

*CENTRO: FACULTAD DE CIENCIA Y TECNOLOGÍA. LEIOA
o
ESCUELA TECNICA SUPERIOR DE INGENIEROS
INDUSTRIALES Y DE TELECOMUNICACION. SANTANDER*

**TÍTULO: Nanoestructuras de TiO₂ dopado con Fe y Cu
para la fotoconversión de CO₂ en continuo**

TRABAJO FIN DE MÁSTER (TFM)

**MÁSTER UNIVERSITARIO EN INGENIERIA QUIMICA
POR LA UNIVERSIDAD DE CANTABRIA Y LA UNIVERSIDAD DEL
PAÍS VASCO/EUSKAL HERRIKO UNIBERTSITATEA**

Alumno: Christian Gómez Vitorero

Fecha: 23/09/2021

Firma

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN	1
1.1 PROBLEMÁTICA DEL CAMBIO CLIMÁTICO	1
1.2 CAPTURA Y UTILIZACIÓN O ALMACENAMIENTO DEL CO ₂	2
1.3 FOTOREDUCCIÓN DEL CO ₂	6
1.4 MODIFICACIÓN SUPERFICIAL DEL TiO ₂	8
1.5 REACTOR MICRO-OPTOFLUÍDICO	9
2. OBJETIVOS	11
3. METODOLOGÍA.....	12
3.1 DESCRIPCIÓN DEL SISTEMA EXPERIMENTAL.....	12
3.1.1 Descripción y dimensiones del reactor micro-optofluídico.....	12
3.2 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	14
3.2.1 Preparación de las superficies catalíticas.....	14
3.2.2 Fotoreducción del CO ₂ en continuo.....	15
3.3 ANÁLISIS DE LOS DATOS EXPERIMENTALES.....	16
4. RESULTADOS	17
4.1 EFECTO DE LA LUZ EN EL TIO ₂ COMERCIAL	17
4.2 EFECTO DEL MÉTODO DE SÍNTESIS DE TIO ₂	18
4.3 EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE METAL DOPANTE.....	19
4.4 EFECTO DE LA MORFOLOGÍA ESTRUCTURAL DEL TiO ₂	20
4.5 USO DE Cu COMO MATERIAL DOPANTE BAJO LUZ VISIBLE	21
4.6 EFECTO DEL TIPO DE METAL DOPANTE	22
4.7 COMPARACIÓN DE LOS DATOS CON LA BIBLIOGRAFÍA.....	23
5. CONCLUSIONS	28
6. TRABAJO Y PERSPECTIVAS FUTURAS.....	29
7. NOMENCLATURA	30
8. BIBLIOGRAFÍA	31
8. ANEXOS	34
8.1 CARACTERIZACIÓN DEL SISTEMA EXPERIMENTAL	34
8.2 RESULTADOS EXPERIMENTALES	36

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Concentración anual en ppm del CO ₂ (NOAA Earth System Research Laboratories, 2021).....	1
Figura 2. Variación de la temperatura media global (°C) en el último siglo (NASA, 2021).....	1
Figura 3. Diagrama general de las tecnologías de captura, almacenamiento y utilización	3
Figura 4. Demanda mundial de metanol según su aplicación final en 2015 (Alvarado, 2016).....	5
Figura 5. Demanda mundial etanol por aplicación 2019 (Grand view research, 2020) ...	6
Figura 6. Mecanismo de reacción de la fotoreducción de CO ₂ (Low et al., 2017).....	7
Figura 7. Banda de conducción (roja), de valencia (verde) y “band gaps” de varios materiales semiconductores en un electrolito acuoso (pH=7) (Tran et al., 2012)	7
Figura 8. Configuración de un reactor micro-optofluídico para la fotoreducción de CO ₂	10
Figura 9 (a). Planta de fotoreducción de CO ₂ a escala laboratorio. (b) Esquema del sistema experimental.....	12
Figura 10. Reactor micro-optofluídico. (a) Microcámara donde está el fotocatalizador. (b) Microcélula trabajando con luz UV	13
Figura 11. Montaje del microreactor	13
Figura 12. Aerógrafo Harder & Steenbeck	15
Figura 13. Efecto de la luz en la productividad de metanol (barras azules) y el rendimiento cuántico aparente del metanol (línea y puntos naranjas).....	17
Figura 14. Efecto del método de síntesis en la productividad de metanol y etanol (barras azules y grises respectivamente), y en el rendimiento cuántico del metanol y etanol (líneas y puntos naranjas y amarillos respectivamente).....	18
Figura 15. Efecto del método de síntesis con dopante en la productividad de metanol y etanol (barras azules y grises respectivamente), y en el rendimiento cuántico del metanol y etanol (líneas y puntos naranjas y amarillos respectivamente).....	19
Figura 16. Efecto de la concentración de dopante en la productividad de metanol y etanol (barras azules y grises respectivamente), y en el rendimiento cuántico del metanol y etanol (líneas y puntos naranjas y amarillos respectivamente).....	20
Figura 17. Efecto de la estructura del TiO ₂ en la productividad de metanol y etanol (barras azules y grises respectivamente), y en el rendimiento cuántico del metanol y etanol (líneas y puntos naranjas y amarillos respectivamente).....	21
Figura 18. Efecto al añadir un dopante irradiando luz visible en la productividad de metanol (barras azules) y el rendimiento cuántico aparente del metanol (línea y puntos naranjas).....	22
Figura 19. Efecto del metal dopante utilizado en la productividad de metanol y etanol (barras azules y grises respectivamente), y en el rendimiento cuántico del metanol y etanol (líneas y puntos naranjas y amarillos respectivamente).....	23
Figura A 1. Potencia espectral relativa vs longitud de onda (nm) del LED de luz UV ..	34
Figura A 2. Potencia espectral relativa vs longitud de onda (nm) del LED de luz visible	34
Figura A 3. Irradiancia del LED de luz UV a diferentes distancias e intensidades.....	35

Figura A 4. Irradiancia del LED de luz UV a diferentes distancias e intensidades.....	35
Figura A 5. Caudal de la microbomba en funcion de las revoluciones por minuto.....	36

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Reacciones electroquímicas dadas en el proceso de fotoreducción de CO ₂ (Gao et al., 2020)	8
Tabla 2. Resumen y codificación de los experimentos.....	14
Tabla 3. Revisión bibliográfica de la fotoreducción de CO ₂ a metanol	25
Tabla 4. Revisión bibliográfica de la fotoreducción de CO ₂ a etanol	26
Tabla A 1. Resultados experimentales.....	36

MÁSTER UNIVERSITARIO EN INGENIERÍA QUÍMICA
POR LA UNIVERSIDAD DE CANTABRIA Y LA UNIVERSIDAD DEL PAÍS
VASCO/EUSKAL HERRIKO UNIBERTSITATEA

RESUMEN DEL TRABAJO FIN DE MÁSTER

TÍTULO	Nanoestructuras de TiO ₂ dopado con Fe y Cu para la fotoconversión de CO ₂ en continuo		
AUTOR	Christian Gómez Vitorero		
DIRECTOR	Jonathan Albo Sánchez	FECHA	23/09/2021

PALABRAS CLAVE

Fotocatálisis, CO₂, microreactor optofluídico, TiO₂, metanol, etanol.

PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

El aumento de la concentración de CO₂ atmosférico en los últimos años debido a las emisiones antropogénicas ha derivado en el cambio climático. Por ello, es necesario el desarrollo de tecnologías de mitigación de emisiones de gases de efecto invernadero (CO₂, CH₄, N₂O, etc.) y la utilización de nuevas fuentes de energía renovables (IPCC, 2021). Una de las tecnologías para reducir las emisiones del CO₂ es la captura y utilización (CCU). Esta aproximación permite considerar el CO₂ como un recurso en vez de como un residuo. Existen diferentes vías para la conversión del CO₂, como son: la vía termoquímica, bioquímica, electroquímica o fotoquímica. Entre ellas, la vía fotoquímica representa una alternativa alentadora, ya que puede servirse directamente de la luz solar, una energía limpia, para la síntesis de productos de valor añadido como el metanol, etanol, ácido fórmico u otros hidrocarburos. La síntesis de metanol/etanol es un proceso particularmente interesante, ya que pueden ser utilizados como biocombustibles o como productos intermedios en procesos de sintetización de tintes, perfumes, adhesivos, así como de aditivos de otros combustibles, etc. El presente trabajo se centra en la obtención de metanol y etanol a través de la fotoreducción de CO₂ en un microreactor optofluídico, que aporta una elevada relación área/volumen y facilidad a la operación. Esta tecnología podría ser capaz de producir una corriente continua de metanol/etanol bajo la irradiación directa de luz solar.

RESULTADOS

Se determinó el funcionamiento del sistema mediante la determinación de la productividad (r) en micromoles de producto (metanol/etanol) por hora y gramos de catalizador, y el rendimiento cuántico aparente, el cual compara los electrones utilizados en la reacción de reducción del CO₂ a metanol/etanol con los teóricamente generados en la superficie catalítica bajo la incidencia de la luz. Todos los experimentos se realizaron bajos las mismas condiciones de caudal, irradiancia y carga catalítica (100 μL·min⁻¹, 5

mW·cm⁻² y 2 mg·cm⁻² respectivamente), seleccionados en base a trabajos previos realizados en el grupo (Albo et al., 2021). El objetivo del presente Trabajo Fin de Máster es la evaluación de diferentes materiales basados en TiO₂, sintetizados siguiendo las rutas propuestas por Lusvardi, Choi y Oskam, TiO₂ con diferentes morfologías estructurales y TiO₂ dopado con Cu y Fe. Se analizan los resultados obtenidos y discuten las diferentes limitaciones y ventajas de las diferentes modificaciones que se pueden realizar al TiO₂. Los mejores resultados obtenidos después de 3 horas de experimento son de 264,51 μmol·g⁻¹·h⁻¹ de productividad de metanol y 4,69% de rendimiento cuántico aparente conseguidos con el material de TiO₂ dopado al 2% con Cu sintetizado por el método propuesto por Lusvardi e irradiado por luz UV. En el caso de la producción de etanol, los mejores resultados se han obtenido con el TiO₂ en forma de nanotubos, con una productividad de 92,86 μmol·g⁻¹·h⁻¹ y un 3,29% de rendimiento cuántico aparente. Estos resultados se asemejan a los obtenidos en la literatura en sistemas similares, que en el caso del metanol, están en un rango entre 100 y 200 μmol·g⁻¹·h⁻¹ de productividad. En el caso del etanol la productividad está en torno a 80 y 140 μmol·g⁻¹·h⁻¹ de productividad.

CONCLUSIONES

En el presente trabajo se utilizó un microreactor optofluídico y diferentes materiales basados en el TiO₂ para la fotoconversión continua de CO₂ en metanol/etanol en una disolución acuosa de manera satisfactoria. El uso de este tipo de reactores ofrece una gran relación área-volumen, gran control del flujo y flexibilidad en la operación. Se trabajó bajo condiciones constantes en todos los experimentos y el efecto de la cantidad de metal dopado, tipo de metal dopado, estructura del TiO₂ y ruta de síntesis del material fueron evaluados con el fin de optimizar la producción de metanol/etanol. Las líneas de investigación futuras deberían utilizar y desarrollar nuevas modificaciones en los semiconductores, así como, utilizar nuevos materiales como son las redes metalorgánicas, o quantum dots, así como la optimización del diseño del reactor y de las variables de operación.

BIBLIOGRAFÍA

- Albo, J., Qadir, M. I., Samperi, M., Fernandes, J. A., de Pedro, I. y Dupont, J. (2021). Use of an optofluidic microreactor and Cu nanoparticles synthesized in ionic liquid and embedded in TiO₂ for an efficient photoreduction of CO₂ to methanol. *Chemical Engineering Journal*, 404(August 2020). <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.126643>
- IPCC. (2021). Climate Change 2021: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Masson-Delmotte, V., P. Zhai, A. Pirani, S. L. Connors, C. Péan, S. Berger, N. Caud, Y. Chen, . *Cambridge University Press, In Press, In Press.*

MÁSTER UNIVERSITARIO EN INGENIERÍA QUÍMICA
POR LA UNIVERSIDAD DE CANTABRIA Y LA UNIVERSIDAD DEL PAÍS
VASCO/EUSKAL HERRIKO UNIBERTSITATEA

SUMMARY OF THE MASTER FINAL PROJECT

TITLE	TiO₂ nanostructures doped with Fe and Cu for the continous photoreduction of CO₂		
AUTHOR	Christian Gómez Vitorero		
DIRECTOR	Jonathan Albo Sánchez	DATE	23/09/2021

KEYWORDS

Photocatalysis, CO₂, optofluidic microreactor, TiO₂, methanol, ethanol.

SCOPE

The increase in the concentration of atmospheric CO₂ in recent years due to anthropogenic emissions has led to climate change. Therefore, it is necessary to develop mitigation technologies for greenhouse gas emissions (CO₂, CH₄, N₂O, etc.) and the use of new renewable energy sources (IPCC, 2021). One of the technologies to reduce CO₂ emissions is capture and use (CCU). This approach allows considering CO₂ as a resource rather than as a waste. There are different ways to convert CO₂, such as: the thermochemical, biochemical, electrochemical or photochemical way. Among them, the photochemical route represents an encouraging alternative, since it can use direct sunlight, clean energy, for the synthesis of value-added products such as methanol, ethanol, formic acid or other hydrocarbons. The synthesis of methanol/ethanol is a particularly interesting process, since they can be used as biofuels or as intermediate products in the synthesis of dyes, perfumes, adhesives, as well as additives for other fuels, etc. This work focuses on obtaining methanol and ethanol through CO₂ photoreduction in an optofluidic microreactor, which provides a high area/volume ratio and provides ease of operation. This technology could be capable of producing a continuous stream of methanol/ethanol under direct sunlight.

RESULTS

The operation of the system was determined by determining the productivity (r) in micromoles of product (methanol/ethanol) per hour and grams of catalyst, and the apparent quantum yield, which compares the electrons used in the CO₂ reduction reaction to methanol/ethanol with those theoretically generated on the catalytic surface under the incidence of light. All the experiments were carried out under the same conditions of flow, irradiance and catalytic load (100 μL·min⁻¹, 5 mW·cm⁻² and 2 mg·cm⁻² respectively) selected based on previous work carried out in the group (Albo et al., 2021). The objective of this Master's Final Project is the evaluation of different materials based on TiO₂,

synthesized following the routes proposed by Lusvardi, Choi and Oskam, TiO₂ with different structural morphologies and TiO₂ doped with Cu and Fe. The results obtained are analyzed and discussed the different limitations and advantages of the different modifications that can be made to TiO₂. The best results obtained after 3 hours of experiment are 264.51 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ of methanol productivity and 4.69% of apparent quantum yield achieved with the TiO₂ material doped at 2% with synthesized Cu by the method proposed by Lusvardi and irradiated by UV light. In the case of ethanol production, the best results have been obtained with TiO₂ in the form of nanotubes, with a productivity of 92.86 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ and a 3.29% apparent quantum yield. These results are similar to those obtained in the literatura under similar conditions, which in the case of methanol, are in a range between 100 and 200 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ of productivity. In the case of ethanol, productivity is around 80 and 140 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ productivity.

CONCLUSIONS

In the present work, an optofluidic microreactor and different materials based on TiO₂ were used for the continuous photoconversion of CO₂ in methanol/ethanol in an aqueous solution in a satisfactory way. The use of this type of reactors offers a great area-volume ratio, great flow control and flexibility in the operation. We worked under constant conditions in all the experiments and the effect of the amount of doped metal, type of doped metal, TiO₂ structure and material synthesis route were evaluated in order to optimize methanol/ethanol production. Future lines of research should use and develop new modifications in semiconductors, as well as use new materials such as metal-organic networks, or quantum dots, as well as the optimization of the reactor desing and the operabilty variables.

REFERENCES

- Albo, J., Qadir, M. I., Samperi, M., Fernandes, J. A., de Pedro, I. y Dupont, J. (2021). Use of an optofluidic microreactor and Cu nanoparticles synthesized in ionic liquid and embedded in TiO₂ for an efficient photoreduction of CO₂ to methanol. *Chemical Engineering Journal*, 404(August 2020). <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.126643>
- IPCC. (2021). Climate Change 2021: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Masson-Delmotte, V., P. Zhai, A. Pirani, S. L. Connors, C. Péan, S. Berger, N. Caud, Y. Chen,., *Cambridge University Press, In Press, In Press.*

1. INTRODUCCIÓN

1.1 PROBLEMÁTICA DEL CAMBIO CLIMÁTICO

La utilización de combustibles fósiles como fuente de energía ha incrementado desde el comienzo de la revolución industrial hace aproximadamente 150 años. Este crecimiento ha provocado el aumento de las emisiones de CO₂ y, por lo tanto, el aumento de su concentración en la atmósfera. En la Figura 1 se puede ver la tendencia al alza de la concentración de CO₂ atmosférico en las últimas décadas (IPCC, 2021).

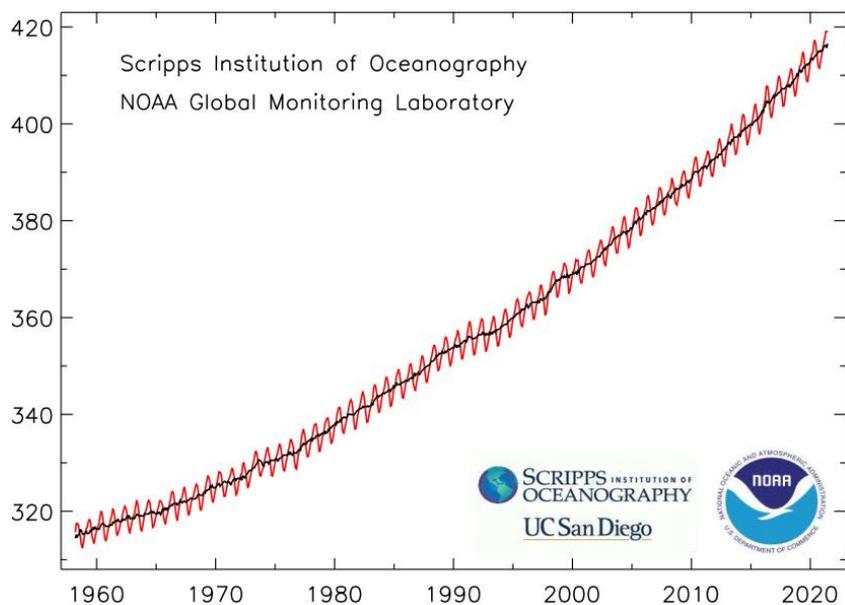


Figura 1. Concentración anual en ppm del CO₂ (NOAA Earth System Research Laboratories, 2021)

El CO₂ es el principal gas de efecto invernadero con una presencia del 66% respecto a otros (CH₄, N₂O, CF₄, C₂F₆, SF₆). El aumento de la concentración de gases de efecto invernadero en la atmósfera es el causante de un aumento de 0.7°C de la temperatura media de la superficie terrestre en las últimas décadas, como se puede ver en la Figura 2 (IPCC, 2021).

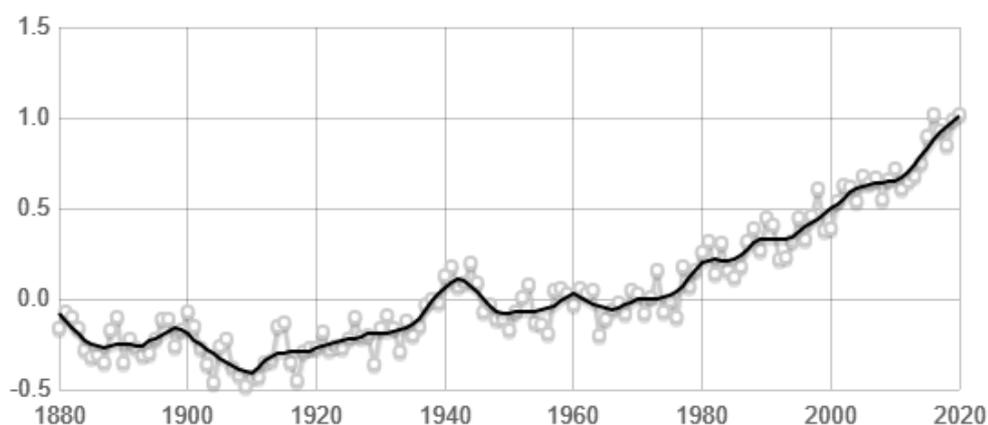


Figura 2. Variación de la temperatura media global (°C) en el último siglo (NASA, 2021)

El aumento de temperatura media de la superficie terrestre unido a otros fenómenos como el aumento del nivel del mar debido al deshielo de los glaciales, el aumento de la temperatura en los océanos, la acidificación de los océanos o la disminución de la masa de los glaciares son evidencias del cambio climático. Las consecuencias del cambio climático en la tierra pueden ser dramáticas: aumento de fenómenos climáticos extremos, disminución del rendimiento de los cultivos, aumento del nivel del mar afectando a las áreas costeras. Los cambios citados pueden provocar un aumento de la pobreza y el hambre en el mundo, el desplazamiento de refugiados debido a las condiciones climáticas y el aumento del nivel del mar, la disminución de las fuentes de agua potable, etc. (IPCC, 2021).

Las actividades antropogénicas generan la emisión de 37 gigatoneladas al año de CO₂, por lo tanto, se puede afirmar que la sociedad puede frenar el cambio climático, reduciendo o mitigando estas emisiones. A parte de la sustitución de los combustibles fósiles por fuentes de energía renovables, una de las opciones tecnológicas que más protagonismo está ganando en los últimos años para disminuir las emisiones es la captura y utilización o almacenamiento del CO₂ (Cuéllar-Franca y Azapagic, 2015).

1.2 CAPTURA Y UTILIZACIÓN O ALMACENAMIENTO DEL CO₂

Las tecnologías de captura de CO₂ se pueden clasificar en: post-combustión, pre-combustión y combustión oxi-fuel. Las principales fuentes de emisión donde se utilizan las tecnologías de captura de CO₂ son: el sector energético, refinerías de petróleo, industria del cemento, industria del acero y el sector de productos químicos. La principal emisión de gases de efecto invernadero se da en el sector energético que utiliza combustibles fósiles, se estima que las emisiones de este sector son casi un 40% del total de emisiones antropogénicas anuales (Cuéllar-Franca y Azapagic, 2015).

Las opciones de almacenamiento de CO₂ son: el almacenamiento geológico o el almacenamiento en el océano. Los estudios señalan que la capacidad de reducción del potencial de calentamiento global de las plantas energéticas utilizando la captura y almacenamiento del CO₂ es de entre 63-82% (Cuéllar-Franca y Azapagic, 2015).

Una visión general de las tecnologías descritas en los párrafos anteriores y del ciclo completo desde la fuente de emisión de CO₂ hasta su utilización o almacenamiento se puede ver en la Figura 3.

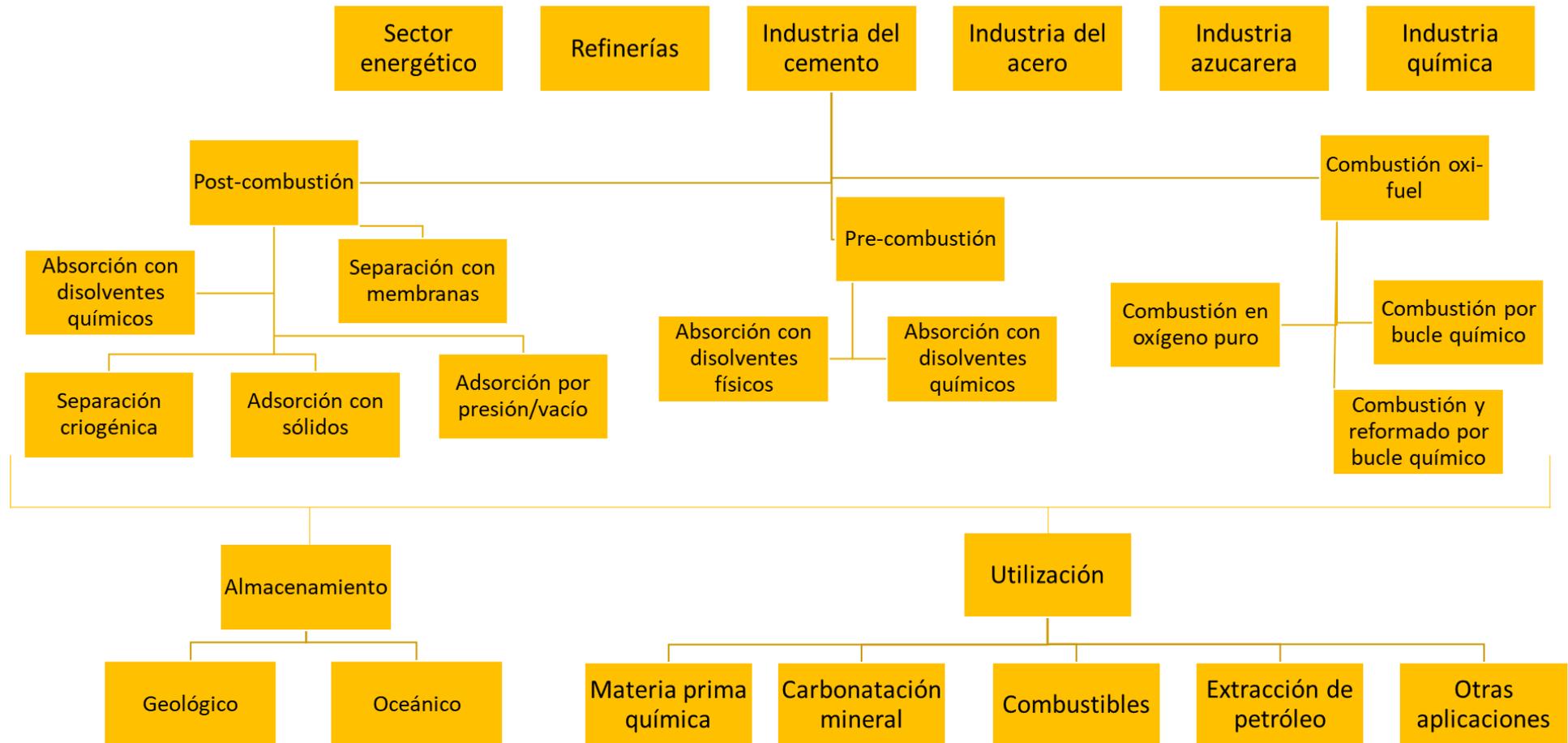


Figura 3. Diagrama general de las tecnologías de captura, almacenamiento y utilización

de CO₂ (Cuéllar-Franca y Azapagic, 2015). Pese a que el almacenamiento de CO₂ es una tecnología prometedora tiene varios inconvenientes como: alto coste de transporte y almacenamiento, amenaza por fugas y accidentes ambientales a largo plazo, limitaciones de captura y almacenamiento en focos no puntuales o de baja concentración en CO₂ (Singh y Dhar, 2019). Debido principalmente a los peligros que conlleva, el almacenamiento de CO₂ no tiene una buena percepción social, otra limitación para que esta tecnología se instaure en el mercado (Tcvetkov et al., 2019).

Se propone por lo tanto la utilización como alternativa al almacenamiento de CO₂. El CO₂ se puede utilizar para la producción de combustibles mediante el proceso Fisher-Tropsch, para la producción de productos químicos como la urea o el metanol, en el proceso de carbonatación mineral, en la extracción de crudo de petróleo, en el proceso de conversión biológica a biocombustibles y se puede utilizar directamente como refrigerante en sistemas de refrigeración o calentamiento (Ghiat y Al-Ansari, 2021). Entre las principales vías de conversión química del CO₂ están:

- Termoquímica: se basa en la utilización de CO₂ en reacciones catalíticas a altas temperaturas para la producción de metanol, dimetileter y alcoholes (Aresta et al., 2016).
- Electroquímica: consiste en la aplicación de energía eléctrica para producir reacciones redox hacia productos como el metano, dimetileter, metanol y diferentes alcoholes (Aresta et al., 2016).
- Fotoquímica: se basa en la reducción de CO₂ en materiales semiconductores utilizando luz solar para la producción de metanol, dimetileter y alcoholes de cadena larga (Aresta et al., 2016).
- Bioquímica: se basa en la biometanación del CO₂, es decir, la conversión por medio de organismos vivos del CO₂ para formar metano (Zabranska y Pokorna, 2018).
- Otras vías químicas de conversión: el “oxidative coupling” con olefinas para la producción de ácidos acrílicos, acrilatos, alquinos, alenos y dienos conjugados. La producción de ácidos carboxílicos incorporando el CO₂ en enlaces C-H. La síntesis de ésteres cíclicos y lineales utilizando hidrocarburos insaturados. Síntesis de carbamatos, isocianatos, ureas, carbonatos acíclicos y cíclicos (Aresta et al., 2016).

Dos compuestos populares que pueden ser producidos en la conversión química del CO₂ son el metanol y el etanol. Estos alcoholes son principalmente conocidos por su aplicación como biocombustibles, sin embargo, sus usos son variados.

El metanol es un compuesto utilizado principalmente como materia prima en la producción de otros compuestos químicos como el dimetileter (DME) o el formaldehído. Además, el metanol, debido a sus características de combustión, también es utilizado como combustible en remplazo a los combustibles fósiles tradicionales. En la Figura 4 se puede ver la demanda mundial de metanol según su aplicación en 2015.

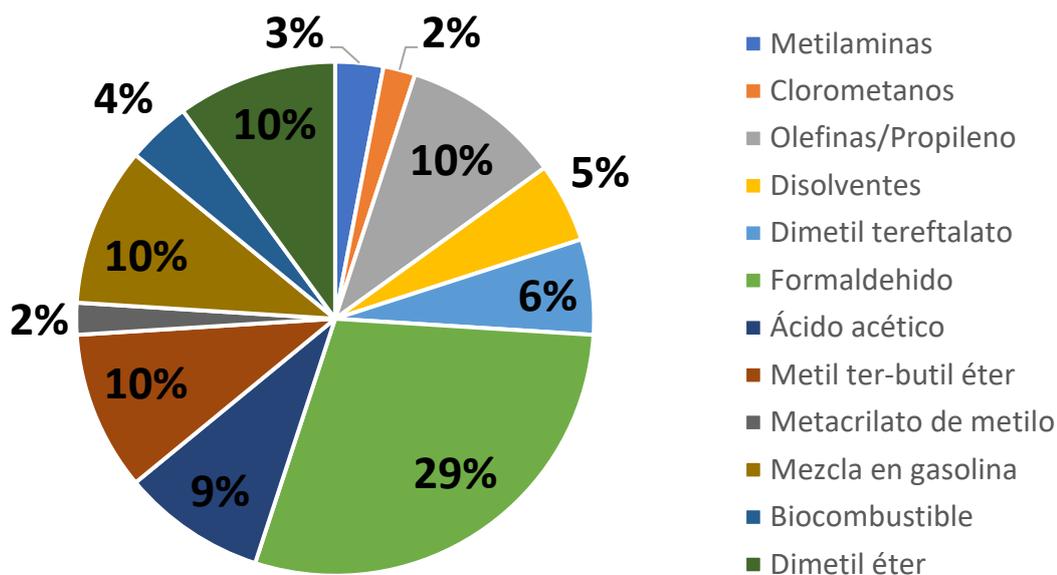


Figura 4. Demanda mundial de metanol según su aplicación final en 2015 (Alvarado, 2016)

La industria del metanol tiene una capacidad de producción de unos 110 millones de toneladas al año, repartidas en unas 90 plantas productoras. En 2015 la demanda mundial de metanol ascendió a los 75 millones de toneladas, de las cuales, el 40% fueron utilizadas con fines energéticos.

Una de las características más importantes de la industria del metanol es la gran cantidad de materias primas de las cuales se puede producir. Estas incluyen gas natural, carbón, biomasa, residuos, etc. Esto hace que la industria del metanol este compuesta por una gran variedad de distribuidores y alcance una actividad económica de unos 55 billones de dólares al año, creando 90000 empleos alrededor del mundo (Methanol Institute, 2021).

El etanol es principalmente utilizado como biocombustible o aditivo de combustibles. Las continuas restricciones regulatorias aplicadas a los combustibles con el fin de reducir la contaminación del aire están aumentando la demanda de este producto como aditivo de la gasolina para mejorar su eficiencia. En la siguiente Figura 5 se puede ver la demanda mundial de etanol según su aplicación en 2019.

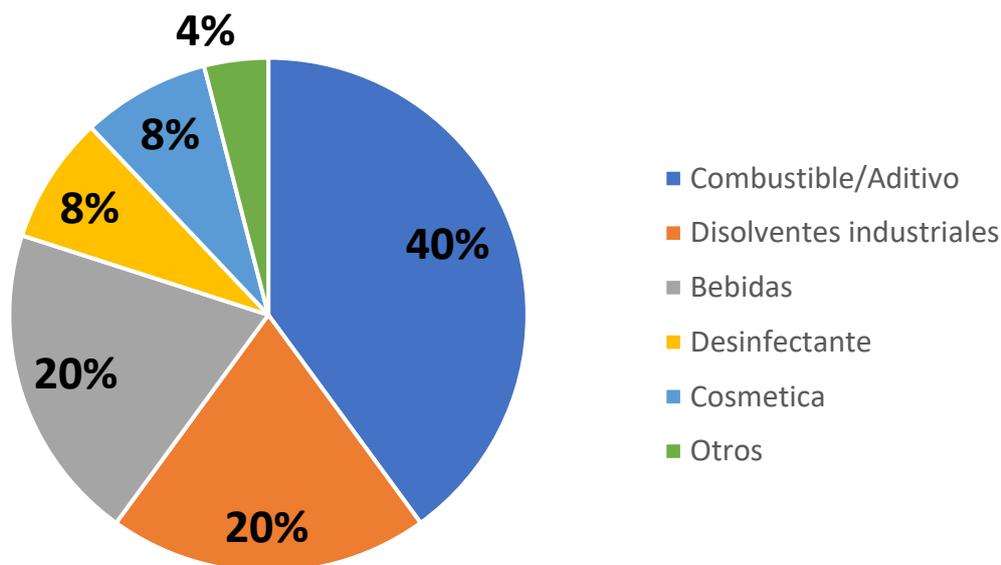


Figura 5. Demanda mundial etanol por aplicación 2019 (Grand view research, 2020)

El mercado del etanol tiene una producción de unas 110 millones de toneladas al año, con un tamaño de mercado de 86 billones de dólares. Además se prevé, un aumento anual del 4,8%, llegando a producirse 140 millones de toneladas al año en 2027 (Grand view research, 2020).

Las materias primas utilizadas para producir estos dos alcoholes son varias, incluso, como se verá en este Trabajo de Fin de Máster, la materia prima para producirlo puede ser el CO₂.

1.3 FOTOREDUCCIÓN DEL CO₂

Entre las soluciones tecnológicas disponibles para la utilización de CO₂, la fotoreducción (vía fotoquímica) es la más prometedora, ya que puede utilizar una energía renovable como es la energía solar de manera directa para su funcionamiento. Debido a su mecanismo, la fotocatalisis es una de las vías más sencillas de conversión del CO₂ comparadas con otras como la vía electroquímica o con la vía termoquímica.

El mecanismo de reacción de la fotoreducción del CO₂ sigue el siguiente orden:

1. Adsorción del CO₂ en la superficie del fotocatalizador.
2. Absorción de fotones incidentes en el fotocatalizador con energía igual o mayor al “energy band gap”.
3. Excitación de los electrones desde la banda de valencia del fotocatalizador hasta la banda de conducción, lo que produce una generación de huecos o cargas positivas. Esto se conoce como la generación de los pares electrón-hueco.
4. Migración de electrones y de cargas positivas de manera independiente hasta la superficie del fotocatalizador.
5. Los electrones generados reducen el CO₂ a CO, CH₄, ácido fórmico, metanol, etanol, etc. Los huecos oxidan el H₂O.

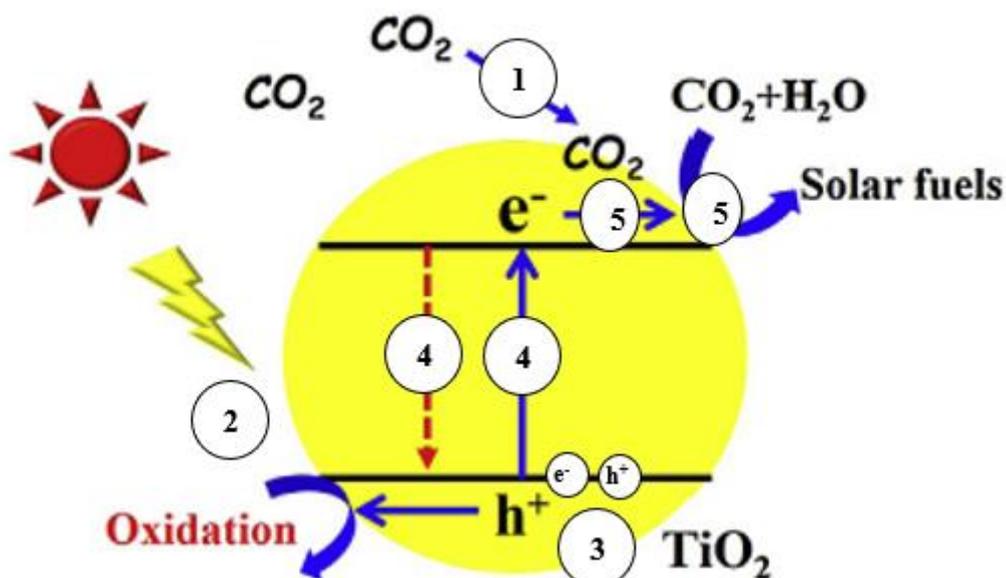


Figura 6. Mecanismo de reacción de la fotoreducción de CO_2 (Low et al., 2017)

El mencionado “band gap” o “energy band gap” es la diferencia energética entre la banda de valencia y la banda de conducción de los electrones en un compuesto químico. Esta representa la energía mínima necesaria que hay que aportar a un electrón de la banda de valencia para excitarlo y transportarlo hasta la banda de conducción. En la Figura 7 se puede ver el “band gap” de varios compuestos semiconductores comúnmente utilizados como fotocatalizadores en la reducción de CO_2 .

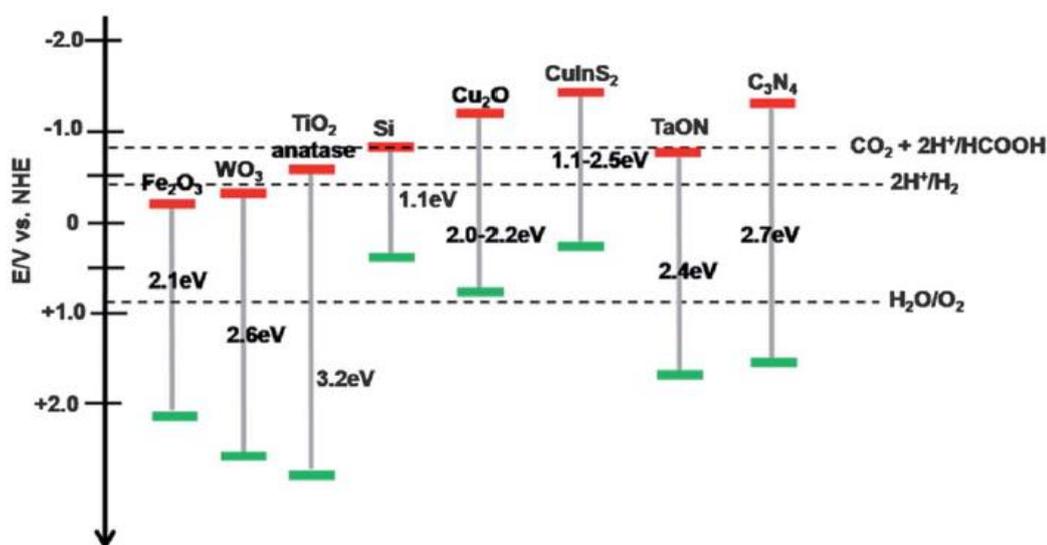


Figura 7. Banda de conducción (roja), de valencia (verde) y “band gaps” de varios materiales semiconductores en un electrolito acuoso ($\text{pH}=7$) (Tran et al., 2012)

Para que el CO_2 sea reducido a metanol o etanol, los electrones en el material deben tener mayor potencial químico negativo que el potencial de formación del metanol o etanol. El agua es oxidada al mismo tiempo. Además, como la formación de ácido fórmico y de CO

se dan junto a la de formación del metanol y etanol, se incluirán en la Tabla 1, donde se pueden ver las reacciones más importantes que tienen lugar en la fotoreducción de CO₂.

Tabla 1. Reacciones electroquímicas dadas en el proceso de fotoreducción de CO₂ (Gao et al., 2020)

Reacción electroquímica	Producto	E° _{redox}	Ecuación
$\text{CO}_2 + \text{e}^- \rightarrow \text{CO}_2^{\bullet-}$	Anión CO ₂ ^{•-}	-1,90 V	(1)
$\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{HCOOH}$	Ácido fórmico	-0,61 V	(2)
$\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	Monóxido de carbono	-0,53 V	(3)
$\text{CO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow \text{HCHO} + \text{H}_2\text{O}$	Formaldehído	-0,48 V	(4)
$\text{CO}_2 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	Metanol	-0,38 V	(5)
$2\text{CO}_2 + 12\text{H}^+ + 12\text{e}^- \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 3\text{H}_2\text{O}$	Etanol	-0,32 V	(6)
$\text{CO}_2 + 8\text{H}^+ + 8\text{e}^- \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$	Metano	-0,24 V	(7)
$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$	Hidrógeno	-0,41 V	(8)
$2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$	Oxígeno	+0,81 V	(9)

Las reacciones de reducción del CO₂ a productos de interés compiten con la reacción de reducción del H₂O a H₂ debido a que potencial de reducción del H₂O es muy similar al de reducción del CO₂. Además, la adsorción del H₂O en la superficie del material semiconductor es mayor que la del CO₂ lo que hace que esta reacción sea aún más favorable.

La selectividad de estas reacciones depende de diferentes factores como el material fotocatalítico utilizado, presión, temperatura, caudales, modos de operación, intensidad de corriente, tipo de luz incidente, configuración del reactor, etc.

1.4 MODIFICACIÓN SUPERFICIAL DEL TiO₂

El TiO₂ es uno de los materiales más investigados para la fotoreducción del CO₂ debido a sus características químicas y físicas. Este material es barato, tiene una alta estabilidad y no es tóxico. Sin embargo, el TiO₂ tiene una baja eficiencia en la fotoreducción del CO₂ debido a su rápida recombinación de los pares electrón-hueco. Además, debido a su relativamente alto valor de band gap, solamente un 5% de la luz solar (solo luz UV) puede ser utilizada en la reacción fotocatalítica. Por lo tanto, desde un punto de vista práctico, es crucial disminuir la recombinación de pares electrón-hueco y aumentar la capacidad de utilización de la luz del TiO₂. Las técnicas utilizadas para mejorar la eficiencia del TiO₂ son las siguientes:

- Modificación de la morfología de la superficie: se basa en aumentar el área específica, lo que aumentaría la cantidad de sitios activos mejorando la adsorción del CO₂ en la superficie y mejorando también la separación de cargas. La morfología más comúnmente modificada es la de los nanotubos (Low et al., 2017).
- Dopaje de impurezas: pretende reducir el band gap para aprovechar la luz visible. El dopaje con materiales metálicos cambia la estructura electrónica y funciona como trampa de electrones, lo que disminuye la recombinación de pares electrón-hueco. La disminución de la recombinación de electrones hace que estos puedan participar en las reacciones de reducción del CO₂. Este dopaje incluso puede aumentar el área específica del material aumentando la cantidad de sitios activos. Metales como el Cu,

Fe, In o La han sido utilizados como dopantes del TiO₂ aplicado a la fotoreducción de CO₂ (Low et al., 2017).

- Deposición metálica: se basa en la carga de nanopartículas metálicas de Pt, Au, Ag o Pd en la superficie del TiO₂. Estos metales forman una barrera espacial entre los electrones y los huecos que hace más difícil su recombinación (Low et al., 2017).
- Heterounión tipo II: las heterouniones se basan en combinar el TiO₂ con otro semiconductor lo que permite aumentar la generación de pares electrón-hueco y separar espacialmente los lugares donde se producen las reacciones de reducción y oxidación. Las heterouniones de tipo II son las más conocidas y consisten en la unión de un semiconductor I con una banda de conducción más alta con uno con la banda de valencia más baja llamado semiconductor II (Low et al., 2017).
- Heterounión P-N: consiste en unir un semiconductor de tipo n (con electrones libres en sus orbitales) como es el TiO₂ con un semiconductor tipo p (con huecos libres en sus orbitales) lo que hace que las recombinaciones de pares electrón-hueco sean menores que en la de tipo II (Low et al., 2017).
- Heterounión “Z-Scheme”: es una heterounión en la que los electrones generados en el semiconductor II migran al semiconductor I que tiene mayor potencial de reducción y los huecos se quedan en el semiconductor II que tiene mayor potencial de oxidación, resultando en una separación espacial de los pares electrón-hueco, lo que reduce su recombinación (Low et al., 2017).

Además de las diferentes técnicas de modificación del TiO₂ también existen diferentes técnicas de síntesis. Ejemplo de las diferentes rutas de síntesis del TiO₂ son las propuestas por Lusvardi, Oskam y Choi (Choi et al., 1994; Lusvardi et al., 2017; Oskam et al., 2003). Estas rutas otorgan diferentes características a las nanopartículas como: diferentes tamaños de partícula (Lusvardi 30 nm, Choi 3,5 nm y Oskam 1,5 nm) y diferentes proporciones de los cristales de TiO₂ sintetizados: anatasa, rutilo y brookita (Lusvardi et al., 2017). En el proceso de síntesis del TiO₂ se puede realizar el dopaje de materiales metálicos como Fe o Cu, estos materiales disminuyen el band gap y disminuyen la recombinación de pares electrón-hueco lo que proporciona una mayor productividad de la reacción.

1.5 REACTOR MICRO-OPTOFLUÍDICO

El diseño del reactor es un factor importante que afecta a la eficiencia del fotosistema. El desarrollo de los fotoreactores es una rama de la ingeniería que trata de aumentar la eficiencia de la fotoreducción del CO₂. Los reactores más utilizados en esta rama son los reactores slurry y los reactores de lecho fijo. Estos tipos de reactores tienen diferentes desventajas como la presencia de sólidos finos en la fase líquida, una menor superficie de área activa y un mayor coste debido a la separación adición de las partículas finas del producto.

La sinergia entre la microfluídica y la óptica, conocida como optofluídica ha sido recientemente aplicada al diseño de los fotoreactores. Las principales ventajas de los reactores micro-optofluídicos frente a los utilizados normalmente son:

- Control del flujo del fluido mayor y más fino.
- Mayor relación superficie volumen.
- Aumento de la transferencia de masa.

- Aumento de la penetración de luz en el reactor.
- Distribución uniforme de la luz en el reactor.

La estructura general de los reactores microfluídicos se puede ver en la Figura 8. La fuente de luz incide directamente sobre la superficie fotocatalítica, donde estará adsorbido el CO_2 .

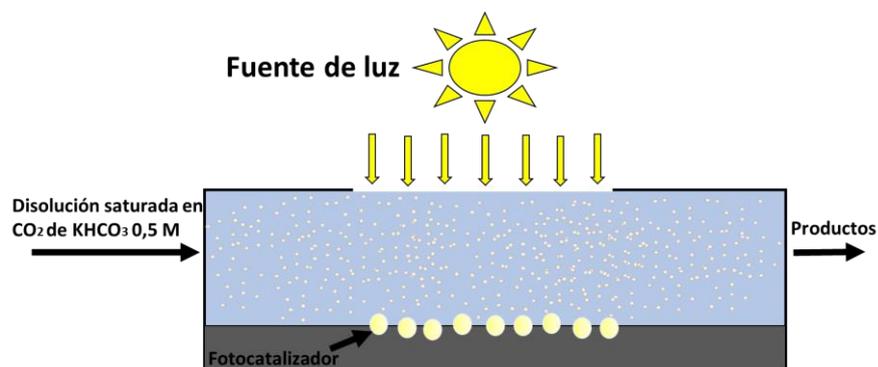


Figura 8. Configuración de un reactor micro-optofluídico para la fotoreducción de CO_2

La utilización de los reactores micro-optofluídicos puede mejorar el rendimiento de la fotoreducción de CO_2 y permiten el testeado de materiales con gran flexibilidad en el sistema experimental. Trabajos previos (Albo et al., 2021; Albo y García, 2021; Angulo-Ibáñez et al., 2021) han demostrado que se pueden utilizar diversos materiales con deposición de estructuras carbonosas, materiales en capas finas, nanopartículas depositadas, etc. Además, se puede trabajar en fase gas, líquida, gas/líquida e incluso se puede configurar el sistema para trabajar utilizando la energía eléctrica combinada con la luz en un sistema de fotoelectroreducción (Castro et al., 2018).

2. OBJETIVOS

Teniendo en cuenta los trabajos previos realizados en el grupo DePRO del Departamento de Ingenierías Química y Biomolecular de la Universidad de Cantabria y la oportunidad de sintetizar productos de interés a partir de una corriente residual de CO₂, lo cual puede presentarse como una posible solución al cambio climático, se presenta el objetivo general de este trabajo de fin de máster: la obtención de metanol y etanol a través de la fotoreducción de CO₂ en continuo utilizando TiO₂ sintetizado por diferentes métodos y en diferentes estructuras, y este dopado con Fe y Cu. A partir de este objetivo general se plantean los siguientes objetivos parciales:

- Utilización de un reactor micro-optofluídico para la fotoreducción de CO₂ en continuo con nanoestructuras basadas en TiO₂.
- Análisis del efecto del método de síntesis y estructura del TiO₂ en el funcionamiento del sistema bajo luz UV y visible.
- Análisis del empleo de diferentes metales dopantes (Fe y Cu) y su concentración en el funcionamiento del sistema.
- Comparación de los resultados con los reportados en la bibliografía.

3. METODOLOGÍA

3.1 DESCRIPCIÓN DEL SISTEMA EXPERIMENTAL

En la Figura 9 se puede ver una imagen de la planta a escala laboratorio y un diagrama del sistema experimental.

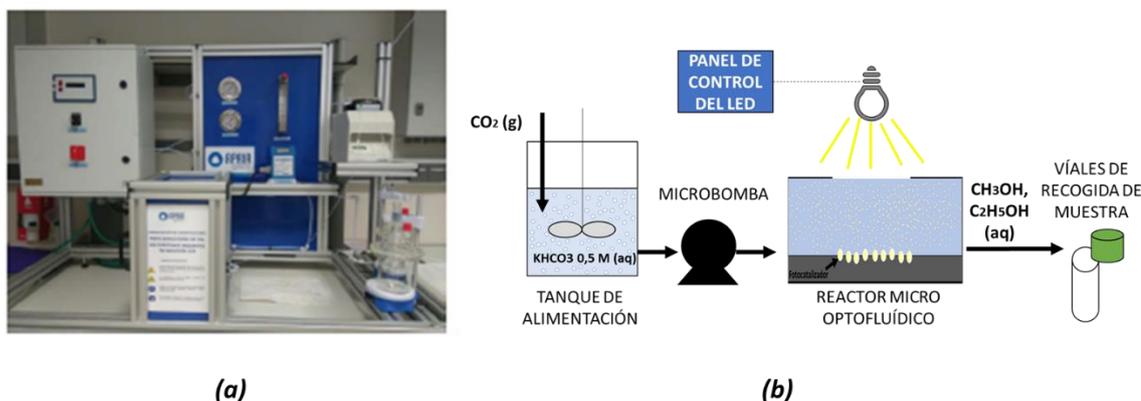


Figura 9 (a). Planta de fotoreducción de CO_2 a escala laboratorio. (b) Esquema del sistema experimental

El sistema consta de los siguientes elementos:

- Microbomba peristáltica Miniplus 3 Gilson.
- Panel de control de intensidad de la luz.
- LEDs de luz UV y visible.
- Tanque de dilución y alimentación del CO_2 .
- Caja oscura, donde se ubica el reactor.
- Reactor micro-optofluídico.

A parte del sistema experimental, otros equipos fueron requeridos durante el procedimiento experimental. Para la realización de las tintas con las nanopartículas catalíticas se utilizaron:

- Aerógrafo (Harder & Steenbeck).
- Tanque de ultrasonidos (Ultrasonic H-D Selecta P).

En el caso de la medición de la irradiancia se utilizó:

- Radiómetro (Photoradiometer Delta OHM HD 2102.1).

Por último, para las mediciones de las concentraciones de metanol y etanol alcanzadas se utilizó el cromatógrafo de gases (GCMS-QP2010 Ultra Shimadzu) que está equipado con un “Flame Ionization Detector”.

3.1.1 Descripción y dimensiones del reactor micro-optofluídico

Como se puede ver en la Figura 10 la celda está formada por una microcámara separada por un polímero impermeable donde se localiza el material fotoactivo. La luz incide directamente sobre la superficie catalítica mientras el líquido fluye entre las dos, mojando directamente el material, lo que hace que la reacción tenga lugar.

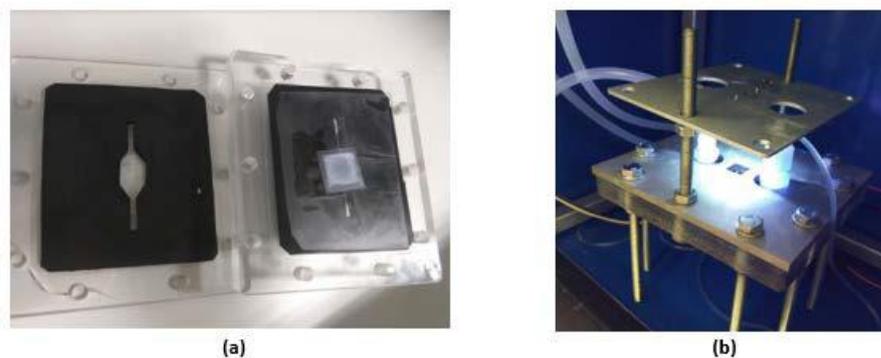


Figura 10. Reactor micro-optofluídico. (a) Microcámara donde está el fotocatalizador. (b) Microcélula trabajando con luz UV

El microreactor consiste en dos compartimentos rectangulares de polimetilmetacrilato que provocan una distribución uniforme de la luz en el fotocatalizador. El área de incidencia de la luz es de 1 cm^2 y el volumen donde se lleva a cabo la reacción es de $75 \text{ }\mu\text{L}$. Los LEDs utilizados (UV, 365-370 nm y visible 450 nm) actúan a bajas energías para que no se produzca un sobrecalentamiento de la superficie fotocatalítica, lo que podría promover otras reacciones catalizadas por el aumento de la temperatura. La temperatura de la superficie catalítica fue medida con un termómetro infrarrojo de manera frecuente a lo largo del experimento, sin detectarse ninguna variación significativa respecto a la temperatura ambiente ($\sim 20^\circ\text{C}$). Los LEDs están soportados por dos tornillos a los dos lados del cuerpo principal como se puede ver en la Figura 10 (b), la distancia de este LED al fotocatalizador puede ser variada con las tuercas que sujetan el LED, permitiendo el ajuste de la intensidad de la luz incidente.

Dos placas de acero inoxidable fueron incluidas en la parte de arriba y de abajo del cuerpo del microreactor para distribuir la presión de manera homogénea en la superficie, evitando sobrepresiones puntuales y posibles fracturas. Un esquema detallado de las partes que componen el microreactor se puede ver en la Figura 11.

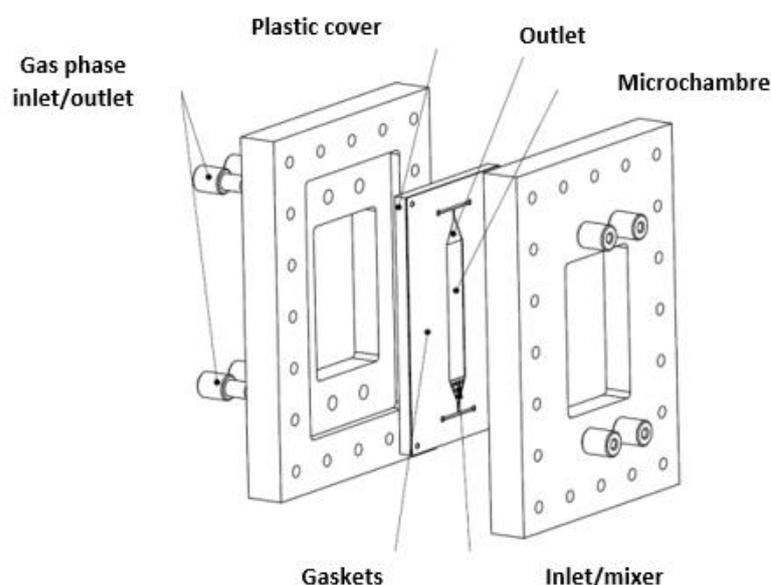


Figura 11. Montaje del microreactor

3.2 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

El CO₂ es saturado en una disolución 0,5 M de KHCO₃ en el tanque de alimentación situado antes del reactor. Una microbomba hace pasar esta disolución por el reactor en régimen continuo para que se produzca la fotoreducción del CO₂. El producto se recolecta en un vial para analizar. Todos los experimentos se han realizado a las mismas condiciones de caudal, irradiancia y carga catalítica (100 μL·min⁻¹, 5 mW·cm⁻² y 2 mg·cm⁻² respectivamente). Estos valores son los óptimos probados en trabajos anteriores del departamento (Albo et al., 2021). Las condiciones que difieren entre los experimentos son los materiales utilizados como catalizador y el tipo de luz utilizado. Un resumen de los experimentos realizados se puede ver en la Tabla 2.

Tabla 2. Resumen y codificación de los experimentos

Codificación	Material	Luz
UV-TiO ₂ (P25)	TiO ₂ comercial (P25)	UV
Visible-TiO ₂ (P25)		Visible
Oscuro-TiO ₂ (P25)		-
UV-Lusvardi	TiO ₂ Lusvardi	UV
Visible-Lusvardi		Visible
UV-Choi	TiO ₂ Choi	UV
Visible-Choi		Visible
UV-Oskam	TiO ₂ Oskam	UV
Visible-Oskam		Visible
UV-Lusvardi-Cu1	TiO ₂ Lusvardi 1% Cu	UV
Visible-Lusvardi-Cu1		Visible
UV-Lusvardi-Cu2	TiO ₂ Lusvardi 2% Cu	UV
Visible-Lusvardi-Cu2		Visible
UV-Lusvardi-Cu5	TiO ₂ Lusvardi 5% Cu	UV
Visible-Lusvardi-Cu5		Visible
UV-Oskam-Cu1	TiO ₂ Oskam 1% Cu	UV
Visible-Oskam-Cu1		Visible
UV-Oskam-Fe2	TiO ₂ Oskam 2% Fe	UV
Visible-Oskam-Fe2		Visible
UV-Choi-Fe2	TiO ₂ Choi 2% Fe	UV
Visible-Choi-Fe2		Visible
UV-Nanotubos	TiO ₂ nanotubos	UV
Visible-Nanotubos		Visible

El material comercial TiO₂ (P25) proviene de la casa Sigma Aldrich, todos los demás no se encuentran en el mercado, han sido preparados en los laboratorios del Departamento de Física Aplicada de la Universidad de Cantabria mediante los diferentes métodos de síntesis comentados.

3.2.1 Preparación de las superficies catalíticas

Las superficies utilizadas tienen un área total de 1 cm² y se fabrican mediante el difuminado de una tinta catalítica encima de un papel de carbono TGP-H60 (Toray Inc.) con ayuda del aerógrafo de la Figura 12. La tinta catalítica está formada por una mezcla de las partículas fotoactivas, las cuales están recogidas en la Tabla 2, Nafion[®] al 5% en

masa (Alfa Aesar) como aglomerante e isopropanol (IPA) (Sigma Aldrich) como disolvente, con un 70/30 en masa de catalizador/Nafion. Esta mezcla fue introducida en el tanque de ultrasonidos durante 30 minutos a temperatura ambiente.



Figura 12. Aerógrafo Harder & Steenbeck

La carga del catalizador sobre el papel de carbono se realiza de manera discontinua hasta alcanzar el peso calculado para la concentración requerida por área. Mientras la tinta catalítica era distribuida se calentaba el papel de carbono en una plancha a 110°C para que el disolvente se evaporase. Todos los electrodos fueron secados y almacenados en bolsas de plástico para prevenir su humidificación.

3.2.2 Fotoreducción del CO₂ en continuo

La fotoreducción se lleva a cabo en la planta descrita anteriormente. Los pasos que se siguen para realizar cada experimento son los siguientes:

1. Preparación de la celda del reactor: una vez que se colocan las partes del reactor de manera correcta se colocan los 10 tornillos con sus respectivas tuercas, tratando siempre de apretar cada uno de ellos con la misma fuerza para evitar sobrepresiones puntuales en un lado o en otro de la celda que provoquen fugas o pasos preferentes por zonas no iluminadas.
2. Saturación del CO₂ en la disolución de alimentación: se diluirá CO₂ en una disolución de 0,5 M de KHCO₃ en el tanque de alimentación hasta saturación durante unos 30 minutos. El uso de esta disolución básica hace que la concentración de saturación del CO₂ sea mayor que en agua destilada.
3. Selección y ajuste de las variables de operación: en todos los experimentos se trabaja con un caudal de 100 $\mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ que se regula variando las revoluciones por minuto de la microbomba (Figura A 5). El tipo de luz UV/Visible cambiando el LED. La intensidad de luz es de 5 $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ en todos los experimentos, esta varía utilizando las tuercas para regular la distancia del LED a la superficie fotoactiva y variando la intensidad desde el panel de la planta (Figuras A 3 y A 4).
4. Recolección de muestras: las muestras se recogen en viales de 10 ml de capacidad. Se toman 4 muestras de 5 ml por experimento, teniendo este una duración de unas 3 horas.

El análisis de las muestras se realiza siguiendo los pasos siguientes:

1. Preparación de disoluciones patrón: las disoluciones de metanol y etanol fueron producidas en un rango desde 1 hasta 50 ppm en disoluciones de KHCO₃ 0,5 M saturadas en CO₂.

2. Análisis en el cromatógrafo de gases: las muestras fueron analizadas en orden de concentración ascendente. Las muestras de agua destilada fueron incluidas para limpiar la columna entre experimentos. Los patrones fueron incluidos en orden para verificar una correcta medición.

3.3 ANÁLISIS DE LOS DATOS EXPERIMENTALES

La actuación del sistema fue determinada midiendo la concentración de metanol y etanol a los 90 minutos de irradiancia, cuando el sistema alcanza el estado pseudo-estacionario, tal y como se observó en trabajos previos. El error experimental se calcula mediante la desviación estándar de tres experimentos. En la mayor parte de los experimentos el error fue menor del 10% y la reproducibilidad fue satisfactoria. Los datos que doblan el valor medio o en su defecto, son menores que la mitad de este, son desechados.

La productividad, r , está definida como la cantidad de moles de metanol y etanol producidos por hora y por gramo de catalizador. Esta es una manera efectiva de cuantificar la actuación del sistema, permitiendo la evaluación de la velocidad de producción del metanol y etanol en diferentes escenarios.

$$\text{Productividad (r)} = \text{Conc. } (\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}) \cdot \text{Caudal (L} \cdot \text{h}^{-1}) \cdot \text{Masa cat. (g)} \quad (1)$$

El rendimiento cuántico (AQY) compara los electrones utilizados para la reducción de CO_2 a metanol/etanol con los que pasan de la banda de valencia a la banda de conducción. Este parámetro asume que cada fotón que incide en la superficie fotoactiva hace que un electrón pase a la banda de conducción y puede participar en la formación de metanol/etanol.

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

Donde:

I_{int} = Irradiancia en la superficie ($\text{W} \cdot \text{m}^{-2}$).

A = Área catalítica expuesta a la luz (m^2).

λ = Longitud de onda (m).

h = Constante de Planck ($\text{J} \cdot \text{s}$).

c = Velocidad de la luz ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$).

$$\text{AQY}(\%) = \frac{\eta_e \cdot N_A \cdot \text{mol CH}_3\text{OH}}{\text{Flujo de fotones (s}^{-1}\text{)} \cdot \text{tiempo (s)}} \cdot 100 \quad (3)$$

Donde:

η_e = Número de electrones necesarios para la reacción de reducción (-).

N_A = Número de Avogadro

4. RESULTADOS

Las variables que se han utilizado como indicadores del funcionamiento del sistema han sido la velocidad de reacción y el rendimiento cuántico aparente. Las comparaciones e influencias que se van a observar en este apartado son: la productividad de etanol, metanol y los dos productos en conjunto de cada experimento, la influencia del tipo de luz utilizada, la influencia del % de dopante añadido en el caso del Cu, la influencia del método de síntesis en el caso del dopante Fe, la comparación entre dos dopantes diferentes Fe/Cu y la influencia de la estructura en el caso del TiO₂.

Antes de empezar con el análisis de resultados cabe destacar que se realizó un experimento en el que no se irradió luz ni se diluyó CO₂ en la corriente de entrada. Este experimento sirve como blanco y como prueba de que la producción de metanol/etanol es debido únicamente a la fotoreducción de CO₂.

En los gráficos se representa con barras azules la productividad del metanol (r_m), con barras grises la del etanol (r_e), con líneas y puntos naranjas el rendimiento cuántico del metanol (AQY_m) y con líneas y puntos amarillos el rendimiento cuántico del etanol (AQY_e).

4.1 EFECTO DE LA LUZ EN EL TiO₂ COMERCIAL

Como se ha comentado anteriormente, el TiO₂ puro presenta limitaciones para la fotoreducción cuando es irradiado con luz visible. En la Figura 13 se puede comprobar la productividad del proceso dependiendo del tipo de luz que incide utilizando TiO₂ comercial (P25).

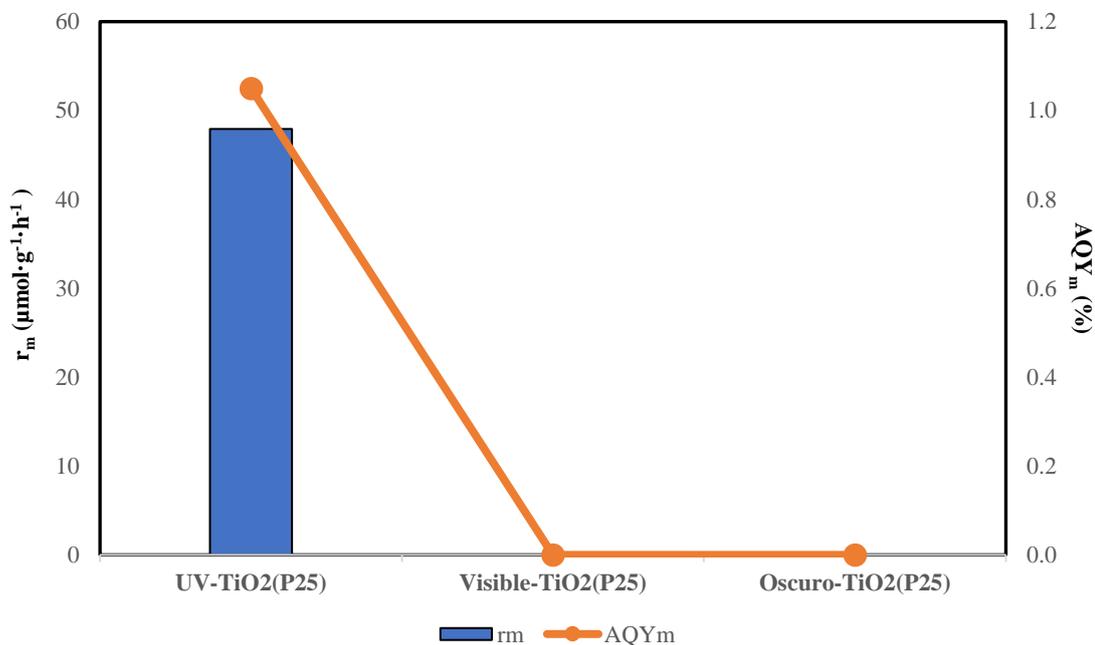


Figura 13. Efecto de la luz en la productividad de metanol (barras azules) y el rendimiento cuántico aparente del metanol (línea y puntos naranjas)

Se puede comprobar que, la productividad y el rendimiento cuántico son nulos no se utiliza luz. De este modo se comprueba que la producción de alcoholes en el sistema es debida a la reacción de fotoreducción y no a otro factor. En el caso de la irradiación con

luz visible, los fotones no tienen la suficiente energía para excitar electrones que sean capaces de reducir el CO_2 a metanol/etanol, por ello apenas hay fotones que produzcan el salto electrónico, lo que limita la reacción de fotoreducción. La productividad alcanzada utilizando TiO_2 puro e irradiando luz UV es de $47,94 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ y el rendimiento cuántico es del 1,05%.

4.2 EFECTO DEL MÉTODO DE SÍNTESIS DE TiO_2

Dependiendo del método de síntesis el material fotoactivo va a tener unas características diferentes (tamaño, geometría, etc), las cuales se traducen en productividades para la formación de alcoholes diferentes. En la Figura 14 se puede ver esta comparación, teniendo en cuenta los diferentes métodos de síntesis del TiO_2 y el TiO_2 comercial (P25).

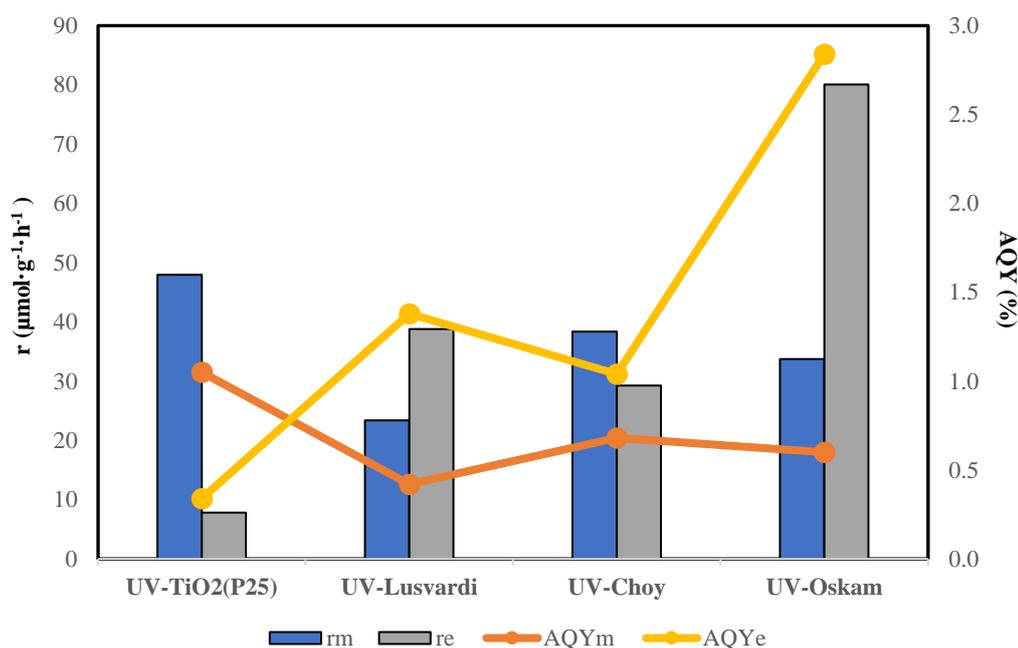


Figura 14. Efecto del método de síntesis en la productividad de metanol y etanol (barras azules y grises respectivamente), y en el rendimiento cuántico del metanol y etanol (líneas y puntos naranjas y amarillos respectivamente)

Las productividades de metanol están en torno a $20 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ y $50 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$, siendo la mayor productividad la obtenida con el TiO_2 comercial (P25) de $47,94 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$. El rendimiento cuántico del metanol se mantiene entre valores de 0,5% y 1% siendo el mayor obtenido en el TiO_2 comercial (P25) de 1,05%. En el caso de la producción del etanol, se puede comprobar que esta aumenta de manera significativa cuando el TiO_2 es producido por uno de los métodos de síntesis (Oskam) en comparación con el TiO_2 comercial (P25). Los valores de las productividades de etanol están en torno a $10 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ y $80 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ siendo la mayor productividad obtenida de $80,1 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ utilizando el TiO_2 sintetizado por el método de Oskam. Esto puede deberse a que el método de síntesis Oskam proporciona los menores tamaños de partícula, lo que hace que aumente el área superficial, aumentando el número de sitios activos (Oskam et al., 2003). La disminución del tamaño de partícula también hace que el camino de transferencia de las cargas sea más pequeño para alcanzar la superficie (Li et al., 2014). El rendimiento cuántico del etanol está en torno a 0,3% y 3,0% siendo el mayor obtenido con el método Oskam de

2,84%. La comparación del método de síntesis añadiendo un dopante como es el Fe se puede ver en la Figura 15.

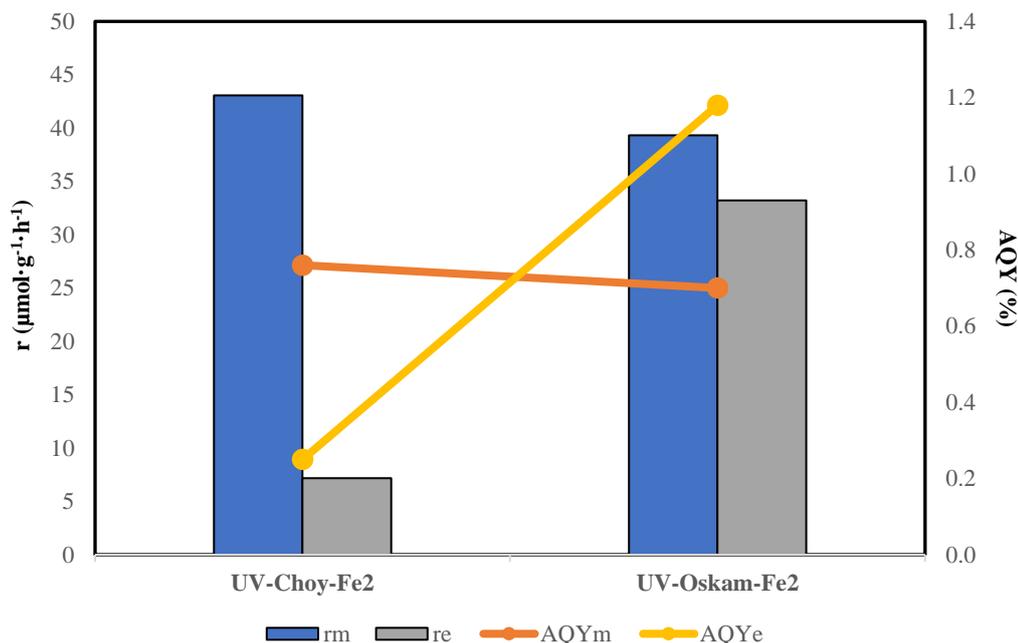


Figura 15. Efecto del método de síntesis con dopante en la productividad de metanol y etanol (barras azules y grises respectivamente), y en el rendimiento cuántico del metanol y etanol (líneas y puntos naranjas y amarillos respectivamente)

En este caso, las productividades y rendimientos cuánticos del metanol son similares, en torno a un valor de $40 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$, siendo la mayor en el caso del método de síntesis de Choi con un $43,07 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ al igual que el rendimiento cuántico con un 0,76 %. En cambio, la productividad del etanol se ve aumentada unas 5 veces utilizando el método de síntesis de Oskam, pasando de $7,16 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ utilizando el método de síntesis de Choi a $33,21 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ utilizando el método de síntesis de Oskam. El rendimiento cuántico aumenta desde 0,25% utilizando el método de síntesis de Choi a 1,18% utilizando el método de síntesis de Oskam. Esta tendencia se ve también en la Figura 13 cuando no se añade un dopante, por lo tanto, se puede afirmar que el método de síntesis de permite la formación de productos C2, como el etanol.

4.3 EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE METAL DOPANTE

La producción de metanol aumenta al aumentar la concentración del dopante, sin embargo, sobredopar el material puede elevar la densidad de los defectos en la superficie, lo que puede llevar a una reducción de la productividad de metanol (Low et al., 2017). Además, este dopaje puede generar un efecto sombra en el TiO_2 que produce una menor absorción de la luz en la superficie. En la Figura 16 se puede ver una evaluación de la variación del % de dopante en el caso del Cu.

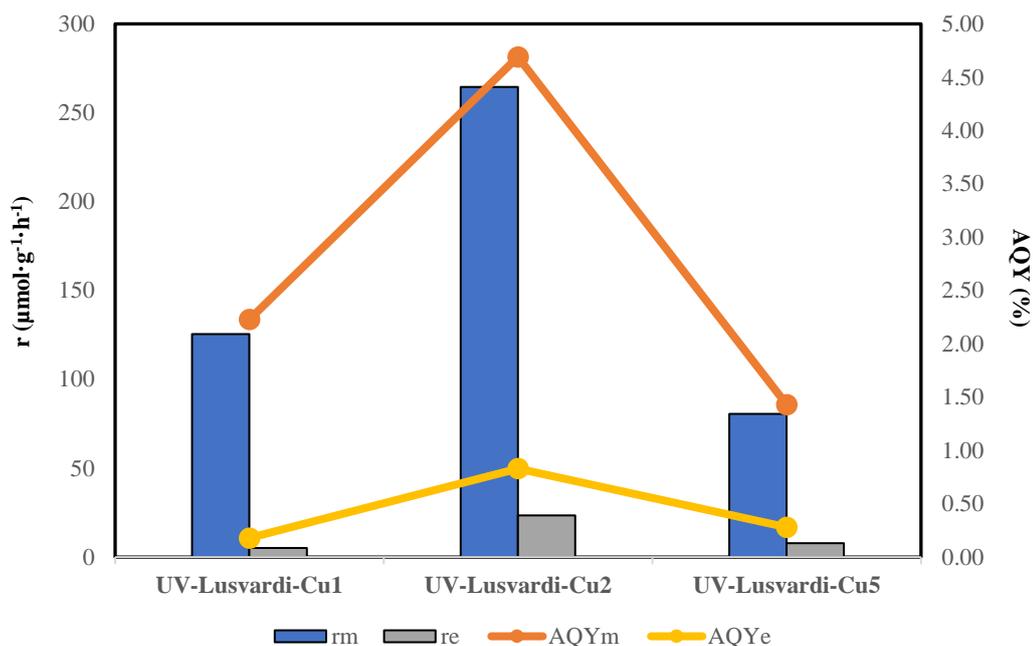


Figura 16. Efecto de la concentración de dopante en la productividad de metanol y etanol (barras azules y grises respectivamente), y en el rendimiento cuántico del metanol y etanol (líneas y puntos naranjas y amarillos respectivamente)

Como se puede ver hay una concentración óptima del dopante para aumentar la productividad del proceso, que, en este caso, es del 2%. En este punto la productividad del metanol es de $264,51 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ y el rendimiento cuántico del metanol es de un 4,69%, las mayores cifras obtenidas en todos los experimentos realizados. Las productividades y rendimientos cuánticos del metanol con Cu al 1% y al 5% son similares. En el caso del etanol, las productividades y rendimientos cuánticos no varían de manera significativa y, además, son de entre $5 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ y $20 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$, muy bajas en comparación con las del metanol.

4.4 EFECTO DE LA MORFOLOGÍA ESTRUCTURAL DEL TiO_2

Finalmente, la morfología de la estructura del TiO_2 tiene una influencia directa en la productividad, y en el rendimiento cuántico como se puede ver en la Figura 17.

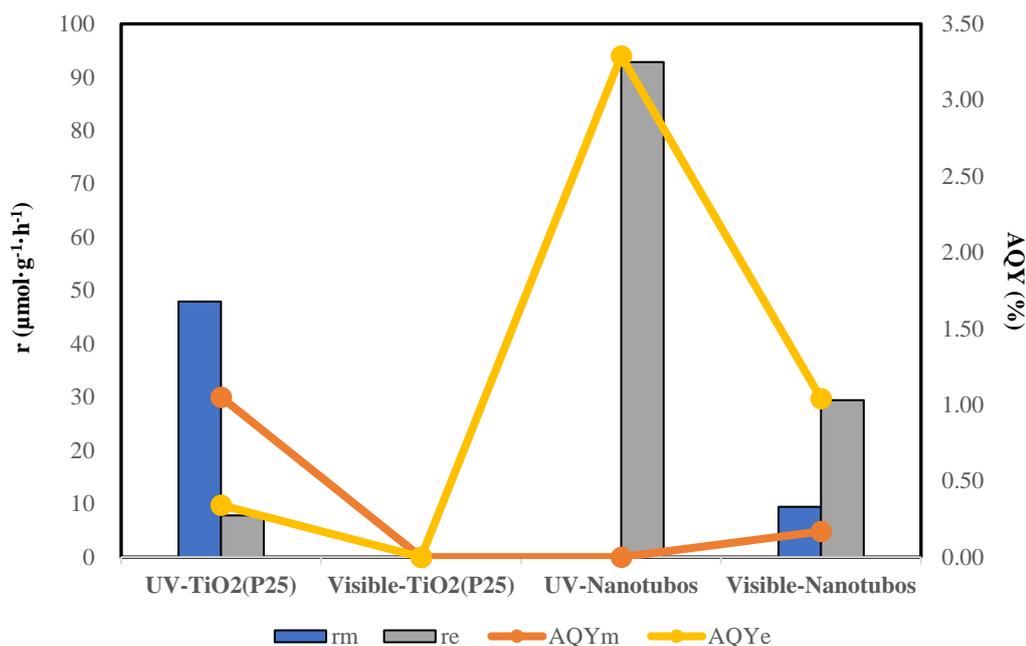


Figura 17. Efecto de la estructura del TiO_2 en la productividad de metanol y etanol (barras azules y grises respectivamente), y en el rendimiento cuántico del metanol y etanol (líneas y puntos naranjas y amarillos respectivamente)

Se puede comprobar que, al cambiar la morfología desde las nanopartículas a los nanotubos, la producción se puede llevar a cabo bajo la luz visible. Pero uno de los sucesos más interesantes es que al utilizar el TiO_2 en forma de nanotubos, la productividad del metanol se hace despreciable, en cambio, aumenta la productividad del etanol en unas 10 veces. Esto puede deberse a varios factores: mayor capacidad de absorción de CO_2 de los nanotubos frente a las nanopartículas, lo que hace que haya más CO_2 disponible y la reacción de producción de etanol sea más favorable (ver Tabla 1); una mayor absorción de fotones de los nanotubos, lo que produce una excitación electrónica mayor que da como resultado productos más reducidos; además de esto, la reducción de la productividad de metanol al aumentar la del etanol se puede deber a que son reacciones que proceden del mismo reactivo (son competitivas) $\cdot\text{CH}_3\text{O}$ en la ruta general de reacción, es decir, que cuanto mayor consumo de $\cdot\text{CH}_3\text{O}$ para la producción de etanol, menor cantidad de $\cdot\text{CH}_3\text{O}$ para producir metanol (Lo et al., 2007; Pastrana-Martínez et al., 2016; Yang et al., 2019). La productividad de metanol es más alta utilizando el TiO_2 comercial (P25) con un valor de $47,94 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ y un rendimiento cuántico de 1,05%. En el caso del etanol, la mayor productividad se da cuando se utiliza el TiO_2 en forma de nanotubos con un valor de $92,86 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$.

4.5 USO DE Cu COMO MATERIAL DOPANTE BAJO LUZ VISIBLE

Cuando se añade un dopante al TiO_2 se consigue reducir su band gap, mejorar la separación de cargas aumentando el número de electrones disponibles y aumentar la absorción de fotones incidentes, lo que hace que se puedan llevar a cabo las reacciones de fotoreducción utilizando luz visible. En la Figura 18 se puede ver una comparación de

la productividad obtenida utilizando Cu como material dopante frente al TiO₂ comercial (P25) irradiándolos con luz visible.

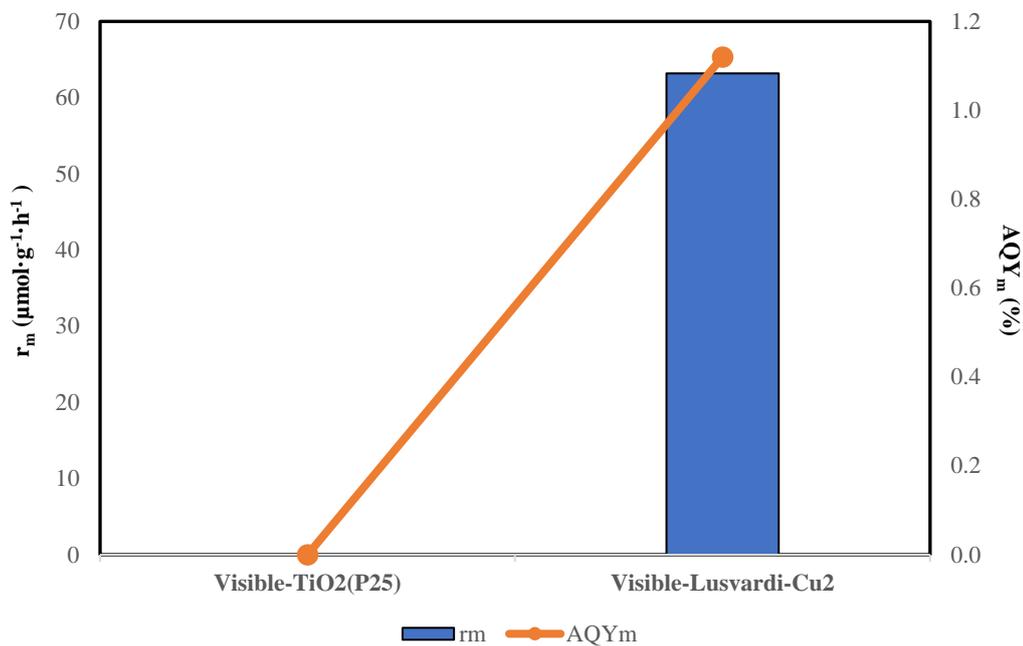


Figura 18. Efecto al añadir un dopante irradiando luz visible en la productividad de metanol (barras azules) y el rendimiento cuántico aparente del metanol (línea y puntos naranjas)

El valor más alto se da en el material sintetizado por el método de Lusvardi y dopado con Cu al 2%, en el cual se obtiene una productividad de $63,20 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ y un rendimiento cuántico del 1,12%. El dopaje de Cu proporciona una disminución de band gap del TiO₂, lo que hace que la producción de metanol irradiando luz visible sea posible, además, el Cu actúa como trampa de electrones y evita la recombinación de pares electrón-hueco (Albo et al., 2021).

4.6 EFECTO DEL TIPO DE METAL DOPANTE

Dependiendo del dopante utilizado el rendimiento del proceso fotocatalítico para la producción de metanol es diferente. En la Figura 19 se puede ver esta variación utilizando Fe o Cu.

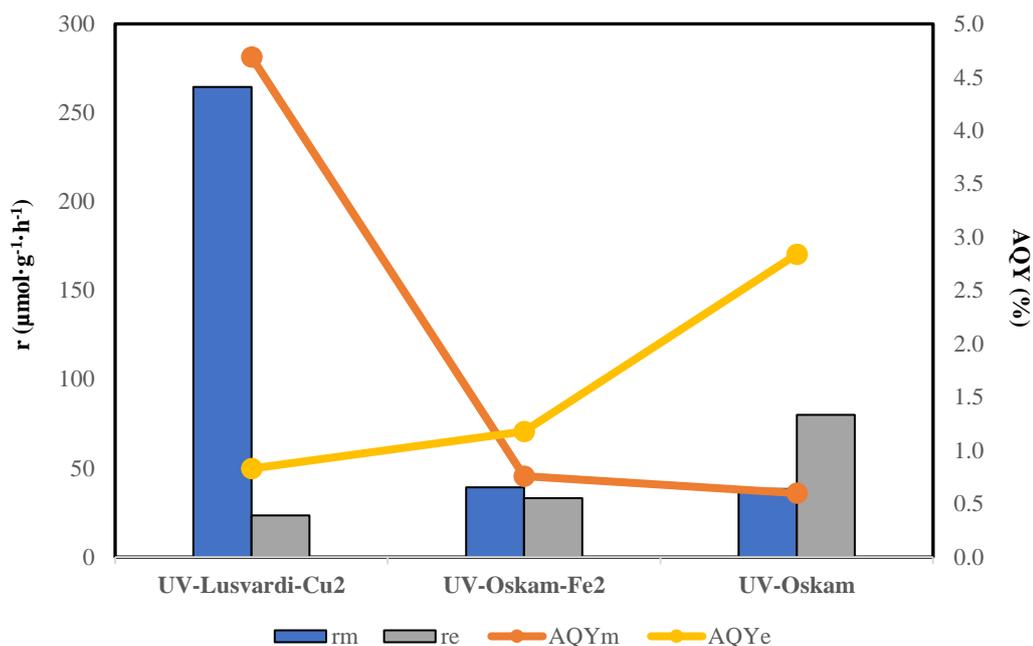


Figura 19. Efecto del metal dopante utilizado en la productividad de metanol y etanol (barras azules y grises respectivamente), y en el rendimiento cuántico del metanol y etanol (líneas y puntos naranjas y amarillos respectivamente)

En cuanto a la producción de etanol, los dos metales arrojan productividades similares de entre $20 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ y $30 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$, siendo mayor la productividad del dopado con Fe con $33,21 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$. Los rendimientos cuánticos del etanol también son similares y están entre 0,80% y 1,20% siendo mayor el del dopado con Fe con un valor de 1,18%. En cambio, las productividades y rendimientos cuánticos del metanol difieren de manera muy significativa entre los dos dopantes analizados. En el caso de la productividad de metanol, el material dopado con Cu arroja un resultado de $264,51 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$, casi 7 veces mayores que los del dopado con Fe, que arroja una productividad de $39,33 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$. El rendimiento cuántico del metanol es en el caso del dopaje con Cu de 4,69% y de 0,76 % en el caso del material dopado con Fe. En esta Figura 19 se puede comprobar que, el dopante Cu aporta mejores resultados que el dopante Fe. Además, también se puede comprobar que el dopaje con Fe no mejora la productividad obtenida comparado con el TiO_2 sin dopar debido al probable aumento de la producción de H_2 , la reacción competitiva de la fotoreducción del CO_2 . Esto puede deberse a que el Fe disminuya la banda de conducción debido a las distorsiones que produce en la red cristalina del TiO_2 (Habisreutinger et al., 2013), por ello, puede que el efecto de su dopaje no sea beneficioso para la producción de metanol. El mayor resultado es alcanzado con el dopaje de Cu, esto se debe a que el Cu mejora las interacciones electrónicas mediante la mejora de transferencia de cargas y aumentando los estados inter-bandgap, lo que aumenta la fotoexcitación y extiende la vida media de los pares hueco-electrón en la superficie (Assadi y Hanaor, 2016).

4.7 COMPARACIÓN DE LOS DATOS CON LA BIBLIOGRAFÍA

En la Tabla 3 se presenta una comparación de los datos experimentales obtenidos con los datos encontrados en la bibliografía, teniendo en cuenta la productividad del metanol en la fotoconversión de CO_2 utilizando diferentes materiales fotoactivos. El criterio de

búsqueda incluye trabajos en los que las condiciones son similares a las utilizadas en el presente trabajo, las productividades alcanzadas son las más altas y en los que se utilizan otros materiales fotoactivos para el mismo objetivo. En la Tabla 4 se presenta la comparación de los datos experimentales obtenidos con la bibliografía teniendo en cuenta el etanol. El criterio de búsqueda es el mismo seguido en el caso del metanol.

Tabla 3. Revisión bibliográfica de la fotoreducción de CO₂ a metanol

Material	Carga de catalizador	Modo operación	Tipo de reactor	Electrolito	Condiciones de operación	Irradiancia	Luz	r _m (μmol·g ⁻¹ ·h ⁻¹)	Referencia
2% Cu/TiO ₂	2 mg·cm ⁻²	Continuo	MOPF	0.5 M KHCO ₃	100μL·min ⁻¹ T ^a ambiente	5 mW·cm ⁻²	UV	264,51	Este trabajo
2% Cu/TiO ₂	2 mg·cm ⁻²	Continuo	MOPF	0.5 M KHCO ₃	50μL·min ⁻¹ y T ^a ambiente	10 mW·cm ⁻²	UV	230,3	(Albo et al., 2021)
TiO ₂	4,5mg·cm ⁻²	Continuo	MOPF	H ₂ O	25μL·min ⁻¹ y T ^a ambiente	8 mW·cm ⁻²	UV	111	(Cheng et al., 2016)
3% Cu/C-TiO ₂	1g·L ⁻¹	Batch	Annular	Sea water	T ^a ambiente	-	UV	500	(Kavil et al., 2018)
mesoporous 3% CdS-g-C ₃ N ₄ heterostructures	1g·L ⁻¹	Batch	Glass flask	H ₂ O	T ^a ambiente	300 W	Visible	192,7	(Mkhalid et al., 2021)
0,4 mmol CuO/ZnO p-n heterojunction	1g·L ⁻¹	Batch	Borosil tube	H ₂ O + dimethylformamide (DMF) and triethylamine (TEA)	T ^a ambiente	8.5 mW·cm ⁻²	Visible	190	(Yendrapati Taraka et al., 2019)
ZnO/ZIF-8	1g·L ⁻¹	Batch	Three neck glass flask	H ₂ O	T ^a ambiente	125 W	UV/Visible	6843,12	(Izadpanah Ostad et al., 2021)
Pt/ZIF-8								5365,01	
Cu/ZIF-8								426,02	
Au/ZIF-8								232,2	
(Fe-N-Ti@50CPO	20g·L ⁻¹	Batch	Pyrex vessel + quartz tube	H ₂ O	T ^a ambiente	85 mW·cm ⁻²	Visible	2,19	(khalilzadeh y Shariati, 2019)

Tabla 4. Revisión bibliográfica de la fotoreducción de CO₂ a etanol

Material	Carga de catalizador	Modo operación	Tipo de reactor	Electrolito	Condiciones de operación	Irradiancia	Luz	r _e (μmol·g ⁻¹ ·h ⁻¹)	Referencia
TiO ₂ nanotubos	2 mg·cm ²	Continuo	MOPF	0.5 M KHCO ₃	T ^a ambiente; 100μL·min ⁻¹	5 mW·cm ⁻²	UV	92,86	Este trabajo
Modified TiO ₂ /rGO/CeO ₂	1g·L ⁻¹	Batch	Glass flask	H ₂ O	T ^a ambiente	15 W	UV	271	(Seeharaj et al., 2019)
Ov-Bi ₂ MoO ₆	1g·L ⁻¹	Batch	Quartz glass	H ₂ O	T ^a : 4°C	300 W	Visible	10,3	(Dai et al., 2021)
GO-TiO ₂	1g·L ⁻¹	Batch	Pyrex vessel + quartz tube	H ₂ O + NaOH	T ^a ambiente	150 W	UV/Visible	144,7	(Pastrana-Martínez et al., 2016)
CuN-TiO ₂								86,4	
CuN-GO-TiO ₂								85	
CuAc-GO-TiO ₂								80	

En primer lugar, la producción de metanol con condiciones similares a las llevadas en el presente trabajo (materiales basados en TiO_2 , modo continuo, catálisis heterogénea) ha sido mejorada, siendo el mayor resultado el obtenido en este trabajo, utilizando el material 2% Cu/ TiO_2 , de $264,51 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$. En el caso de la catálisis homogénea, los mejores resultados encontrados son los reportados en (Izadpanah Ostad et al., 2021) de $6843,12 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ utilizando materiales basados en ZnO soportados en zeolitas. En el caso del etanol no se han encontrado resultados en la bibliografía utilizando la catálisis heterogénea, en continuo. En el caso de la catálisis homogénea, los mejores resultados obtenidos son los reportados por (Seeharaj et al., 2019) de $271 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ de etanol utilizando materiales basados en TiO_2 soportados en óxido de grafeno.

Como se puede comprobar en las Tablas 3 y 4, los trabajos realizados en el campo de la fotoreducción del CO_2 hacia alcoholes no suelen utilizar reactores en modo de operación continuo. Además, la catálisis es comúnmente homogénea, lo que genera la necesidad de realizar una recuperación y regeneración del material.

5. CONCLUSIONS

In this work, a micro optofluidic reactor and different TiO₂ based materials has been applied for the continous photoconversion of CO₂ to produce methanol/ethanol in an aqueous solution.

Every experiment have been carried out at the same working conditions of 100 $\mu\text{L}/\text{min}$, 5 $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ irradiation and 2 $\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ catalyst loading. However, light wavelenght have been changed beetwen experiments, using 365 nm (UV) and 450 nm (visible), carrying out a couple of experiments for each photoactive material tested. Variables tested were: type of metal doped, proportion of metal doped, type of catalyst-doped metal synthesis and geometry, with influence on the reaction and apparent quantum yield for methanol/ethanol production.

First material tested was comercial TiO₂ (P25) because of its photoreduction properties but also, for testing its limitations. No methanol/ethanol were produced under visible light, and a productivity of 47.94 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ and a quantum yield of 1.05% were obtained under UV light. The principal reasons for the low productivity of pure TiO₂ under visible light are: the large band gap ($\sim 3,2$ eV) and its high pair recombination rate. In a next step, the materials are doped with Fe and Cu. Cu and TiO₂ band structures match each other because the conduction band of Cu is higher than that of TiO₂, while the valence band of TiO₂ is lower thant that of Cu. The electrons move between bands effectively realizing the charges separation.

The best results were obtained using TiO₂ doped with 2% Cu under UV irradiation giving a methanol productivity of 264,51 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ and a quantum yield of 4,69%. On the other hand, the best results of ethanol production were obtained using TiO₂ in nanotube form, a productivity of 92,86 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ and a 3,29% quantum yield were reported. Previous results in the photoreduction of CO₂ using TiO₂ has been found in the bibliography, (Albo et al., 2021) reported a methanol productivity of 230,30 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ and an AQY of 2,5%, that fits well with the results obtained in this study. In the ethanol case, bibliography results are few, even so, ethanol productivity lays between 80 and 140 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ approximately, which is near to the results obtained in this work.

The results confirmed the efectiveness of this reactor configuration for continous photoreduction of CO₂, taking into account the flexibility and easy operability, flow rate control, high volumen-area ratio that enhace mass transfer and so on. Furthermore, the results also demonstrated that the activity of the prepared materials remained pseudo-stable after 3 hours of operation. Although the reactor has shown high yields and nice performances, there is still limitations for a practical application and higher productivities were obtained in batch reactors as we could see in the bibliography.

6. TRABAJO Y PERSPECTIVAS FUTURAS

Pese a la realización de prometedores avances en la fotoconversión del CO₂, esta tecnología aún se encuentra en una fase inicial de investigación. Para que esta tecnología pueda tener una aplicación práctica, se deben conseguir mayores productividades y rendimientos. Las diferentes estrategias que se proponen son:

- Investigación en el campo de los materiales con el fin de conseguir mayores productividades y rendimientos, desarrollando las diferentes estrategias de modificación de semiconductores, así como, utilizando nuevos materiales como las redes metalorgánicas, o quantum dots, muy prometedores en este campo.
- Mejora de la estabilidad del material catalizador.
- Diseño de reactores optimizados, que permitan aumentar el área iluminada, mejorar la transferencia de CO₂ y productos, y evitar volúmenes muertos y zonas no iluminadas.
- Optimización de las variables de operación, tales como la temperatura, presión, caudal, irradiancia. Así como la configuración y el tipo de reactor.
- Mejora de la comprensión los mecanismos de la reacción.
- Modelado matemático y simulación del proceso.

7. NOMENCLATURA

A	Área catalítica expuesta a la luz, m ² .
AQY	Rendimiento cuántico aparente, %.
Au	Oro.
C	Carbono.
c	Velocidad de la luz, m·s ⁻¹ .
C ₂ H ₅ OH	Etanol.
CeO ₂	Óxido de cerio.
CH ₃ OH	Metanol.
CH ₄	Metano.
CO	Monóxido de carbono.
CO ₂	Dióxido de carbono.
Cu	Cobre.
CuAc	Acetato de cobre (II).
CuN	Nitrato de cobre (II).
CuO	Óxido de cobre (II).
e ⁻	Electrón.
Fe	Hierro.
GO	Óxido de grafeno.
H	Hidrogeno.
H ⁺	Protón.
h ⁺	Hueco (carga positiva).
H ₂	Hidrogeno molecular.
H ₂ O	Agua.
h	Constante de Plank, J·s.
HCHO	Formaldehído.
HCOOH	Ácido fórmico.
I _{int}	Irradiancia en la superficie, W·m ⁻² .
KHCO ₃	Bicarbonato de potasio.
N	Nitrógeno.
N _A	Número de Avogadro, (Ecuación 2).
O ₂	Óxigeno.
P25	Tamaño de partícula 25nm.
Pt	Platino.
r	Productividad, μmol·g ⁻¹ ·h ⁻¹ .
Ti	Titanio.
TiO ₂	Óxido de titanio.
UV	Luz ultravioleta.
ZIF-8	Zeolitic imidazolate framework-8.
ZnO	Óxido de zinc.

Símbolos griegos

η _e	Número de electrones necesarios para la reacción de reducción, (Ecuación 2).
λ	Longitud de onda, m.

8. BIBLIOGRAFÍA

- Albo, J. y García, G. (2021). Enhanced visible-light photoreduction of CO₂ to methanol over Mo₂C/TiO₂ surfaces in an optofluidic microreactor. *Reaction Chemistry and Engineering*, 6(2), 304-312. <https://doi.org/10.1039/d0re00376j>
- Albo, J., Qadir, M. I., Samperi, M., Fernandes, J. A., de Pedro, I. y Dupont, J. (2021). Use of an optofluidic microreactor and Cu nanoparticles synthesized in ionic liquid and embedded in TiO₂ for an efficient photoreduction of CO₂ to methanol. *Chemical Engineering Journal*, 404(August 2020). <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.126643>
- Alvarado, M. (2016). The Changing Face of the Global Garment Industry. *The changing face of the global methanol industry*, 3, 16-39. <https://doi.org/10.1002/9780470761434.ch2>
- Angulo-Ibáñez, A., Goitandia, A. M., Albo, J., Aranzabe, E., Beobide, G., Castillo, O. y Pérez-Yáñez, S. (2021). Porous TiO₂ thin film-based photocatalytic windows for an enhanced operation of optofluidic microreactors in CO₂ conversion. *iScience*, 24(6). <https://doi.org/10.1016/j.isci.2021.102654>
- Aresta, M., Dibenedetto, A. y Quaranta, E. (2016). State of the art and perspectives in catalytic processes for CO₂ conversion into chemicals and fuels: The distinctive contribution of chemical catalysis and biotechnology. *Journal of Catalysis*, 343, 2-45. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2016.04.003>
- Assadi, M. H. N. y Hanaor, D. A. H. (2016). The effects of copper doping on photocatalytic activity at (101) planes of anatase TiO₂: A theoretical study. *Applied Surface Science*, 387(101), 682-689. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.06.178>
- Castro, S., Albo, J. y Irabien, A. (2018). Photoelectrochemical Reactors for CO₂ Utilization. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 6(12), 15877-15894. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b03706>
- Cheng, X., Chen, R., Zhu, X., Liao, Q., He, X., Li, S. y Li, L. (2016). Optofluidic membrane microreactor for photocatalytic reduction of CO₂. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41(4), 2457-2465. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.12.066>
- Choi, W., Termin, A. y Hoffmann, M. R. (1994). The role of metal ion dopants in quantum-sized TiO₂: Correlation between photoreactivity and charge carrier recombination dynamics. *Journal of Physical Chemistry*, 98(51), 13669-13679. <https://doi.org/10.1021/j100102a038>
- Cuéllar-Franca, R. M. y Azapagic, A. (2015). Carbon capture, storage and utilisation technologies: A critical analysis and comparison of their life cycle environmental impacts. *Journal of CO₂ Utilization*, 9, 82-102. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2014.12.001>
- Dai, W., Long, J., Yang, L., Zhang, S., Xu, Y., Luo, X., Zou, J. y Luo, S. (2021). Oxygen migration triggering molybdenum exposure in oxygen vacancy-rich ultra-thin Bi₂MoO₆ nanoflakes: Dual binding sites governing selective CO₂ reduction into liquid hydrocarbons. *Journal of Energy Chemistry*, 61, 281-289. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2021.01.009>
- Gao, Y., Qian, K., Xu, B., Li, Z., Zheng, J., Zhao, S., Ding, F., Sun, Y. y Xu, Z. (2020). Recent advances in visible-light-driven conversion of CO₂ by photocatalysts into

- fuels or value-added chemicals. *Carbon Resources Conversion*, 3(November 2019), 46-59. <https://doi.org/10.1016/j.crcon.2020.02.003>
- Ghiat, I. y Al-Ansari, T. (2021). A review of carbon capture and utilisation as a CO₂ abatement opportunity within the EWF nexus. *Journal of CO₂ Utilization*, 45(December 2020), 101432. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2020.101432>
- Grand view research. (2020). *Ethanol Market Size, Share & Trends Analysis Report By Source (Second Generation, Grain-based), By Purity (Denatured, Undenatured), By Application (Beverages, Fuel & Fuel Additives), And Segment Forecasts, 2020 - 2027*. 2020. <https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/ethanol-market>
- Habisreutinger, S. N., Schmidt-Mende, L. y Stolarczyk, J. K. (2013). Photocatalytic reduction of CO₂ on TiO₂ and other semiconductors. *Angewandte Chemie - International Edition*, 52(29), 7372-7408. <https://doi.org/10.1002/anie.201207199>
- IPCC. (2021). Climate Change 2021: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Masson-Delmotte, V., P. Zhai, A. Pirani, S. L. Connors, C. Péan, S. Berger, N. Caud, Y. Chen,]. *Cambridge University Press, In Press, In Press*.
- Izadpanah Ostad, M., Niknam Shahrak, M. y Galli, F. (2021). Photocatalytic carbon dioxide reduction to methanol catalyzed by ZnO, Pt, Au, and Cu nanoparticles decorated zeolitic imidazolate framework-8. *Journal of CO₂ Utilization*, 43(November 2020), 101373. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2020.101373>
- Kavil, Y. N., Shaban, Y. A., Al Farawati, R. K., Orif, M. I., Zobidi, M. y Khan, S. U. M. (2018). Efficient Photocatalytic Reduction of CO₂ Present in Seawater into Methanol over Cu/C-Co-Doped TiO₂ Nanocatalyst Under UV and Natural Sunlight. *Water, Air, and Soil Pollution*, 229(7). <https://doi.org/10.1007/s11270-018-3881-3>
- khalilzadeh, A. y Shariati, A. (2019). Fe-N-TiO₂/CPO-Cu-27 nanocomposite for superior CO₂ photoreduction performance under visible light irradiation. *Solar Energy*, 186(May), 166-174. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2019.05.009>
- Li, K., An, X., Park, K. H., Khraisheh, M. y Tang, J. (2014). A critical review of CO₂ photoconversion: Catalysts and reactors. *Catalysis Today*, 224, 3-12. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2013.12.006>
- Lo, C. C., Hung, C. H., Yuan, C. S. y Hung, Y. L. (2007). Parameter Effects and Reaction Pathways of Photoreduction of CO₂ over TiO₂/SO₄²⁻ Photocatalyst. *Chinese Journal of Catalysis*, 28(6), 528-534. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(07\)60046-1](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(07)60046-1)
- Low, J., Cheng, B. y Yu, J. (2017). Surface modification and enhanced photocatalytic CO₂ reduction performance of TiO₂: a review. *Applied Surface Science*, 392, 658-686. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.09.093>
- Lusvardi, G., Barani, C., Giubertoni, F. y Paganelli, G. (2017). Synthesis and characterization of TiO₂ nanoparticles for the reduction of water pollutants. *Materials*, 10(10), 1-11. <https://doi.org/10.3390/ma10101208>
- Methanol Institute. (2021). *Methanol industry*. <https://www.methanol.org/the-methanol-industry/>
- Mkhalid, I. A., Mohamed, R. M., Ismail, A. A. y Alhaddad, M. (2021). Z-scheme g-C₃N₄

- nanosheet photocatalyst decorated with mesoporous CdS for the photoreduction of carbon dioxide. *Ceramics International*, 47(12), 17210-17219. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.03.032>
- NASA. (2021). *Global Climate Change: Vital sings of the planet*. Global temperature. <https://climate.nasa.gov/vital-signs/global-temperature/>
- NOAA Earth System Research Laboratories. (2021). *Trends in Atmospheric Carbon Dioxide*. Monthly Average Mauna Loa CO₂. <https://gml.noaa.gov/ccgg/trends/>
- Oskam, G., Nellore, A., Penn, R. L. y Searson, P. C. (2003). The growth kinetics of TiO₂ nanoparticles from titanium(IV) alkoxide at high water/titanium ratio. *Journal of Physical Chemistry B*, 107(8), 1734-1738. <https://doi.org/10.1021/jp021237f>
- Pastrana-Martínez, L. M., Silva, A. M. T., Fonseca, N. N. C., Vaz, J. R., Figueiredo, J. L. y Faria, J. L. (2016). Photocatalytic Reduction of CO₂ with Water into Methanol and Ethanol Using Graphene Derivative–TiO₂ Composites: Effect of pH and Copper(I) Oxide. *Topics in Catalysis*, 59(15-16), 1279-1291. <https://doi.org/10.1007/s11244-016-0655-2>
- Seeharaj, P., Kongmun, P., Paiplod, P., Prakobmit, S., Sriwong, C., Kim-Lohsoontorn, P. y Vittayakorn, N. (2019). Ultrasonically-assisted surface modified TiO₂/rGO/CeO₂ heterojunction photocatalysts for conversion of CO₂ to methanol and ethanol. *Ultrasonics Sonochemistry*, 58(May). <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2019.104657>
- Singh, J. y Dhar, D. W. (2019). Overview of carbon capture technology: Microalgal biorefinery concept and state-of-the-art. *Frontiers in Marine Science*, 6(FEB), 1-9. <https://doi.org/10.3389/fmars.2019.00029>
- Tcvetkov, P., Cherepovitsyn, A. y Fedoseev, S. (2019). Public perception of carbon capture and storage: A state-of-the-art overview. *Heliyon*, 5(12), e02845. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2019.e02845>
- Tran, P. D., Wong, L. H., Barber, J. y Loo, J. S. C. (2012). Recent advances in hybrid photocatalysts for solar fuel production. *Energy and Environmental Science*, 5(3), 5902-5918. <https://doi.org/10.1039/c2ee02849b>
- Yang, H. Y., Rho, W. Y., Lee, S. K., Kim, S. H. y Hahn, Y. B. (2019). TiO₂ nanoparticles/nanotubes for efficient light harvesting in perovskite solar cells. *Nanomaterials*, 9(3). <https://doi.org/10.3390/nano9030326>
- Yendrapati Taraka, T. P., Gautam, A., Jain, S. L., Bojja, S. y Pal, U. (2019). Controlled addition of Cu/Zn in hierarchical CuO/ZnO p-n heterojunction photocatalyst for high photoreduction of CO₂ to MeOH. *Journal of CO₂ Utilization*, 31(October 2018), 207-214. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2019.03.012>
- Zabranska, J. y Pokorna, D. (2018). Bioconversion of carbon dioxide to methane using hydrogen and hydrogenotrophic methanogens. *Biotechnology Advances*, 36(3), 707-720. <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2017.12.003>

9. ANEXOS

9.1 CARACTERIZACIÓN DEL SISTEMA EXPERIMENTAL

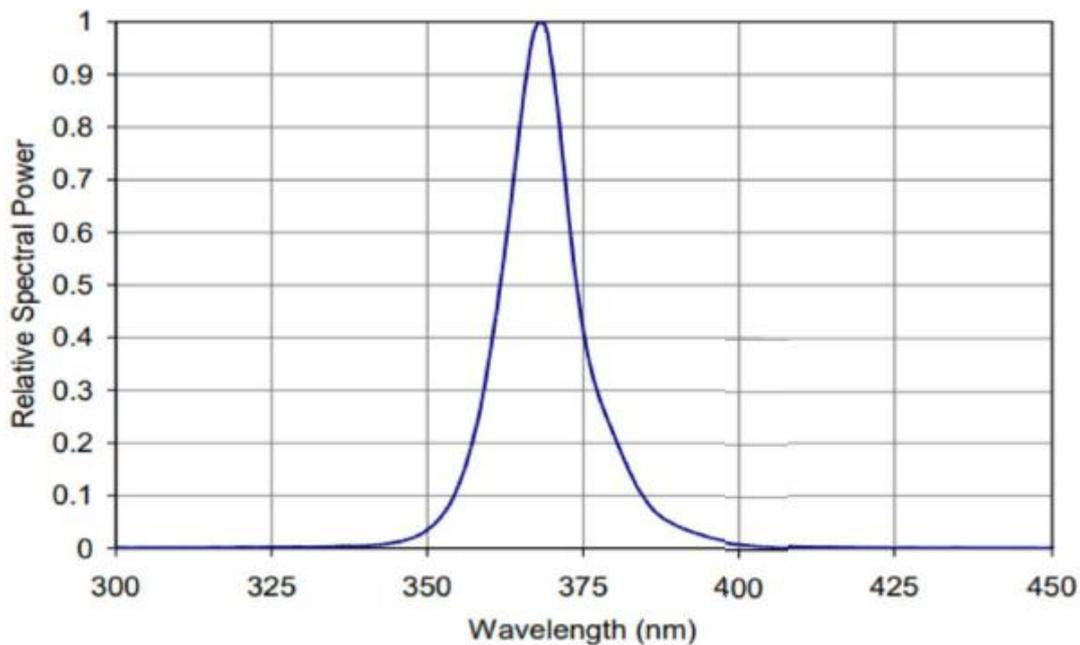


Figura A 1. Potencia espectral relativa vs longitud de onda (nm) del LED de luz UV

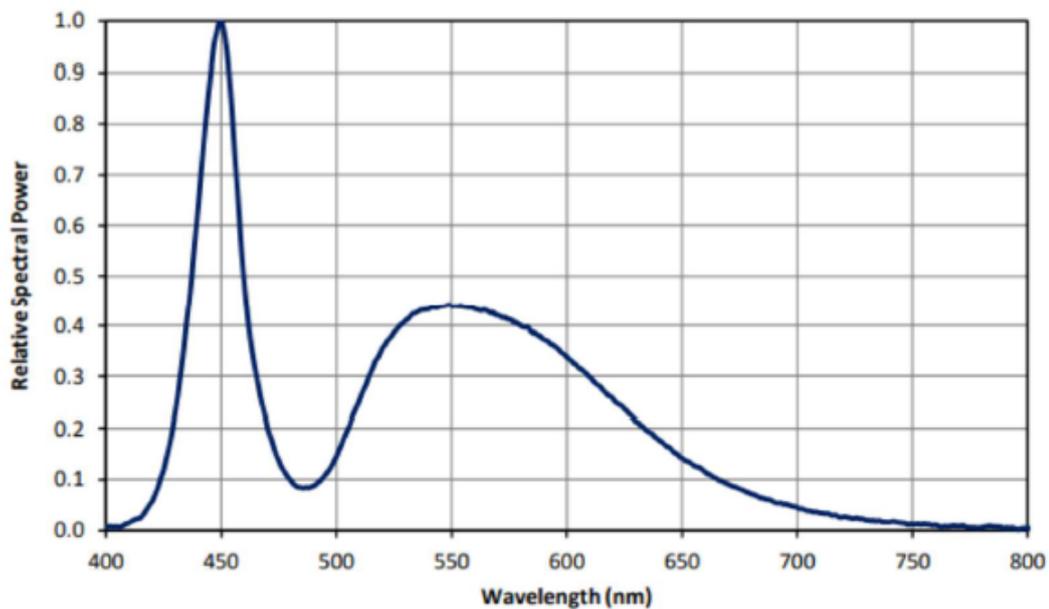


Figura A 2. Potencia espectral relativa vs longitud de onda (nm) del LED de luz visible

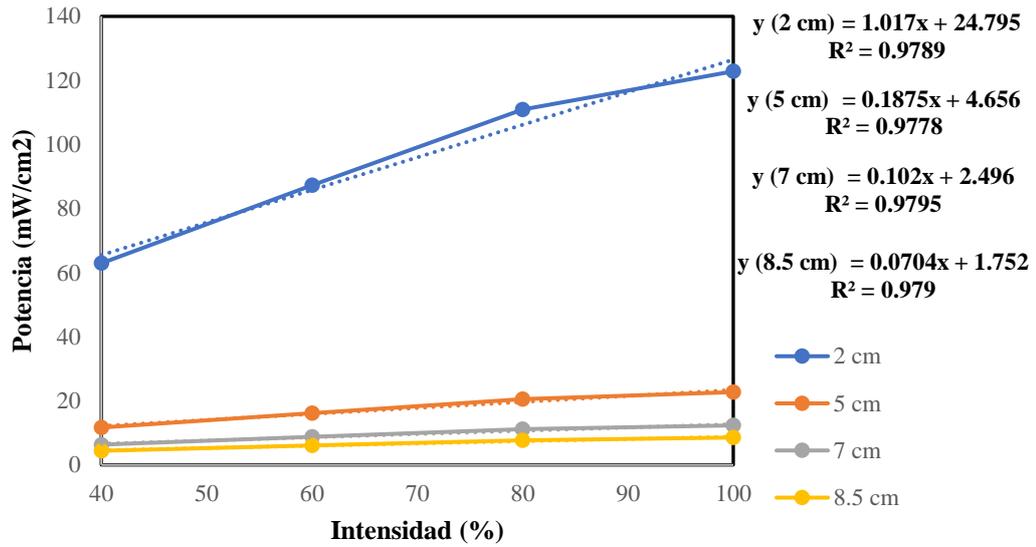


Figura A 3. Irradiancia del LED de luz UV a diferentes distancias e intensidades

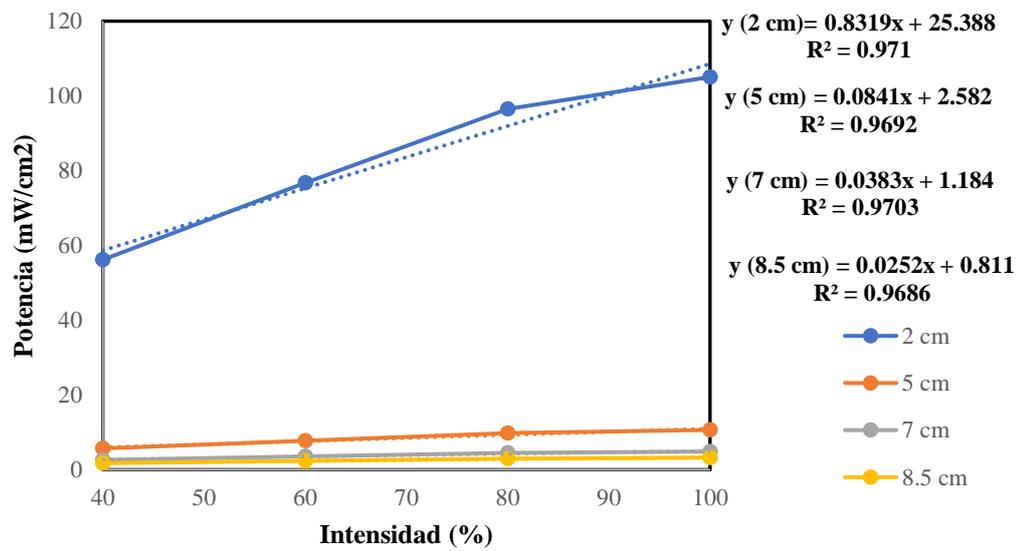


Figura A 4. Irradiancia del LED de luz UV a diferentes distancias e intensidades

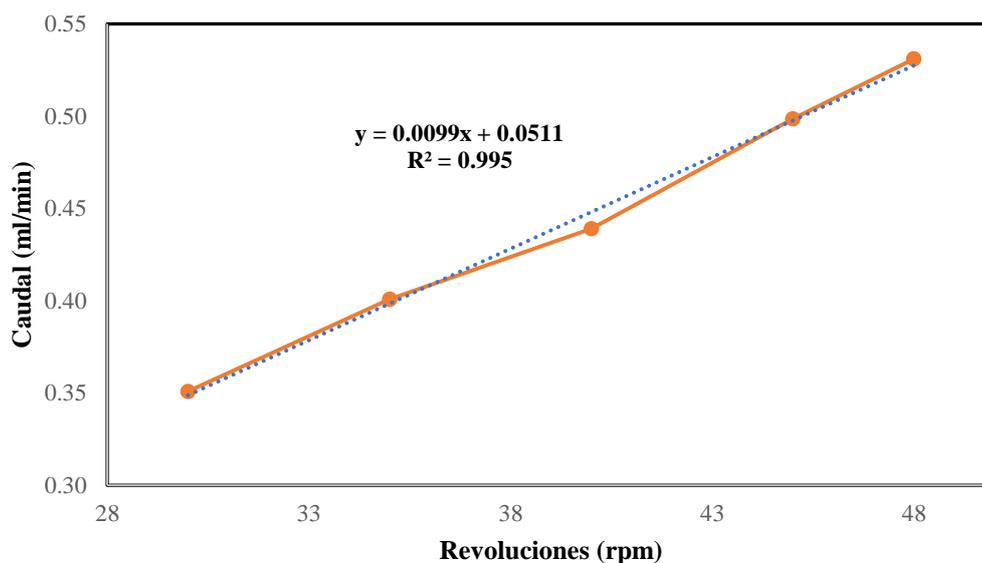


Figura A 5. Caudal de la microbomba en función de las revoluciones por minuto

9.2 RESULTADOS EXPERIMENTALES

Tabla A 1. Resultados experimentales

Experimento	r ($\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$)		AQY (%)	
	CH_3OH	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	CH_3OH	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$
UV-TiO ₂	47,94	7,81	1,05	0,34
Visible-TiO ₂	0	0	0	0
Oscuro-TiO ₂	0	0	0	0
UV-Lusvardi	23,41	38,81	0,42	1,38
Visible-Lusvardi	0	1,3	0	0,05
UV-Choy	38,39	29,24	0,68	1,04
Visible-Choy	0	0	0	0
UV-Oskam	33,71	80,10	0,6	2,84
Visible-Oskam	0	0	0	0
UV-Lusvardi-Cu1	125,56	5,21	2,23	0,18
Visible-Lusvardi-Cu1	14,04	0	0,25	0
UV-Lusvardi-Cu2	264,51	23,44	4,69	0,83
Visible-Lusvardi-Cu2	63,20	0	1,12	0
UV-Lusvardi-Cu5	80,52	7,81	1,43	0,28
Visible-Lusvardi-Cu5	39,33	0	0,7	0
UV-Oskam-Fe2	39,33	33,21	0,7	1,18
Visible-Oskam-Fe2	17,79	3,26	0,32	0,12
UV-Choy-Fe2	43,07	7,16	0,76	0,25
Visible-Choy-Fe2	4,68	0	0,08	0
UV-Nanotubos	0	92,86	0	3,29
Visible-Nanotubos	9,46	29,43	0,17	1,04