eq}(T) = \frac{\left(\frac{n_A + \xi}{n_C + n_A + n_B + \xi}\right) \left(\frac{n_B + \xi}{n_C + n_A + n_B + \xi}\right)}{\left(\frac{n_C - \xi}{n_C + n_A + n_B + \xi}\right)} = \frac{(n_A + \xi)(n_B + \xi)}{(n_C - \xi)(n_C + n_A + n_B + \xi)}$$

$$K_{eq}(T) = \frac{\left(\frac{n_A + \xi}{n_C + n_A + n_B}\right) \left(\frac{n_B + \xi}{n_C + n_A + n_B}\right)}{\left(\frac{n_C - 2\xi}{n_C + n_A + n_B}\right)^2} = \frac{(n_A + \xi)(n_B + \xi)}{(n_C - 2\xi)^2}$$

$$K_{eq}(T) = \frac{\left(\frac{n_A + \xi}{n_C + n_A}\right)}{\left(\frac{n_C - \xi}{n_C + n_A}\right)} = \frac{(n_A + \xi)}{(n_C - \xi)}$$

$$K_{eq}(T) = \frac{\left(\frac{n_A + \xi}{n_C + n_A + n_B + n_E + 6\xi}\right)^m \left(\frac{n_B + \xi}{n_C + n_A + n_B + n_E + 6\xi}\right) \left(\frac{n_E + \xi}{n_C + n_A + n_B + n_E + 6\xi}\right)}{\left(\frac{n_C - \xi}{n_C + n_A + n_B + n_E + 6\xi}\right)} = \frac{(n_B + \xi)(n_E + \xi)(n_C + n_A + n_B + n_E + 6\xi)^{m+1}}{(n_C - \xi)(n_A + \xi)}$$

- $K_{eq_1}(T) = \frac{\chi_{4-CP}\chi_{HCl}}{\chi_{DCP}} \left(\frac{n_T}{V_T}\right) = \frac{(n_{4-CP} + \xi)(n_{HCl} + \xi)}{(n_{DCP} - \xi)(n_{DCP} + n_{4-CP} + n_{HCl} + \xi)} \left(\frac{n_T}{V_T}\right)$
- $K_{eq_2}(T) = \frac{\chi_{Ph}\chi_{HCl}}{\chi_{4-CP}} \left(\frac{n_T}{V_T}\right) = \frac{(n_{Ph} + \xi)(n_{HCl} + \xi)}{(n_{4-CP} - \xi)(n_{4-CP} + n_{Ph} + n_{HCl} + \xi)} \left(\frac{n_T}{V_T}\right)$
- $K_{eq_3}(T) = \frac{\chi_{BQ}\chi_{HQ}}{\chi_{4-CP}^2} \left(\frac{n_T}{V_T}\right)^0 = \frac{(n_{BQ} + \xi)(n_{HQ} + \xi)}{(n_{4-CP} - 2\xi)^2}$
- $K_{eq_4}(T) = \frac{\chi_{4-CC}}{\chi_{4-CP}} \left(\frac{n_T}{V_T}\right)^0 = \frac{(n_{4-CC} + \xi)}{(n_{4-CP} - \xi)}$
- $K_{eq_5}(T) = \frac{\chi_{HQ}}{\chi_{4-CP}} \left(\frac{n_T}{V_T}\right)^0 = \frac{(n_{HQ} + \xi)}{(n_{4-CP} - \xi)}$
- $K_{eq_6}(T) = \frac{\chi_{HQ}}{\chi_{Ph}} \left(\frac{n_T}{V_T}\right)^0 = \frac{(n_{HQ} + \xi)}{(n_{Ph} - \xi)}$
- $K_{eq_7}(T) = \frac{\chi_{HQ}}{\chi_{BQ}} \left(\frac{n_T}{V_T}\right)^0 = \frac{(n_{HQ} + \xi)}{(n_{BQ} - \xi)}$
- $K_{eq_8}(T) = \frac{\chi_{HBQ}}{\chi_{BQ}} \left(\frac{n_T}{V_T}\right)^0 = \frac{(n_{HBQ} + \xi)}{(n_{BQ} - \xi)}$
- $K_{eq_9}(T) = \frac{\chi_{BQ}}{\chi_{HQ}} \left(\frac{n_T}{V_T}\right)^0 = \frac{(n_{BQ} + \xi)}{(n_{HQ} - \xi)}$
- $K_{eq_{10}}(T) = \frac{\chi_{HHQ}}{\chi_{HQ}} \left(\frac{n_T}{V_T}\right)^0 = \frac{(n_{HHQ} + \xi)}{(n_{HQ} - \xi)}$
- $K_{eq_{11}}(T) = \frac{\chi_{HHQ}\chi_{HCl}}{\chi_{4-CC}} \left(\frac{n_T}{V_T}\right) = \frac{(n_{HHQ} + \xi)(n_{HCl} + \xi)}{(n_{4-CC} - \xi)(n_{4-CC} + n_{HHQ} + n_{HCl} + \xi)} \left(\frac{n_T}{V_T}\right)$

$$12. K_{eq12}(T) = \frac{\chi_{HBQ}}{\chi_{HHQ}} \left(\frac{n_T}{V_T}\right)^0 = \frac{(n_{HBQ} + \xi)}{(n_{HHQ} - \xi)}$$

$$13. K_{eq13}(T) = \frac{\chi_{CO_2}^6 \chi_{CH_4} \chi_{H_2O}}{\chi_{HBQ}} \left(\frac{n_T}{V_T}\right)^{6+1} = \frac{(n_{CH_4} + \xi)(n_{H_2O} + \xi)(n_{HBQ} + n_{CO_2} + n_{CH_4} + n_{H_2O} + 6\xi)^{6+1}}{(n_{HBQ} - \xi)(n_{CO_2} + \xi)} \left(\frac{n_T}{V_T}\right)^{6+1}$$

Al resolver utilizando valores de energía libre de Gibbs de formación de la literatura, se obtienen los siguientes valores considerando que, para el cálculo del grado de avance, se asume que no hay ningún mol de producto presente en cada una de las reacciones y existen 100 moles del reactivo inicial como base de cálculo.

Reacción	ΔG_{rxn}	Keq	ξ
1	74.2	1E-13	1.00E-06
2	82.3	3.8094E-15	4.40E-04
3	-143.82	1.5761E+25	49.9154
4	-110.52	2.3086E+19	100
5	-88.96	3.8546E+15	100
6	-114.76	1.277E+20	99.254
7	-34.1	942744.374	99.9999
8	-106.21	4.0572E+18	100
9	188.72	8.6267E-34	1.52E-30
10	0	1	50
11	-76.56	2.5911E+13	99.9789
12	82.51	3.5E-15	6.90E-07
13	-2079.56	2.20507E+364	100

Sin embargo, al realizar un análisis de las constantes de equilibrio, se puede notar que las reacciones 3-8, 11 y 13, son tan rápidas, que las reacciones reversibles se pueden despreciar y no existiría el concepto de equilibrio en ellas. En cuanto a las reacciones 1, 2 y 12, las constantes de equilibrio son lo suficientemente bajas como para asumir que estas reacciones no sucederán. Por su parte, la reacción 10 puede suceder, aunque necesitará de energía ya que la reacción no sucede espontáneamente.

Este análisis determina, entonces, que la degradación fotocatalítica de 2,4-DCP no sería posible; sin embargo, la degradación de 4-CP sí. Además, el mecanismo de reacción se simplifica ya que diversas rutas de reacción no son posibles desde el punto de vista termodinámico. Una de ellas (Rxn. 2) impide la formación de fenol y esto automáticamente descarta la Rxn 6 que sería la formación de hidroquinona (HQ) a través del fenol. De esta manera, la tabla de Horiuti que nos permite determinar el número de veces que una reacción participará para poder llevar a cabo la reacción global, se ve modificada pues las reacciones aquí mencionadas (resaltadas en amarillo) ya no se toman en cuenta.

	DCP	4CP	Ph	BQ	HQ	4CC	HBQ	HHQ	CO ₂	H ₂ O	CH ₄		Horiuti
1	30	-30											30
2		2	-2										2
3		20		-10	-10								10
4		1				-1							1
5		1			-1								1
6			2		-2								2
7				8	-8								8
8				2			-2						2
9				-3	3								3
10					9			-9					8
11						1		-1					1
12							-1	1					1
13							2		-10	-2	-2		2
	30	-6	0	-3	-9	0	-1	-9	-10	-2	-2		

Así, se debe de generar una nueva tabla con los coeficientes estequiométricos adecuados y las reacciones que sí están permitidas por la termodinámica, para obtener nuevos números de Horiuti.

Rxn	4CP	BQ	HQ	4CC	HBQ	HHQ	CO ₂	H ₂ O	CH ₄		Horiuti
3	6	-3	-3								3
4	1			-1							1
5	1		-1								1
7		1	-1								1
8		2			-2						2
10			5			-5					5
11				1		-1					1
13					2		-10	-2	-2		2
	8	0	0	0	0	-6	-10	-2	-2		

A partir de este análisis, el modelo cinético se simplifica y resulta:

Tasas de adsorción:

$$-r_{4-CP^*} = -k_{34}[4 - CP][*] + k_{35}[4 - CP^*]a_s \dots (Ai)$$

Tasa de desorción

$$-r_{HHQ^*} = -k_{36}[HHQ][*] + k_{37}[HHQ^*]a_s \dots (Di)$$

Generación de huecos

$$r_{h^+} = k_1 I a_c - k_2 [h^+]^2 v_p \dots (rg)$$

Especies adsorbidas

$$-r_{4-CP^*} = -8 Ai + 3 r_3 + r_4 + r_5 \dots (xiv)$$

$$-r_{HQ^*} = -3 r_3 - r_5 - r_7 + 5 r_{10} \dots (xviii)$$

$$-r_{4-CC^*} = -r_4 + r_{11} \dots (xxv)$$

$$-r_{BQ^*} = -3 r_3 + r_7 + 2 r_8 \dots (xxviii)$$

$$-r_{HBQ^*} = -2 r_8 + 2 r_{13} \dots (xxxi)$$

$$-r_{HHQ^*} = -5 r_{10} - r_{11} + Di \dots (xxxii)$$

$$-r_{h^+} = -rg + 3 r_3 + r_4 + r_5 + r_7 + 2 r_8 + 5 r_{10} + r_{11} + 2 r_{13} \dots (xxxiii)$$

$$1 = \theta_S + \theta_{4-CP} + \theta_{HQ} + \theta_{4-CC} + \theta_{BQ} + \theta_{HBQ} + \theta_{HHQ}$$

$$e^- = h^+$$

Modelo cinético

$$r_3 = k_3[4 - CP^*]^2[h^+]^2$$

$$r_4 = k_4[4 - CP^*][h^+]$$

$$r_5 = k_5[4 - CP^*][h^+]$$

$$r_7 = k_7[BQ^*][h^+]^2$$

$$r_8 = k_8[BQ^*][h^+]$$

$$r_{10} = k_9[HQ^*][h^+]$$

$$r_{11} = k_8[4 - CC^*][h^+]$$

$$r_{13} = k_8[HBQ^*][h^+]^m$$

Este modelo, se alimenta a un estimador que compara la solución completa del modelo con resultados experimentales. Para ello, es necesario alimentar valores iniciales de los parámetros cinéticos. Es importante mencionar que la estimación se realiza a través de prueba y error y no a través de una regresión basada en evaluaciones experimentales exhaustivas.

Los datos experimentales utilizados (Fig. D3) para la estimación de los parámetros fueron tomados del trabajo de Satuf *et al.* que muestran resultados para el 4-CP, el clorocatecol (4-CC), la hidroquinona (HQ) y la benzoquinona (BQ).

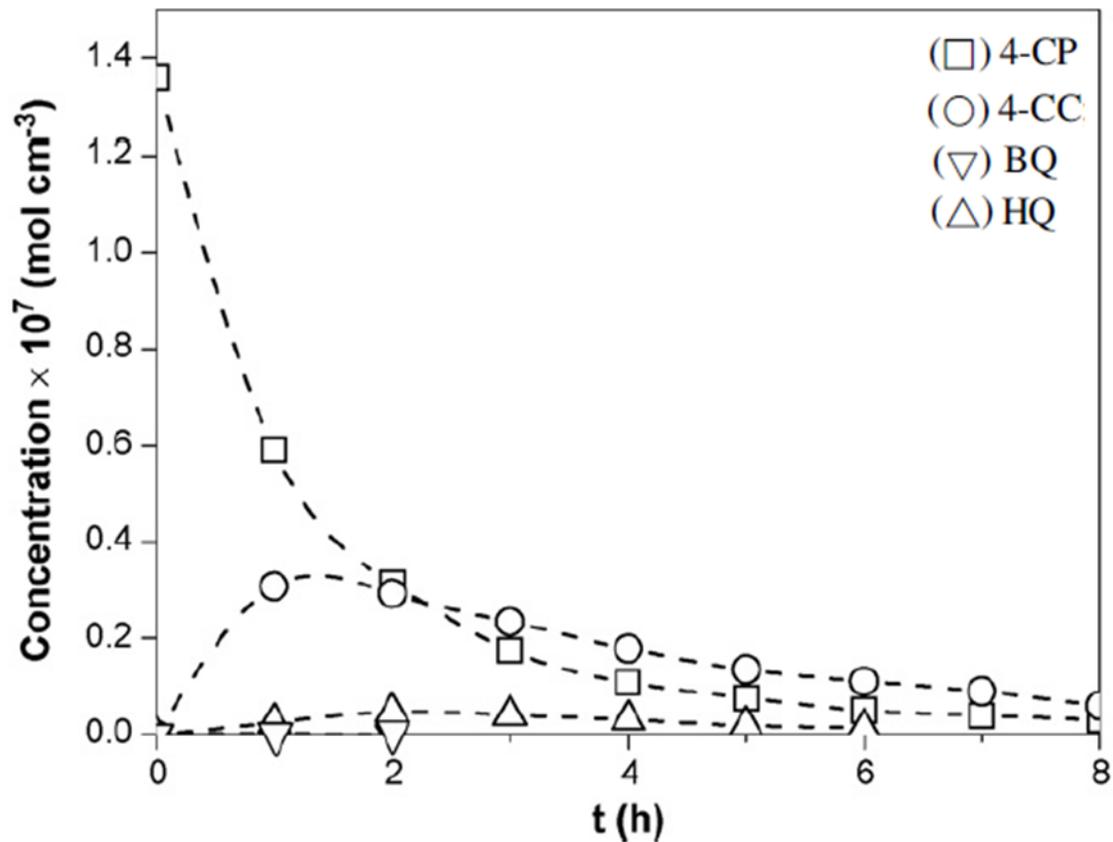


Figura D.3 Datos experimentales de la degradación fotocatalítica de 4-CP (Satuf, Brandi, y otros 2008)

Si bien, estos no son todas las especies involucradas en la degradación, el análisis se enfoca en describir estos datos, sin dejar de lado la producción de dióxido de carbono, metano y demás especies en la simulación. Es decir, la simulación se realiza tomando en cuenta todas las reacciones existentes, después de haber realizado el estudio termodinámico.

Finalmente, después de realizar simulaciones de manera cualitativa, se logra llegar a los resultados mostrados en la Figura D4 que describen adecuadamente los resultados experimentales de Satuf *et al.* Cabe mencionar que en este estudio, se incorpora en el modelado cinético, la transferencia de radiación aunque se utiliza un LVREA promedio en las ecuaciones correspondientes. Este LVREA puede obtenerse como función de la distancia en el reactor y acoplarse con el modelo cinético siempre y cuando éste se encuentre acoplado con la transferencia de masa. Esta combinación de los diferentes procesos que se llevan a cabo en una degradación fotocatalítica son trabajo a futuro y plantearían la base para el escalamiento de reactores fotocatalíticos a nivel piloto.

Evolución de la concentración en la degradación de 4-CP

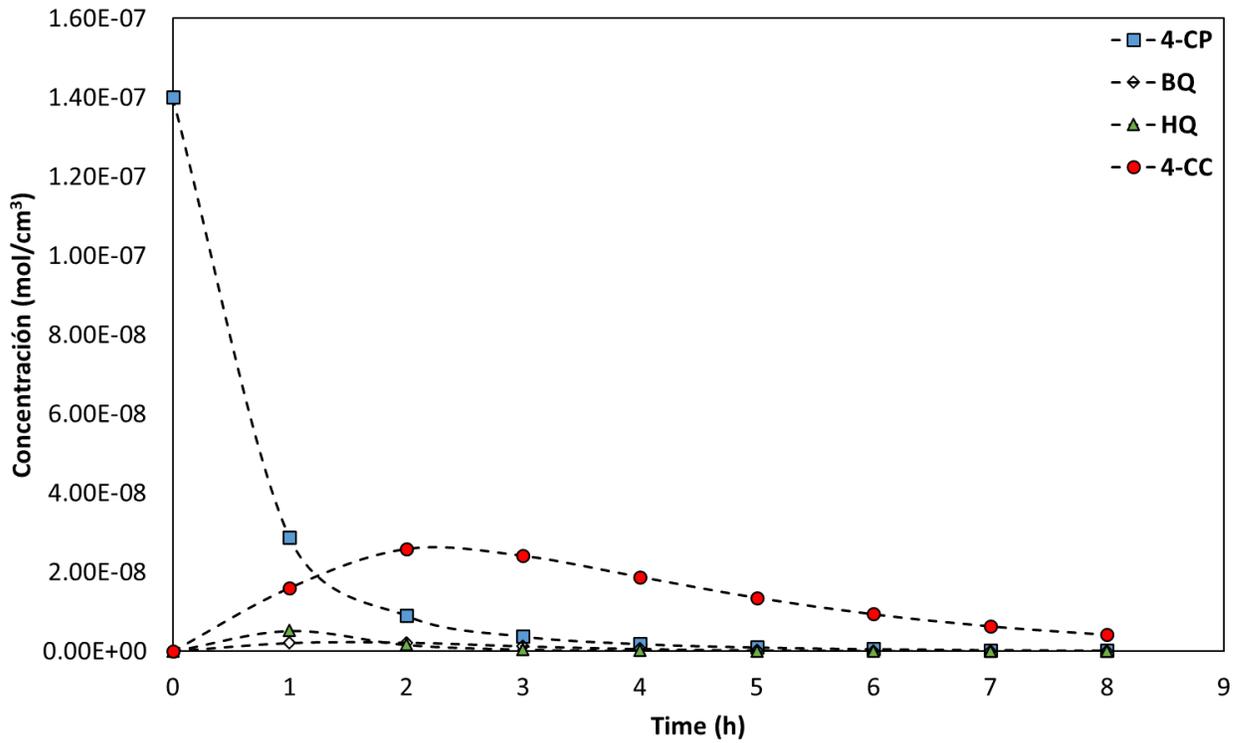


Figura D.4 Perfiles de concentración a los largo del tiempo en la degradación fotocatalítica de 4-CP a través de la simulación de la solución completa del modelo cinético de este trabajo.

Finalmente, a continuación se presenta la tabla de parámetros que otorgaron una correcta descripción de las observaciones experimentales.

Parámetro	Valor
KA1	3.25E-08
KA2	3.25E-01
k3	3.25E-06
k4	1.63E-06
k5	3.25E-06
k7	1.63E-06
k8	3.25E-04

k10	3.25E-11
k11	1.63E-11
k13	1.63E-11
KD2	1.00E+11
KD1	1.00E+11
KD4	1.00E+09
KD3	1.00E+11
KD5	1.00E+11
KD6	1.00E+11
m	3.00E+00
c*	5.00E+03
kh+	3.25E+09
kh-	3.25E+11
KA3	3.25E-02
KA4	1.60E-03
KA5	3.25E-01
KA6	5.25E-02
KA7	3.25E-02
KA8	1.21E-01
KA9	3.25E-03
KA10	3.25E-03

Como se menciona anteriormente, estos parámetros provienen de un estudio de prueba y error derivado de las dificultades de la pandemia por la COVID-19. Una vez que se cuente con una evaluación experimental adecuada, los parámetros se pueden obtener a través de regresión y con

ello, contar con el estudio estadístico de la significancia de los parámetros, así como los intervalos de confianza y los diagramas de paridad entre el modelo y las observaciones.

Anexo E Producción

Durante el doctorado se publicaron cuatro artículos científicos revisados por pares:

Assessing the effect of light intensity and light wavelength spectra on the photoreduction of formic acid using a graphene oxide material.

<https://doi.org/10.1515/ijcre-2020-0008>

<https://doi.org/10.1515/ijcre-2020-0008>

Received January 7, 2020; accepted July 21, 2020; published online August 24, 2020

Abstract: Photocatalysis has been a topic of interest in recent years for both, oxidation and reduction reactions, and although there is a broad variety of research regarding photocatalytic materials and the reaction itself, studies on reactor design and related phenomena, radiation transfer and its direct impact on reaction extent specifically, are usually neglected. From this end, the present work focuses on the elucidation of the effect of light intensity and wavelength spectra in the visible light region during the photoreduction reaction of formic acid using graphene oxide as a promising catalyst. By using formic acid, one of the main intermediaries in the photoreduction of carbon dioxide, the possibility of methanol production is evaluated without the thermodynamic constraints presented by carbon dioxide. A graphene oxide material, synthesized through a modified Hummer's method, is assessed for the reduction of formic acid evaluating four different light sources (red, green, blue and white). An analysis of energy balances in the reaction set-up allows the determination of both the energy absorbed by the GO photocatalyst and

isoactinity conditions at studied radiative operating conditions. At an isoactinity environment, the adsorption rate of formic acid and production rate of methanol are then evaluated, relating them to the absorbed energy achieved at the wavelength spectra and light intensities evaluated; IR spectroscopy is utilized to follow formic acid concentration as well as methanol production. The largest initial reaction rate (ca. 57%) relates to the use of the red wavelength at its largest intensity. Reaction rates at larger times start to be apparent being affected by adsorption, reaction and radiation conditions. The maximum conversion, 14%, is attained by using the white wavelength spectra at its lowest intensity. Thus, higher intensities will not necessarily yield higher conversions, nor the highest reaction rates. This, in turn, poses the necessity of quick, reliable assessments for whichever catalyst used in this type of reactions that leads to the correct election of operating conditions that maximize the product yield. Independent evaluation for every wavelength within the visible spectra and assessing carbon dioxide photoreduction are future steps into the elucidation of solar fuel production feasibility.

Keywords: graphene oxide; light intensity; photoreduction; solar fuels; wavelength spectra.

Development of a new methodology to determine suspended photocatalyst optical properties.

<https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.127458>

A B S T R A C T

The inclusion of radiative transfer phenomena during the scale-up of photocatalytic reactions is of utmost importance. Photocatalyst optical transport properties change with any factor affecting agglomeration, such as pH, hydrodynamics, agitation, or reaction extent. Hence, photocatalytic reaction engineering needs fast and straightforward methodologies that allow the in-situ estimation of photocatalyst optical properties. Along this line, the present work presents a specially designed system compatible with any photocatalytic reaction system. The proposed set-up allows the estimation of the extinction coefficient via spectrophotometric procedures. It also enables measurements of laterally scattered radiation, allowing (with a numerical integration procedure) the independent estimation of the single-particle albedo and the phase function considered. The methodology avoids using a nephelometer and an integrating sphere. Instead, it uses a single prototype that allows the fast determination of optical parameters directly in the reaction set-up. The methodology proposed is used to obtain the optical transport properties for Titanium Dioxide under visible light ($\beta^* = 0.78 \pm 0.04 \text{ ppm}^{-1}\text{m}^{-1}$, $\gamma = 0.92 \pm 0.08$, $g = 0.76 \pm 0.08$) and under UV light ($\beta^* = 3.90 \pm 0.30 \text{ ppm}^{-1}\text{m}^{-1}$, $\gamma = 0.83 \pm 0.03$, $g = 0.89 \pm 0.09$) and Graphene Oxide under visible light ($\beta^* = 0.36 \pm 0.04 \text{ ppm}^{-1}\text{m}^{-1}$, $\gamma = 0.135 \pm 0.014$, $g = 0.12 \pm 0.01$).

Exploring the potential of graphene oxide as a functional material to produce hydrocarbons via photocatalysis: Theory meets experiment.

<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.117616>

A B S T R A C T

A systematic theoretical study on graphene oxide model systems was performed with Density Functional Theory (DFT), and supported by experimental evidence. The results revealed that graphene is highly susceptible to be decorated with organic functional groups, which induced the formation of a band gap, and the rising of a novel semiconducting character. This novel property was used to explore the possible photocatalytic potential in the model systems under study. That is, we evaluated work functions to theoretically obtain the energies of the valence band maximum and the conduction band minimum with respect to the normal hydrogen electrode potential. The assessment of UV-vis profile via Time-dependent DFT also showed the potential of the model systems to efficiently absorb sun light irradiation under photocatalytic conditions. Moreover, the results showed that it is possible to tune the photocatalytic potential of the graphene oxide models under study by interchanging

the functional groups anchored on the graphene surface, and their corresponding contents ratio. Experimental evidence obtained via the measurement of optoelectronic properties, revealed that it is possible to classify a graphene oxide powder into one of the model systems under study, while a photocatalytic procedure performed in our laboratory, showed the facile photoreduction of formic acid into methanol with such a graphene oxide. Consequently, the prediction of the electronic structure properties is expected. This may represent a tool to design materials based on graphene oxide to be implemented in reactors for photocatalytic applications.

On the engineering of a laboratory LED-based photocatalytic reactor for radiative and kinetic studies.

<https://doi.org/10.1002/cjce.23897>

Abstract

This contribution aims at developing engineering approaches to characterize radiative transfer and kinetics of a catalyst to be activated by electromagnetic radiation, one of the main bottlenecks when evaluating materials in heterogeneous photocatalytic processes. A specialized LED-based photoreactor is engineered to obtain reliable information on the aforementioned mechanisms. The radiative transfer approach serves as a criterion to elucidate the capability of a catalyst to be activated or not by visible light or UV-A light. When the catalyst favours the absorption of photons rather than their scattering or transmission, the experimental methodology allows the determination of intrinsic optical information being independent of fluid dynamics, and catalyst concentration. Radiative characterization, along with a mass transfer analysis, guides the proposal of the operational design of the photoreactor to carry out intrinsic kinetic studies. Thus, the operation of the photoreactor under pseudo-isactinic and differential reaction conditions leads to the determination of intrinsic initial reaction rates, enabling the understanding of the complex interaction among the optical properties of the catalyst, the reaction rate for the production of hydroxyl radicals ($\cdot\text{OH}$), and the oxidation of a recalcitrant organic pollutant. The procedures assessed are worthy of being used for evaluating other materials, activated at different wavelength ranges or designed for different photocatalytic applications, paving the way for the scale-up of the reactor, another of the main challenges in photocatalysis.

KEYWORDS

hydroxyl radicals, intrinsic oxidation rate, mass transfer, photocatalysis, radiative transfer

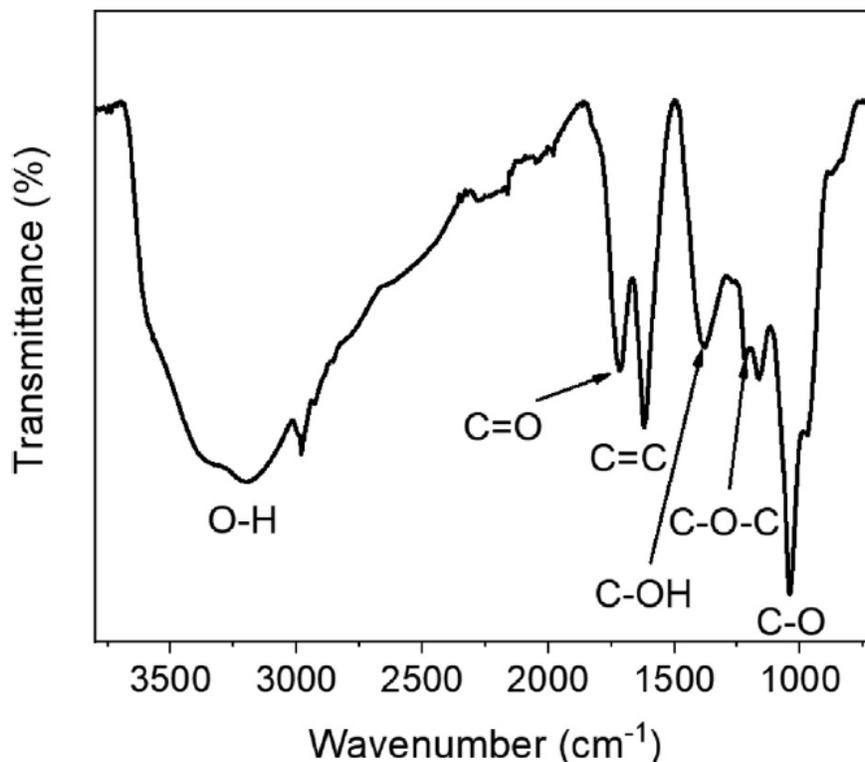
Adicionalmente, se participó en diferentes congresos enlistados a continuación:

- CBI Student's Meeting (2018) – Presentación oral
- ACS Summer School on Green Chemistry (2019) – Escuela de Verano y presentación en cartel
- CIE (2019) – Presentación en cartel
- ChemReactor 24 (2021) – Presentación Oral

Anexo F Óxido de grafeno (Caracterización)

Una vez sintetizado el óxido de grafeno, se realizaron ciertas caracterizaciones adicionales a la espectroscopía Raman. Aquí se abordan.

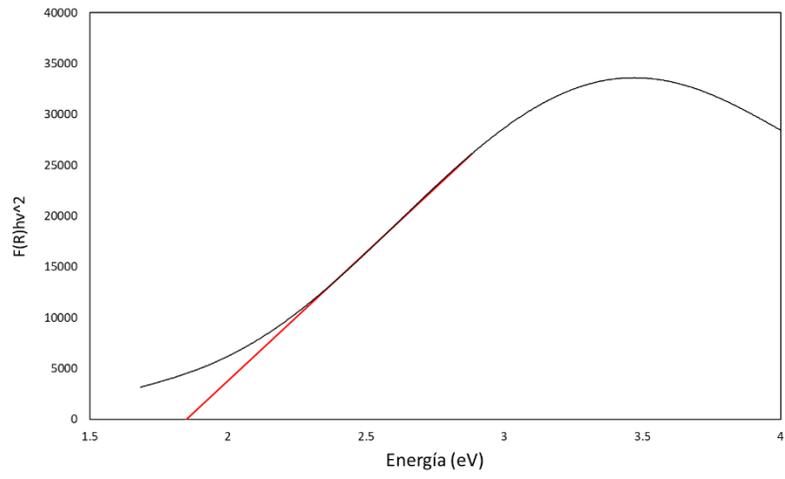
El catalizador fue sometido a un análisis de FTIR para determinar los grupos funcionales del mismo. Entre ellos se encuentran grupos epoxi, hidroxilo y carbonilo como se muestra en la siguiente gráfica:



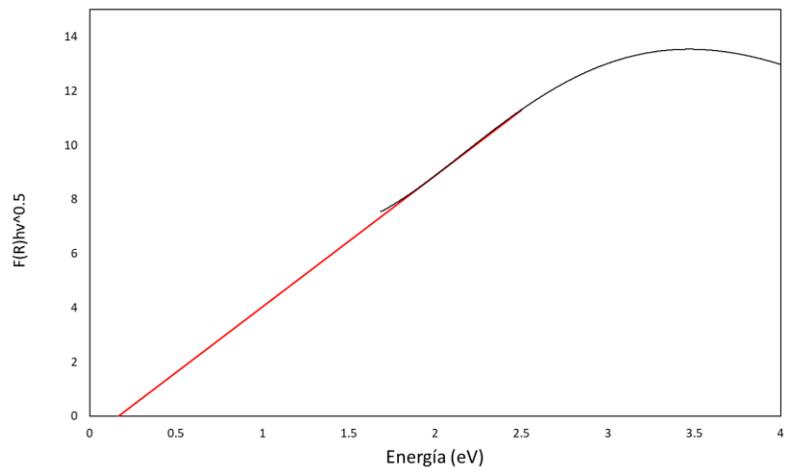
Esto indica la presencia de diversos grupos funcionales que tienen diferentes tipos de transiciones, por lo que el espectro UV del óxido de grafeno tiene componentes directas e indirectas.

Si tomamos las transiciones directas como las predominantes, se tiene una energía de brecha de 1.85 eV para el óxido de grafeno al utilizar la ecuación de Tauc y la teoría de Kubelka Munk. Por otra parte, si se consideran las transiciones indirectas, la energía de brecha sería de 0.164 eV. Mientras tanto, el valor de la energía de brecha del GO comercial se encuentra alrededor de 1.79 eV de acuerdo con (Abdel-Mottaleb M. M., 2019). Esto indica que la mayor parte del material está conformado por grupos funcionales epoxi e hidroxilo, los cuales son responsables de las transiciones directas, mientras que solo una pequeña parte del material cuenta con grupos carbonilo.

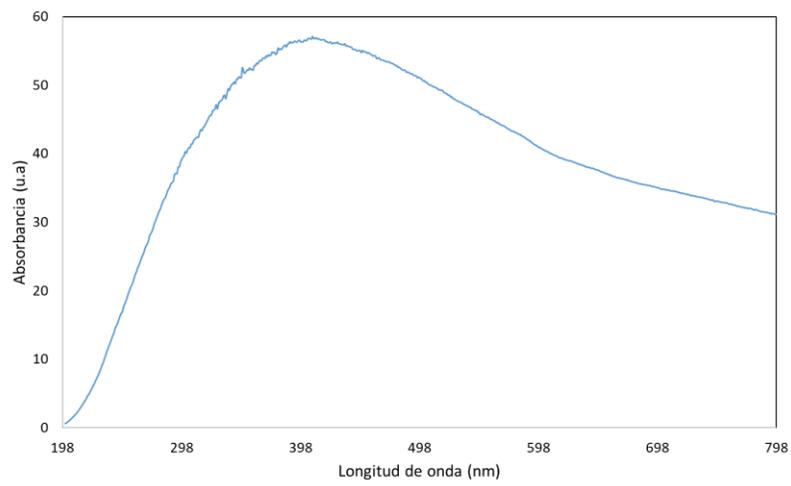
Band Gap GO (transición directa)

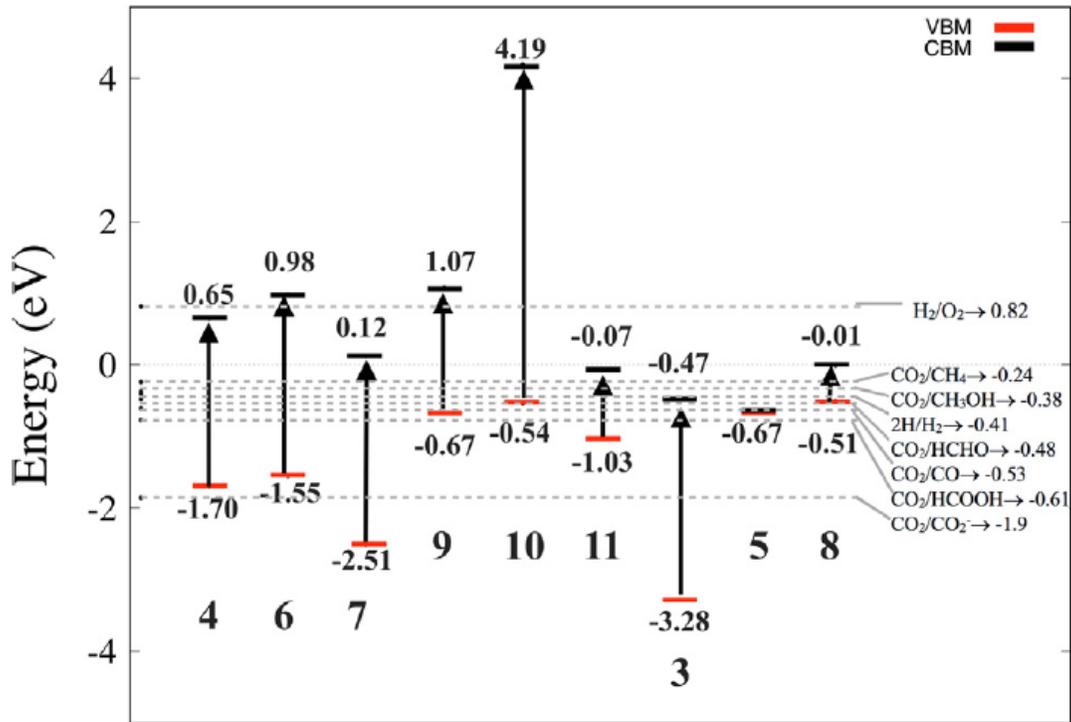


Band Gap GO (transición indirecta)



Espectro de absorción UV-vis del GO

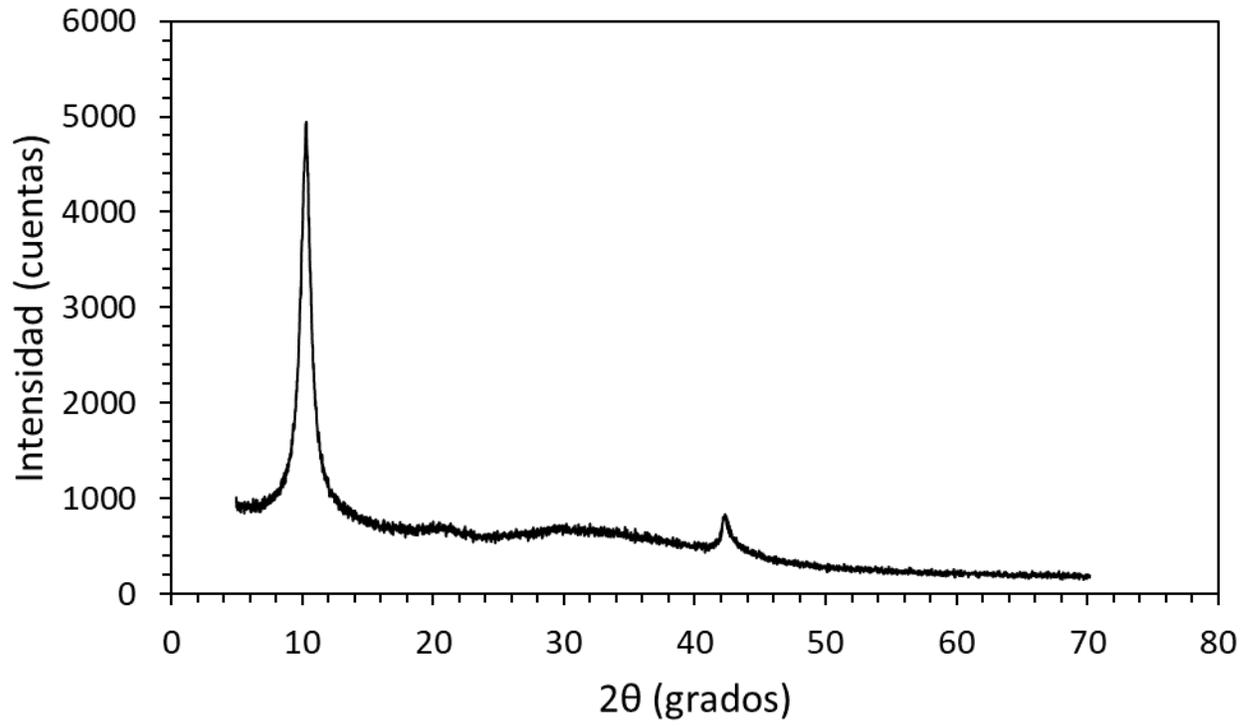




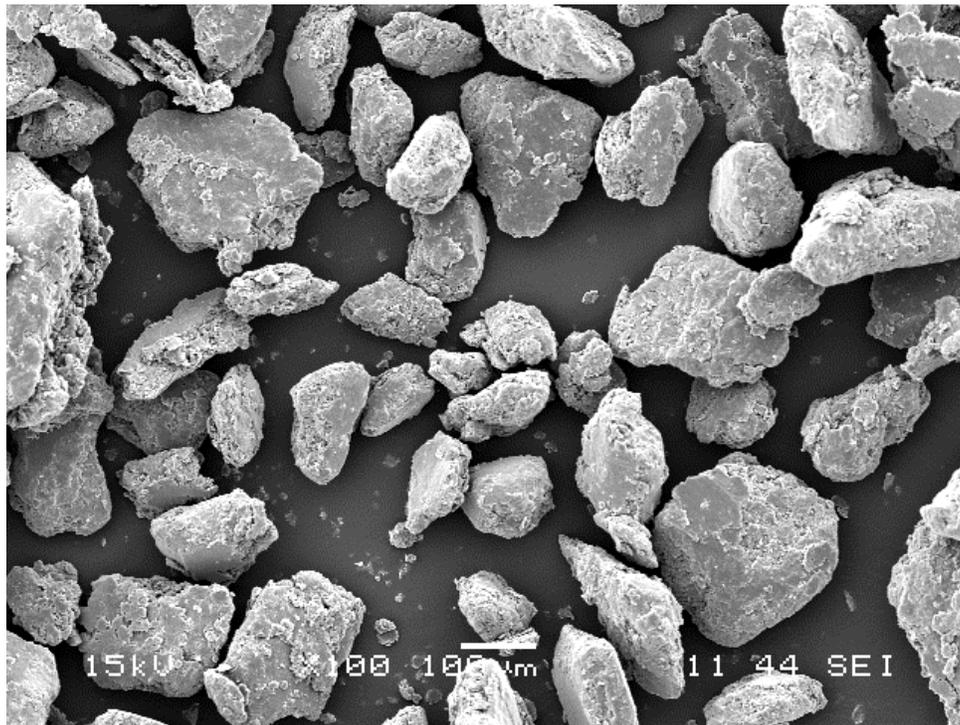
Adicionalmente, se obtuvo, mediante DFT, la posición de las bandas de diversas configuraciones de grupos funcionales en el óxido de grafeno. A partir de los valores de la energía de brecha obtenidos por UV-Vis, se sabe que el óxido de grafeno sintetizado es una mezcla de óxido de grafeno con 25% de grupos funcionales epoxi y 19% de hidroxilo, que corresponde al número 7 de la gráfica, así como de óxido de grafeno con 8% de grupos funcionales carbonilo, que corresponde al número 9 en la gráfica. Esto quiere decir que las posiciones de las bandas se encuentran en -2.51 y 0.12 eV para la fracción compuesta por grupos epoxi e hidroxilo y en -0.67 y 1.07 eV para la fracción compuesta de grupos carbonilo. Esto permite asegurar que el catalizador cuenta con posiciones de banda con el potencial adecuado para las reacciones de interés ya que se necesita un potencial de -0.38 para reducir el dióxido de carbono a metanol y -0.61 para reducirlo a ácido fórmico.

También se realizó una caracterización de difracción de rayos X que nos dio la señal característica (10.9 °) del óxido de grafeno puro al compararlo con el reportado por ([Azam Marjani et al., 2020](#)). A continuación, se muestra el difractograma obtenido experimentalmente en este trabajo:

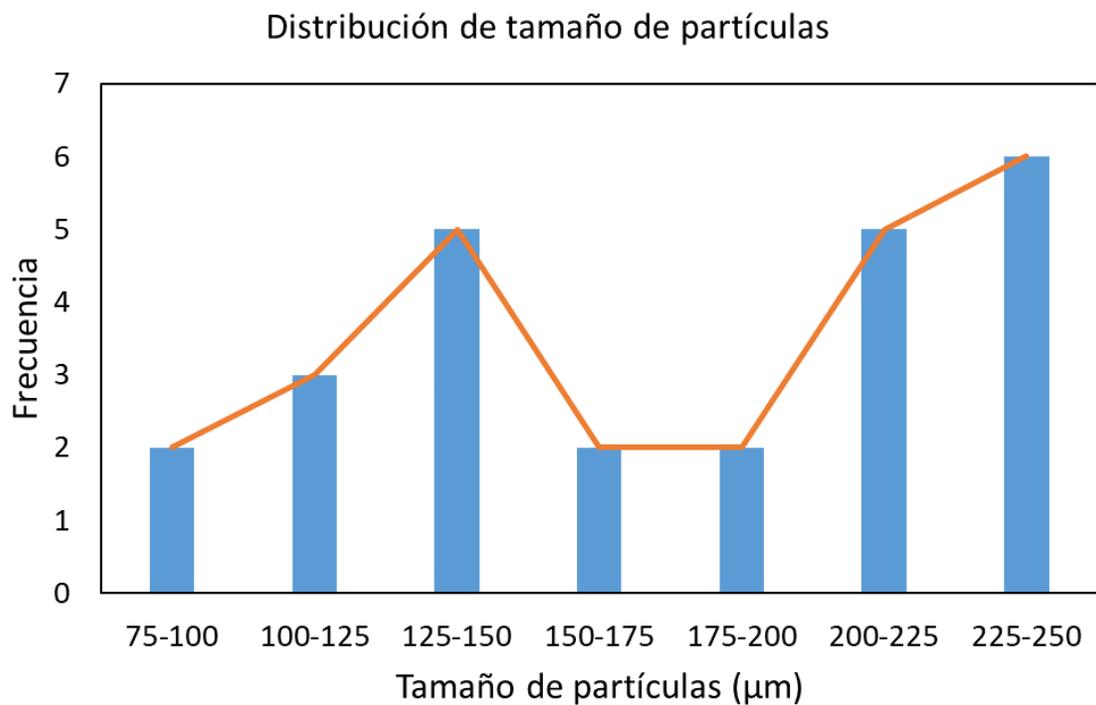
DRX Óxido de Grafeno



Finalmente, se realizaron micrografías SEM y se utilizó el programa ImageJ para medir el tamaño de partícula en una muestra de 25 partículas completas que se aprecian en la micrografía.



A partir de esto, se obtiene la dispersión de tamaños de partícula que muestra dos zonas principales en las que se concentran las partículas, de 200 a 250 μm y de 100-150 μm como se puede ver en la siguiente gráfica.



Anexo G Degradación de IC

El colorante índigo carmín (IC) es un compuesto utilizado frecuentemente en la industria textil, es fuente de contaminación de ríos y cuerpos de agua. La degradación de este colorante es de especial interés para el medio ambiente. La reacción comienza mediante la separación de especies en un fotocatalizador, donde el h^+ es el responsable del primer paso en la oxidación del compuesto. Además, el hueco (h^+) participa en la producción de radicales hidroxilo, especie que continúa con la degradación después de la acción inicial del hueco sobre la molécula de IC. El GO sintetizado en el presente trabajo es capaz de funcionar como catalizador y debido a las propiedades de movilidad electrónica y conductividad es un buen candidato para las reacciones de oxidación, adicionalmente a las de reducción. Con esto en mente, el catalizador es evaluado para la degradación de IC.

Se prepara una solución de IC a 6 ppm y se añaden 30 ppm de GO como catalizador. Posteriormente, se enciende la agitación a 300 rpm y se mantiene en condiciones de obscuridad durante 21 horas y media para asegurar la adsorción del colorante en el catalizador. Una vez pasado este tiempo, se enciende la fuente de luz que consta de 10 LEDs de 10 W cada uno alrededor del reactor. Se procede a tomar muestras en intervalos de 30 segundos durante los primeros dos minutos, después en intervalos de 15 minutos hasta llegar a la primera hora y posteriormente en intervalos de 30 minutos hasta las 6 horas, cuando se detiene la reacción. Este procedimiento se repite añadiendo 5 ppm de oxalato de amonio AO que funge como scavenger de los huecos producidos. Por otra parte, el procedimiento se repite sin añadir catalizador para evaluar la presencia de fotólisis. A continuación, se muestran los resultados de cada uno de los escenarios.

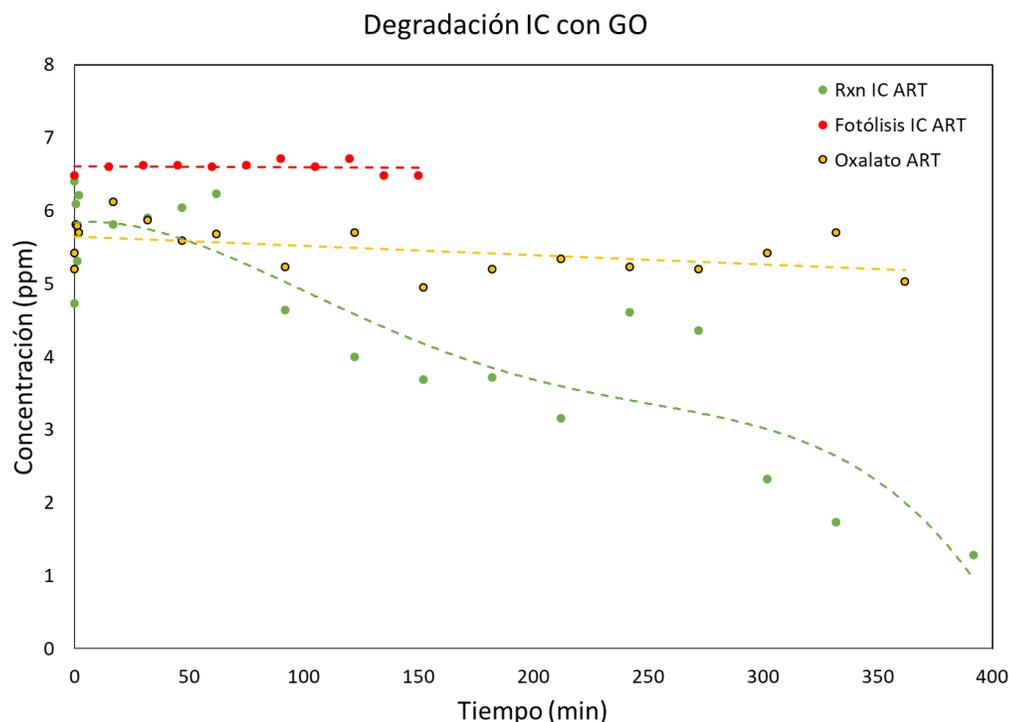


Figura G1. Seguimiento de la degradación de IC con GO como fotocatalizador; fotólisis (rojo), degradación con GO (verde) y degradación con oxalato de amonio (OA) como carroñero de huecos (h^+) (amarillo).

En la Fig. G1 es posible observar la fotodegradación de IC bajo luz visible utilizando GO como catalizador. Al momento de iniciar la reacción, se observa una subida en la concentración registrada en la solución. En este caso, cabe recordar que previo al inicio de la reacción se lleva a cabo la adsorción de la molécula sobre el catalizador. La subida en concentración que aquí se observa ocurre justo después de encender la lámpara, lo que genera la separación de cargas en la superficie del catalizador. Esto genera un cambio en la carga superficial, generando una desorción del contaminante. Una vez que dicha desorción sucede, la reacción toma aproximadamente 1 hora en comenzar a degradar el IC y por lo tanto es hasta después de la primera hora de reacción que se observa una caída en la concentración. Esta caída continúa hasta después de la sexta hora de reacción, momento en el que se detuvo la misma. Ahora bien, para descartar que la degradación del colorante se debiera a la incidencia de luz con alta energía, se realizó un experimento de fotólisis (rojo en Fig. G1) en el que no se añade catalizador a la solución y se mantienen las demás condiciones. Este experimento se llevó a cabo durante 2 horas y media y no se aprecia degradación. En cuanto a la adición de oxalato de amonio (AO), éste se añade con la intención de inhibir la actuación del h^+ sobre las moléculas de IC. El AO es un carroñero de huecos, de forma que su adición evita la reacción entre la especie generada y el contaminante. Como era de esperarse, la velocidad de reacción se ve afectada con la adición de AO, de forma que, pasadas 6 horas de reacción, la concentración es c.a. 5 veces mayor a la degradación en condiciones normales. Cabe mencionar que para los resultados mostrados en la Fig. G1 el AO se añade 5 minutos antes de encender la fuente luminosa. En la Fig. G2 se muestran los resultados de degradación al añadir el AO al mismo tiempo que el IC y de esta forma asegurar que ambas moléculas se adsorben sobre la superficie del GO, sin darle prioridad a ninguna de ellas.

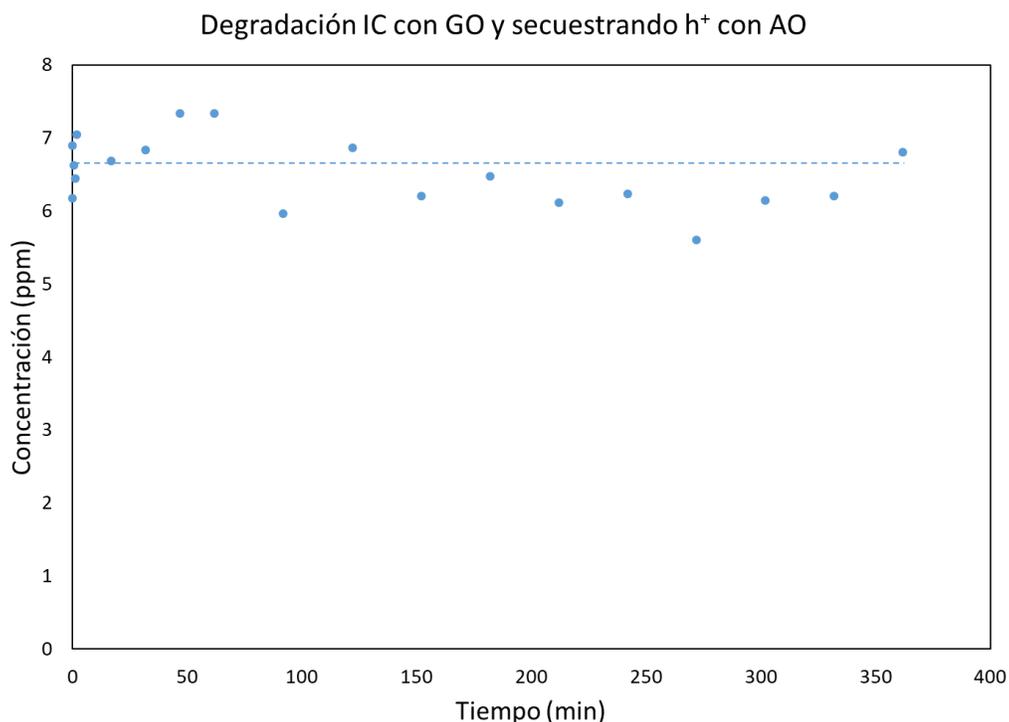


Figura G2. Seguimiento de la degradación de IC con GO como fotocatalizador con adición de AO al mismo tiempo que el IC (-1.5 horas)

En la Figura G2 se aprecia el impacto que tiene la adición de oxalato de amonio desde el momento en que se añade el IC. Al tener disponibilidad de este material sobre la superficie, al

momento de encender la fuente luminosa en el tiempo cero, los huecos generados en el catalizador son secuestrados por el AO. De esta forma, se inhibe la reacción de degradación por lo que se puede inferir que la generación de huecos es el paso principal para poder comenzar la degradación. Esto concuerda con resultados de otros trabajos en otras reacciones, el hueco es el responsable de la generación del primer intermediario en la degradación (Rodríguez, y otros 2015).

Finalmente, es de interés mostrar que la adsorción es mínima y es posible alcanzar el nivel de adsorción al que se llega en menor tiempo (c.a. 30 min). Además, al encender la fuente de luz, las cargas superficiales del catalizador cambian y el compuesto adsorbido es desorbido casi de inmediato como se muestra en la figura siguiente; sin embargo, esto debe corroborarse con estudios más profundos que evalúen el cambio de las cargas en tiempos cortos.

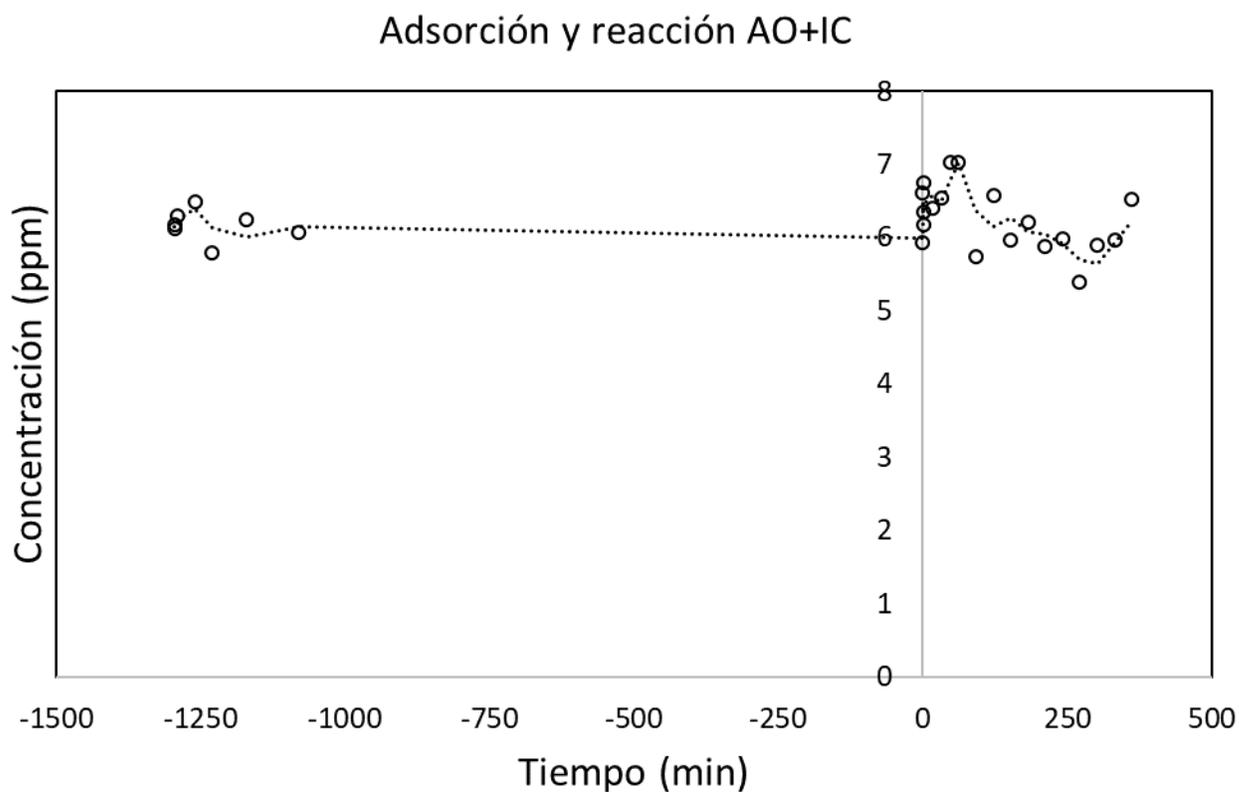


Figura G3. Evolución de la concentración de IC en la reacción de degradación en GO añadiendo AO como carroñero.



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

ACTA DE DISERTACIÓN PÚBLICA

No. 0008

Matrícula: 2143895601

Caracterización cinética y radiativa de la reacción fotocatalítica de producción de metanol a partir de dióxido de carbono bajo luz visible.



LUIS ANTONIO RAMOS HUERTA
ALUMNO

REVISÓ

MTRA. ROSALÍA SERRANO DE LA PAZ
DIRECTORA DE SISTEMAS ESCOLARES

DIRECTOR DE LA DIVISIÓN DE CBI

DR. JESUS ALBERTO OCHOA TAPIA

PRESIDENTE

DR. JESUS ALVAREZ CALDERON

VOCAL

DR. FRANCISCO JAVIER TZOMPANTZI
MORALES

VOCAL

DR. JESUS FABRICIO GUAYAQUIL SOSA

VOCAL

DR. CAMILO ALBERTO ARANCIBIA BULNES

SECRETARIA

DRA. ARIADNA ALICIA MORALES PEREZ

Con base en la Legislación de la Universidad Autónoma Metropolitana, en la Ciudad de México se presentaron a las 13:00 horas del día 4 del mes de febrero del año 2022 POR VÍA REMOTA ELECTRÓNICA, los suscritos miembros del jurado designado por la Comisión del Posgrado:

DR. JESUS ALVAREZ CALDERON
DR. FRANCISCO JAVIER TZOMPANTZI MORALES
DR. JESUS FABRICIO GUAYAQUIL SOSA
DR. CAMILO ALBERTO ARANCIBIA BULNES
DRA. ARIADNA ALICIA MORALES PEREZ

Bajo la Presidencia del primero y con carácter de Secretaría la última, se reunieron a la presentación de la Disertación Pública cuya denominación aparece al margen, para la obtención del grado de:

DOCTOR EN CIENCIAS (INGENIERIA QUIMICA)

DE: LUIS ANTONIO RAMOS HUERTA

y de acuerdo con el artículo 78 fracción IV del Reglamento de Estudios Superiores de la Universidad Autónoma Metropolitana, los miembros del jurado resolvieron:

APROBAR

Acto continuo, el presidente del jurado comunicó al interesado el resultado de la evaluación y, en caso aprobatorio, le fue tomada la protesta.

El presente documento cuenta con la firma -autógrafa, escaneada o digital, según corresponda- del funcionario universitario competente, que certifica que las firmas que aparecen en esta acta - Temporal, digital o dictamen- son auténticas y las mismas que usan los c.c. profesores mencionados en ella