ESCUELA TÉCNICA SUPERIOR DE INGENIEROS INDUSTRIALES Y DE TELECOMUNICACIÓN

UNIVERSIDAD DE CANTABRIA



Trabajo Fin de Grado

Conversión fotocatalítica de CO_2 a etanol bajo luz visible empleando superficies de Ce/TiO₂ en un reactor micro-optofluídico

(Photocatalytic conversion of CO₂ to ethanol under visible light on Ce/TiO₂ surfaces in a micro-optofluidic reactor)

Para acceder al Título de

Graduado/a en Ingeniería Química

Autor: Sara Crespo Álvarez





TÍTULO	Conversión fotocatalítica de CO2 a etanol bajo luz visible empleando superficies de Ce/TiO2 en un reactor micro-optofluídico			
AUTOR	Sara Crespo Álvarez			
DIRECTORES	Jonathan Albo Sánchez / Iván Merino García			
TITULACIÓN	Grado en Ingeniería Química FECHA 14/09/2022			

PALABRAS CLAVE

Fotorreducción; CO₂, luz visible, reactor micro-optofluídico; TiO₂; Ce; etanol.

PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Los niveles de CO₂ han ido aumentando a lo largo de los años hasta superar el umbral de 400 ppm, situándose en 418,90 ppm en julio de 2022. Por esta razón, el desarrollo de tecnologías capaces de capturar el CO₂ y transformarlo en productos útiles (CUC) es de interés. La conversión de CO₂ en productos útiles puede darse por diferentes vías, como la térmica, la electroquímica, bioquímica, quimio-enzimática, fotoelectroquímica y fotoquímica, entre otras (Saravanan et al., 2021). La fotocatálisis es una técnica con creciente interés que utiliza la irradiación de la luz para convertir el CO₂ en productos útiles como etanol y metanol, simulando el proceso de fotosíntesis natural (Singh et al., 2019).

Las principales limitaciones de esta tecnología residen en la falta de fotorreactores eficientes con alta relación área iluminada/volumen que trabajen en modo continuo, y en las limitaciones asociadas al material, en términos de actividad bajo luz solar. Por tanto, este trabajo se centra en la fotorreducción de CO₂ en modo continuo en un reactor micro-optofluídico. Para ello, en este trabajo se estudia el uso de TiO₂ sintetizado se acuerdo al método Oskam (Oskam et al., 2003) que cuenta con propiedades mejoradas con respecto al TiO₂-P25 comercial. Además, este material es dopado con Cerio (con diferentes porcentajes) para ampliar el rango de absorción en el espectro visible y aumentar así su actividad fotocatalítica para la producción de alcoholes.

RESULTADOS

Se analiza la reacción fotocatalítica en términos de velocidad de formación (r) de alcoholes, y rendimiento cuántico aparente (AQY), en un reactor micro-optofluídico con operación en continuo. El uso del TiO₂ sintetizado con propiedades mejoradas permite alcanzar una producción de etanol máxima de 64.47 µmol/g·h y un AQY de 2,29 % bajo luz visible (5 mW/cm²), empleando 100 µL/min como caudal de electrolito y 2 mg/cm² como carga de catalizador. Posteriormente, dicho TiO₂ es dopado con diferentes concentraciones de Cerio para optimizar la producción de etanol bajo luz visible. Con esta estrategia, se consigue incrementar dicha producción hasta 115,5 µmol/g·h con un valor de AQY de 4,1 %, cuando el contenido de Ce es del 1 %. A mayores contenidos de Ce, se produce una reducción en la formación de alcoholes, lo cual se asocia a la saturación de la red de anatasa y a la formación de Ce amorfo, limitando el tamaño de la célula de anatasa.

CONCLUSIONES

El uso de reactores micro-optfluidicos cuenta con mejoras relacionadas con la difusión de reactivos y productos, la superficie irradiada y los tiempos de reacción, entre otros, lo cual se demuestra en este trabajo para la fotoreducción en continuo de CO₂.

El material TiO₂ puro sintetizado con propiedades mejoradas (Oskam) ha superado los datos obtenidos con el P25 (comercial) bajo luz visible, ya que su menor tamaño de partícula hace que aumente la superficie específica, creando más sitios activos para la adsorción del CO₂. Además, la adición del Ce aumenta la eficiencia del proceso, ya que el dopado de este metal de transición facilita la separación de pares electrón-hueco y disminuye la brecha de banda haciendo que el fotocatalizador sea mucho más activo en el espectro visible. Investigaciones futuras se centran en el desarrollo de superficies catalíticas modificando diferentes materiales con el fin de aumentar la actividad en el espectro visible.

BIBLIOGRAFÍA

Saravanan, A., Senthil kumar, P., Vo, D. V. N., Jeevanantham, S., Bhuvaneswari, V., Anantha Narayanan, V., Yaashikaa, P. R., Swetha, S., & Reshma, B. (2021). A comprehensive review on different approaches for CO2 utilization and conversion pathways. *Chemical Engineering Science*, 236.

Singh, G., Lakhi, K. S., Sil, S., Bhosale, S. v., Kim, I. Y., Albahily, K., & Vinu, A. (2019). Biomass derived porous carbon for CO2 capture. In *Carbon* (Vol. 148, pp. 164–186). Elsevier Ltd.





TÍTULO	Photocatalytic conversion of CO ₂ to ethanol under visible light on Ce/TiO ₂ surfaces in a micro- optofluidic reactor			
AUTOR	Sara Crespo Álvarez			
DIRECTORES	Jonathan Albo Sánchez / Iván Merino García			
TITULACIÓN	Grado en Ingeniería Química FECHA 14/09/2022			

KEYWORDS

Photoreduction; CO₂, visible light, micro-optofluidic reactor; TiO₂; Ce; ethanol.

SCOPE

 CO_2 levels have been increasing over the years to exceed the 400 ppm threshold, reaching 418.90 ppm in July 2022. For this reason, the development of technologies capable of capturing CO_2 and transforming it into useful products (CUC) is of interest. The conversion of CO_2 into useful products can occur through different routes, such as thermal, electrochemical, biochemical, chemo-enzymatic, photoelectrochemical and photochemical, among others (Saravanan et al., 2021). Photocatalysis is a technique with growing interest that uses light irradiation to convert CO_2 into useful products such as ethanol and methanol, simulating the process of natural photosynthesis (Singh et al., 2019).

The main limitations of this technology lie in the lack of efficient photoreactors with high illuminated area/volume ratio working in continuous mode, and in the limitations associated with the material, in terms of activity under sunlight. Therefore, this work focuses on the photoreduction of CO₂ in continuous mode in a micro-optofluidic reactor. For this purpose, this work studies the use of TiO₂ synthesized according to the Oskam method (Oskam et al., 2003) which has improved properties with respect to commercial TiO₂-P25. In addition, this material is doped with Cerium (with different percentages) to broaden the absorption range in the visible spectrum and thus increase its photocatalytic activity for the production of alcohols.

RESULTS

The photocatalytic reaction is analyzed in terms of rate of formation (r) of alcohols, and apparent quantum yield (AQY), in a micro-optofluidic reactor with continuous operation. The use of the synthesized TiO₂ with improved properties allows reaching a maximum ethanol yield of 64.47 μ mol/g·h and an AQY of 2.29 % under visible light (5 mW/cm²), using 100 μ L/min as electrolyte flow rate and 2 mg/cm² as catalyst loading. Subsequently, this TiO₂ is doped with different concentrations of Cerium to optimize the ethanol production under visible light. With this strategy, the production is increased up to 115.5 μ mol/g·h with an AQY value of 4.1 %, when the Ce content is 1 %. At higher Ce loadings, there is a reduction in the formation of alcohols, which is associated with the saturation of the anatase network and the formation of amorphous Ce, limiting the size of the anatase cell.

CONCLUSIONS

The use of micro-optfluidic reactors has improvements related to reagent and product diffusion, irradiated surface area and reaction times, among others, which is demonstrated in this work for continuous CO₂ photoreduction.

The synthesized TiO₂ with improved properties (Oskam) has enhanced the data obtained with P25 (commercial) under visible light, as its smaller particle size increases the specific surface area, thereby creating more active sites for CO₂ adsorption. In addition, the addition of Ce increases the efficiency of the process, as the doping of this transition metal facilitates the separation of electron-hole pairs and decreases the band gap making the photocatalyst much more active in the visible spectrum. Future research focuses on the development of catalytic surfaces by modifying different materials in order to increase the activity in the visible spectrum.

REFERENCES

Saravanan, A., Senthil kumar, P., Vo, D. V. N., Jeevanantham, S., Bhuvaneswari, V., Anantha Narayanan, V., Yaashikaa, P. R., Swetha, S., & Reshma, B. (2021). A comprehensive review on different approaches for CO2 utilization and conversion pathways. *Chemical Engineering Science*, 236.

Singh, G., Lakhi, K. S., Sil, S., Bhosale, S. v., Kim, I. Y., Albahily, K., & Vinu, A. (2019). Biomass derived porous carbon for CO 2 capture. In *Carbon* (Vol. 148, pp. 164–186). Elsevier Ltd.

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, me gustaría agradecer a mis directores de proyecto Jonathan Albo Sánchez, por aceptar mi propuesta y ayudarme a lo largo de todo el proyecto, y a Iván Merino García, por su paciencia y consejos compartidos que han facilitado mi trabajo.

También me gustaría expresar mi gratitud a los miembros del Departamento de Ingenierías Química y Biomolecular de la Universidad de Cantabria.

En especial dar las gracias a todos mis compañeros de la Universidad por todos los momentos vividos y compartidos durante estos años.

Mencionar también a mi familia, pareja y amigos ya que han estado en los momentos más difíciles y decisivos de la carrera. En particular a mi madre que siempre ha confiado en mí y nunca me ha dejado tirar la toalla.

TABLA DE CONTENIDOS

1.	Intr	oduc	ción	10
1	1.	Prol	olemática CO2 y cambio climático	10
1	2.	Сар	tura, almacenamiento, y utilización de CO2	11
	1.2.	1.	Utilización de CO ₂	12
1	3.	Con	versión de CO ₂ impulsada por la luz: fotocatálisis y fotoelectrocatálisis	14
1	4.	Foto	orreactores para la conversión de CO ₂	16
	1.4.	1.	Dióxido de titanio (TiO ₂)	18
	1.4.	2.	TiO ₂ con propiedades mejoradas: dopado con cerio	19
1	5.	Obj	etivos	20
2.	Me	todo	logía	22
2	2.1.	Mat	eriales	22
2	2.2.	Des	cripción de la instalación experimental	23
2	2.3.	Pro	cedimiento experimental	24
	2.3.	1.	Preparación de las superficies fotoactivas	24
	2.3.	2.	Reactor micro-optofluídico	25
	2.3.	3.	Rendimiento de la conversión fotocatalítica	26
3.	Res	ultad	los	28
3	8.1.	Con	nparación del TiO $_2$ en luz UV y luz visible	28
3	8.2.	Aná	lisis de la influencia del contenido de Ce	30
	3.2.	1.	Experimento con Ce/TiO ₂ bajo luz visible	30
	3.2.	2.	Experimento con Ce/TiO ₂ bajo luz UV	32
3	8.3.	Aná	lisis de estabilidad para el material Ce(1 %)/TiO ₂ en el visible	33
3	8.4.	Con	nparación de la producción de metanol y etanol con la literatura	34
4.	Cor	clusi	ones	38
5.	Bib	liogra	ıfía	39
6.	Ane	exos.		45
6	5.1.	Cali	bración de la microbomba	45
6	5.2.	Inte	nsidad de luz UV y visible en función de la distancia	45

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Evolución de la concentración global de CO_2 en la atmósfera, medida por el
observatorio NOAA's Mauna Loa en Hawaii (NOAA, 2022)
Figura 2. Conversión fotocatalítica del CO2 impulsada por la luz (Saravanan et al., 2021)
Figura 3. Reactor de lodo y de lecho fijo o inmovilizado (Ola & Maroto-Valer, 2015) 17
Figura 4. Esquema de la planta experimental 23
Figura 5. Preparación de los electrodos a) Aerógrafo pulverizador, b) preparación de la superficie fotoactiva
Figura 6. Microrreactor optofluidico (a) Configuración interna de la celda con juntas de
PTFE (b) celda montada y prensada para el desarrollo del experimento 25
Figura 7. Microreactor optofluídico durante la fase experimental con luz Visible 26
Figura 8. Resultados de fotorreducción de CO ₂ empleando TiO ₂ en función del tipo de
luz
Figura 9. Resultados de la fotorreducción de CO ₂ con Ce/TiO ₂ en función del contenido de cerio bajo luz Visible
Figura 10. Resultados de la fotorreducción de CO ₂ con Ce/TiO ₂ en función del contenido de cerio bajo luz UV
Figura 11. Análisis de estabilidad para el material Ce(1%)/TiO ₂ en el visible durante 6 h de operación en continuo
Figura 12. Comparativa del C ₂ H ₅ OH y CH ₃ OH con datos bibliográficos
Figura A1. Recta de calibrado de la microbomba Peristaltica Miniplus 3 Gilson 45
Figura A2. Calibrado del LED de luz visible en función de la distancia
Figura A3. Calibrado del LED de luz UV en función de la distancia

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Materiales basados en TiO ₂ utilizados en el presente trabajo	22
Tabla 2. Resultados obtenido con TiO ₂ (Oskam) para CH ₃ OH y C ₂ H ₅ OH	. 29
Tabla 3. Concentración de CH ₃ OH y C ₂ H ₅ OH (ppm) en el visible	31
Tabla 4. Concentración en ppm de las muestras recogidas empleando luz UV	33
Tabla 5. Datos de producción obtenidos de la bibliografía en procesos de fotorreducc	ión
de CO $_2$ bajo luz visible	35

1. INTRODUCCIÓN

1.1. Problemática CO₂ y cambio climático

Las predicciones del uso global de energía sugieren un aumento continuo de emisiones de carbono a menos que se realicen cambios importantes en la forma en la que se utiliza y se produce la energía (Alivand et al., 2020).

La concentración de dióxido de carbono (CO₂) en la atmósfera ha aumentado considerablemente en las últimas décadas. Dicho gas se trata del mayor impulsor del calentamiento global y está ligado principalmente a la quema de combustibles fósiles. Los niveles de CO₂ han aumentado desde un nivel preindustrial de aproximadamente 270 ppm hasta superar el umbral de 400 ppm en los últimos años como se muestra en la *Figura 1*. El último dato recogido, en julio de 2022, es de 418.90 ppm, lo que supone un aumento del 0,46 % con respecto al año anterior (NOAA, 2022).



Figura 1. Evolución de la concentración global de CO₂ en la atmósfera, medida por el observatorio NOAA's Mauna Loa en Hawaii (NOAA, 2022).

El escenario muestra una tendencia preocupante de las emisiones de CO₂ relacionadas con la energía, lo que representa una trayectoria alejada de lo que se requiere para abordar el cambio climático. Las emisiones de CO₂ provocadas por la generación de electricidad basada en la combustión representan 2/3 del continuo crecimiento, y las emisiones de CO₂ procedentes de la generación de electricidad a partir de la combustión representan el 30 % del total mundial (Y. Wang et al., 2022). Las actividades antropogénicas son las responsables de un calentamiento global de aproximadamente 1,0 °C con respecto a los niveles preindustriales. Si las emisiones no se reducen, la temperatura superficial de la Tierra podría aumentar hasta 1,5 °C para mediados de siglo (AFD, 2021).

Este calentamiento causado por emisiones derivadas de la actividad humana podrá provocar cambios como el aumento del nivel del mar, episodios de calor extremo en la mayoría de las regiones habitadas, precipitaciones intensas, y posibilidad de sequía, entre otros (Masson-Delmotte et al., 2019). Además, se prevén impactos en la biodiversidad y en los ecosistemas, destacando entre ellos la pérdida y la extinción de especies.

La urgencia de avanzar hacia una economía neutra en carbono para cumplir los objetivos del Acuerdo de París dio origen al Pacto Climático de Glasgow, en el que está presente el escenario de 1,5 °C y se reconoce la necesidad de cumplirlo para evitar cambios como los descritos anteriormente. Por ello, será indispensable reducir las emisiones en un 45% para 2030 con respecto a los niveles de 2010 y alcanzar emisiones netas nulas en 2050.

La disminución de las emisiones de CO₂ se ha convertido en un nuevo interés de investigación. Por ello, se han desarrollado diferentes tecnologías con fines industriales que implican la transformación selectiva del CO₂ en productos. Entre ellas se encuentra la captura y almacenamiento del CO₂ (CAC).

1.2. Captura, almacenamiento, y utilización de CO₂

Esta tecnología desempeña un papel importante en el desarrollo de la energía baja en carbono mediate la reducción del CO₂ liberado de centrales eléctricas, como las de carbón y las de gas (Saravanan et al., 2021). Esta estrategia consiste básicamente en un procedimiento de captura, transporte y almacenamiento de CO₂ (Yang et al., 2008).

Las centrales eléctricas alimentadas con combustibles fósiles son las que generan la mayor cantidad de emisiones de CO₂ y representan entre el 33 % y el 40 % del total. El CO₂ debe ser capturado de los gases de combustión de estas fuentes antes de su almacenamiento, y puede llevarse a cabo a través de procesos de post-combustión para

una central eléctrica de carbón de transición, procesos de pre-combustión para la gasificación o el reformado y procesos de oxicombustión (Yang et al., 2008).

La post-combustión es la tecnología más extendida. Trata directamente los gases de combustión con el objetivo de separar el CO₂ del resto de los componentes de dicha corriente mediante absorción química o utilizando membranas. Es apropiada para gases con baja concentración de CO₂ y es capaz de producir alta pureza de este (Pobre et al., 2015).

Sin embargo, la CAC tiene mala aceptación económica y social debido al alto coste operativo que supone la etapa de captura y el daño ambiental que genera la etapa de almacenamiento, además de posibles fugas de CO₂ después de almacenamientos a largo plazo. En el futuro, se espera que la captura directa de aire se utilice de forma destacada y los ingresos generados por el producto formado por la utilización del CO₂ contrarreste el coste de esta etapa. (Herzog & Golomb, 2014).

En este contexto, aparece la captura y utilización de carbono (CCU) como una importante estrategia de mitigación del CO₂ para apoyar y complementar los objetivos de la CAC.

1.2.1. Utilización de CO₂

La tecnología de utilización de CO₂ se clasifica en dos grupos, uso directo del CO₂ y conversión del CO₂ en productos químicos de valor añadido. Así, la transformación química del CO₂ en combustibles proporciona una vía útil y eficiente para sustituir los combustibles convencionales (Saravanan et al., 2021).

La reacción de conversión de CO₂ tiene un alto estado de oxidación y una baja energía libre de Gibbs, por lo que requiere un gran aporte energético externo, así como catalizadores efectivos para activar el CO₂ y obtener un mayor rendimiento en la reacción. Dentro de las diferentes alternativas disponibles para llevar a cabo el proceso de utilización de CO₂, se vienen investigando diferentes métodos de conversión (Saravanan et al., 2021).

Método térmico: el monóxido de carbono (CO) se forma mediante la utilización de CO₂
 e hidrógeno a través de la reacción de desplazamiento inverso de agua-gas (RWGS). Se

12

trata de una reacción endotérmica que opera a alta temperatura (550 − 750 °C) y baja presión (0 − 5 bar).

$$CO_2 + H_2 \rightarrow CO + H_2O$$

Según las condiciones de la reacción, esta se puede dirigirse tanto hacia delante como hacia atrás con un ligero cambio en la temperatura y presión. Sin embargo, operar a altas temperaturas supone un gran coste económico y, aunque este método es uno de los mejores para la utilización del CO₂, tiene la desventaja de aumentar aún más la liberación de este (Kho et al., 2017).

- Método electroquímico: el proceso de utilización de CO₂ por vía electroquímica se basa en el uso de un cátodo y un ánodo, a través de los cuales se aplica electricidad externa (en forma de voltaje). Los electrodos están separados por una membrana de intercambio iónico que permite el transporte de protones del compartimento anódico al catódico. El material electrocatalítico (cátodo) debe ser muy selectivo para poder disminuir la energía de activación del CO₂ para el proceso de conversión (Saravanan et al., 2021).

- *Método bioquímico:* la conversión bioquímica representa la utilización de enzimas para la transformación de carbohidratos en azúcares simples. La principal desventaja de este método reside en que los nutrientes suministrados al cultivo microbiano, a gran escala, agrava el problema de la escasez de alimentos existente. Sin embargo, estos microbios pueden ser modificados utilizando un sustrato presente en grandes cantidades o sustratos que son los subproductos o residuos generados de la industria.

- Enfoque quimio-enzimático: este proceso combina el uso de un biocatalizador (enzima) con un catalizador químico para la síntesis de productos químicos a gran escala. Cuenta con ventajas como una alta selectividad y rendimiento. Además, combinando el método electroquímico con este proceso se logró mejorar la eficiencia del proceso. Sin embargo, este proceso requiere una temperatura elevada que afecta a su actividad enzimática y hace necesario la inmovilización de la enzima (Saravanan et al., 2021).

Sin embargo, con el fin de satisfacer la demanda energética global, el escenario ideal sería un proceso de conversión de CO₂ que funcione sin aporte de energía externa y que

utilice fuentes de energía renovables y de libre acceso como la luz solar, imitando el proceso de fotosíntesis natural (fotosíntesis artificial). Esto se explica con más detalle a continuación, describiendo los procesos de conversión de CO₂ impulsados por la luz.

1.3. Conversión de CO₂ impulsada por la luz: fotocatálisis y fotoelectrocatálisis

Con el objetivo de reducir el consumo energético de los procesos electrocatalíticos, la conversión de CO₂ impulsada por la luz ha ganado especial atención, ya que también puede llevarse a cabo en condiciones ambientales de presión y temperatura (Yaashikaa et al., 2019).

En las reacciones fotocatalíticas heterogéneas, el fotocatalizador es el material sensible a la luz que interviene en la conversión del CO₂ en productos útiles (Singh et al., 2019). Los materiales semiconductores se utilizan como catalizadores, ya que son materiales atractivos para la absorción de la luz debido a su brecha de banda energética. Su papel principal es absorber un fotón incidente, generar un par electrón-hueco y facilitar su separación y transporte (Habisreutinger et al., 2013).

El bandgap o banda prohibida es la región de energía que se extiende desde la parte superior de la banda de valencia ocupada (BV) hasta la parte inferior de la banda de conducción vacía (BC). Cuando un electrón excitado por la energía de la luz incidente migra desde la BV ocupada situada en un nivel de energía (Ev) a una BC vacía de mayor energía (Ec), se crean pares de electrones y huecos si la energía de la luz absorbida (h_v) es mayor o igual que la brecha de banda (Eg) como se muestra en la *Figura 2* (Ola & Maroto-Valer, 2015).



Figura 2. Conversión fotocatalítica del CO2 impulsada por la luz (Saravanan et al., 2021)

La ecuación (1) presenta la formación de pares electrón-hueco donde e^- , h_v y H^+ representan el electrón de la BC, la energía del fotón y el agujero de la BV, respectivamente. La ecuación (2) muestra que la energía de la brecha de banda es igual a la diferencia entre la energía de la banda de conducción y la de valencia (Ola & Maroto-Valer, 2015).

$$Fotocatalizador \xrightarrow{h_v} e^- + h^+ \tag{1}$$

$$Eg = Ec - Ev \tag{2}$$

La reacción puede llevarse a cabo directamente en la superficie del semiconductor o indirectamente en la de otro semiconductor o nanopartícula metálica denominada cocatalizador.

Algunos de los productos reportados que pueden obtenerse mediante la conversión fotocatalítica de CO₂, son el CO, el ácido fórmico, el formaldehído, el etanol (C₂H₅OH) y el metanol (CH₃OH), para los que se utilizan varios catalizadores de óxidos metálicos como CuGaO₂, LiNbO₃, BiVO₄, ZnO, TiO₂ y WO₃, siendo el TiO₂ el más utilizado en los procesos fotoasistidos debido a su amplia banda (Saravanan et al., 2021).

Entre los diferentes productos de la conversión fotocatalítica, la formación de alcoholes a partir de CO₂, como el C₂H₅OH y el CH₃OH, recibe una especial atención debido a su adecuada integración en la infraestructura actual de combustibles, además de considerarse buenos materiales de almacenamiento de energía y precursores de la síntesis de otros productos. En particular, el C₂H₅OH es una materia prima con alto poder calorífico que suele emplearse en desinfectantes y materiales orgánicos. (Castro et al., 2020).

Otra posibilidad de conversión de CO₂ impulsada por la luz es la tecnología fotoelectroquímica, la cual se aprovecha de las ventajas de la electrocatálisis y la fotocatálisis para reducir el consumo energético de los procesos electroquímicos de conversión de CO₂. Esta tecnología se considera una integración de la reducción fotocatalítica y electrocatalítica, donde la energía solar y la electricidad promueven conjuntamente la conversión del CO₂ en combustibles limpios. Durante el proceso de fotoelectrorreducción, el potencial aplicado facilita la separación de los pares electrón-

hueco fotogenerados en el paso fotocatalítico, y, a su vez, la irradiación de luz adicional podría reducir el sobrepotencial en la etapa electrocatalítica. Estos sistemas emplean materiales semiconductores como fotocátodos que, además de utilizarse como catalizadores para la conversión de CO₂, también se emplean como agentes de captación de luz (Song et al., 2020).

En términos de sostenibilidad y eficiencia energética, la fotocatálisis es preferible con respecto al resto de métodos descritos, ya que no requiere de un aporte de energía externo (salvo la luz solar). Sin embargo, la selectividad de la reacción y la actividad fotocatalítica deben mejorarse para aplicar esta tecnología a escala superior. Estas limitaciones pueden resolverse mediante el diseño de fotorreactores más eficientes y el desarrollo de nuevos materiales fotoactivos (Saravanan et al., 2021), tal y como se describe a continuación.

1.4. Fotorreactores para la conversión de CO₂

El diseño de fotorreactores eficientes es fundamental para afrontar limitaciones como la transferencia de masa y de fotones, así como la baja selectividad de la reacción ya comentada anteriormente (N. Wang et al., 2014). Por ello, el fotorreactor ideal debe tener una distribución uniforme de luz en todo el sistema para lograr resultados óptimos (Ola & Maroto-Valer, 2015).

Otro factor importante que puede influir en la eficiencia fotocatalítica global es la configuración de las partículas de un catalizador en un sistema de fotorreactores. Los fotocatalizadores pueden estar en forma suspendida o inmovilizados según la configuración del reactor. Estas diferentes alternativas se denominan reactor de lodos y reactor inmovilizado, respectivamente, y se muestran en la *Figura 3* (Ola & Maroto-Valer, 2015). La mayoría de estos se conocen como reactores a granel debido a sus grandes dimensiones (N. Wang et al., 2014).



Figura 3. Reactor de lodo y de lecho fijo o inmovilizado (Ola & Maroto-Valer, 2015)

El reactor de lodos funciona como un proceso discontinuo en un sistema heterogéneo de dos fases y presenta una iluminación superficial externa durante el tiempo de reacción si el tamaño de partículas del catalizador es pequeño. Además, presenta una gran carga de catalizador y gran facilidad de construcción. Sin embargo, la separación de las partículas es un gran inconveniente ya que provoca una distribución de luz que conlleva una baja transferencia de fotones afectando así, a que gran parte de la superficie del material se quede inactiva (Ola & Maroto-Valer, 2015)

El inconveniente de la separación del catalizador puede evitarse mediante diseños de fotoreactores de lecho fijo. En este tipo de reactor discontinuo los fotocatalizadores se encuentran inmovilizados mediante soportes fijos y se recubren en una matriz colocada dentro del reactor alrededor de la luz. Muestran una gran superficie de irradiación de luz, además de un tiempo rápido de reacción y un bajo coste. Sin embargo, este reactor cuenta con una lenta transferencia de masa (N. Wang et al., 2014).

Por ello se plantea una nueva área de conocimiento que combina la tecnología microfluídica y la óptica, a la cual se denomina optofluídica. Los microrreactores existentes pueden dividirse en varios tipos como microcapilares, de un solo microcanal, multimicrocanales y microrreactores planos. Para los tres primeros, las áreas de sección transversal suelen ser pequeñas, lo que limita su aplicación y rendimiento. Sin embargo, los microrreactores optofluídicos planos cuentan con un área de recepción de fotones elevada (Cheng et al., 2017).

Algunas de las ventajas de los reactores microfluídicos con respecto a los reactores convencionales se describen a continuación (N. Wang et al., 2014):

- Presentan una gran superficie debido al pequeño volumen del fluido, del rango de 10.000-300.000 m²/m³, que es de al menos dos órdenes de magnitud mayor que los reactores a granel (normalmente < 600 m²/m³). Esto conlleva una mejora de la velocidad de reacción.
- La longitud de difusión es corta ya que la capa microfluídica suele ser muy fina (10-100 μm) y facilita la difusión de reactivos sobre la superficie fotoactiva.
- Este tipo de reactores suelen tener una película de fotocatalizador inmovilizada bajo la fina capa de fluido, lo que da lugar a una irradiación prácticamente uniforme en toda la superficie.
- Tiene un **tiempo de reacción corto** debido a la combinación de todos los factores anteriores.

Del mismo modo que el diseño del reactor, el material fotocatalítico utilizado es esencial ya que debe ser fotoactivo y selectivo hacia el producto de interés. El dióxido de titanio (TiO₂), explicado con detalle en el siguiente apartado, ha sido el semiconductor más utilizado hasta la fecha debido a su amplia banda.

1.4.1. Dióxido de titanio (TiO₂)

El TiO₂ existe en tres fases principales que son el rutilo, la anatasa y la brookita (Hamdan et al., 2021), las cuales tienen una influencia significativa en la eficiencia y selectividad de la fotorreducción de CO₂ (Abdullah et al., 2017). El rutilo es la forma más común mientras que la anatasa y la brookita tienden a convertirse en forma de rutilo al calentarse a alta temperatura. La brookita produce un mayor rendimiento hacia CO y CH₄, mientras que una fase mixta de anatasa y rutilo es activa para la fotorreducción de CO₂ hacia CH₄ (Teh & Mohamed, 2011).

Como ya se mencionó anteriormente, el TiO₂ es el semiconductor más utilizado para la producción de combustible solar y para la formación de C₂H₅OH y CH₃OH debido a sus características anticorrosivas y económicas (Abdullah et al., 2017), además de contar con una buena estabilidad química y térmica. Su estructura cristalina también se ha señalado como uno de los factores que afectan a su actividad fotocatalítica (Teh & Mohamed, 2011).

Sin embargo, el uso de TiO₂ tiene limitaciones debido a su amplio bandgap (~3,0 eV) (Albo & García, 2021). Es únicamente activo cuando se irradia con luz ultravioleta, por lo que no es un material eficiente para trabajar bajo irradiación de luz solar, ya que el espectro solar sólo se compone de un 4 % de luz ultravioleta.

Por tanto, se han desarrollado varias técnicas para conseguir que el fotocatalizador sea capaz de absorber en el espectro visible, que compone un 44 % de la luz solar (Albo & García, 2021). Algunas de estas técnicas son el dopaje de TiO₂ con metales y no metales, el acoplamiento con otros semiconductores, estrategias de co-dopado y la modificación con materiales orgánicos, entre otras (Abdullah et al., 2017).

1.4.2. TiO₂ con propiedades mejoradas: dopado con cerio

Debido a las limitaciones comentadas en el apartado anterior, diferentes investigadores han considerado la posibilidad de modificar el TiO₂ para mejorar sus prestaciones en términos de absorber fotones en la región de luz visible y reducir la tasa de recombinación de cargas (Abdullah et al., 2017). Para que esto suceda, es necesario ampliar el rango espectral de absorción de luz a través del dopaje del TiO₂ mediante dopantes catiónicos como los metales de transición (Fe, Ni, Mn, Cu, Ce). Esto produce un cambio en la estructura electrónica que hace que la BC se desplace hacia abajo, debido a la transferencia de carga entre los electrones de los metales y la BC o BV del TiO₂ (Abdullah et al., 2017).

En estudios anteriores se ha llevado a cabo la reducción fotocatalítica del CO₂ bajo luz UV y visible utilizando fotocatalizadores TiO₂ modificados con Ce cuyo contenido varía entre el 0,28 % y 10 %. Para un 0,28 % tanto los electrones como los huecos tienen potenciales necesarios para la reducción fotocatalítica, mientras que para el 3 % y mayores cargas, el rendimiento fotocatalítico de estos catalizadores disminuye. Los principales productos de la reducción de CO₂ con vapor de agua bajo irradiación solar simulada son CO y CH₄ (Matějová et al., 2014).

Otra opción para la reducción fotocatalitica en solución acuosa bajo luz visible es utilizar fotocatalizadores de TiO₂ modificados con Ce y Lantano (La) donde el CH₃OH alcanza un rendimiento máximo en la fase líquida, mientras que en la fase gaseosa los principales productos formados son CH₄ y CO (Ali et al., 2017).

19

Teniendo en cuenta todo lo anteriormente expuesto, este trabajo estudia la preparación de TiO₂ con propiedades mejoradas, y su posterior dopado con Ce para conseguir una mayor actividad fotocatalítica bajo luz visible, modificando de este modo la energía de los electrones y los huecos en la estructura electrónica por la adición de átomos de Ce.

El fotocatalizador que toma importancia en este estudio es el TiO₂ sintetizado mediante el método Oskam, ya que cuenta con propiedades mejoradas con respecto al material comercial (P25). Este material cuenta con un menor tamaño de partícula (Oskam et al., 2003), lo que implica una mayor superficie específica que sirve para crear más sitios activos para la adsorción del CO₂. Además, un tamaño de partícula más pequeño hace el camino de transferencia más corto para que los portadores de carga alcancen su superficie (Li et al., 2014).

Para conseguir que este material fotocatalítico sea más activo en el visible, la alternativa del dopado con Ce es interesante, ya que es posible aumentar la eficiencia del proceso debido a que se facilita la separación de pares electrón-hueco. Los átomos de Ce entran en la red cristalina del TiO₂ para provocar la distorsión en ella y activar las moléculas de CO₂ adsorbidas (Tu et al., 2014).

1.5. Objetivos

El objetivo principal del trabajo es el desarrollo de un sistema de fotorreducción de CO₂ en modo continuo, utilizando TiO₂ sintetizado y dopado con Cerio como material fotoactivo bajo luz visible en un reactor micro-optofluidico para la producción de etanol. Para la ejecución del objetivo principal es necesario plantear los siguientes objetivos específicos:

- Puesta a punto del sistema experimental para llevar a cabo la fotorreducción de CO₂ en continuo empleando un reactor micro-optofluídico y TiO₂ sintetizado por el método Oskam.
- Materiales Ce/TiO₂: se estudia el efecto del contenido de Ce (1 %, 2 %, y 5 %) en la producción de alcoholes (etanol principalmente,) a partir de la fotorreducción de CO₂ en continuo bajo luz visible (5 mW/cm²).
- Comparación de resultados con aquellos obtenidos con TiO₂ comercial (P25) en función del tipo de luz aplicada (UV y visible: 5 mW/cm²).

- Análisis de la estabilidad del sistema fotocatalítico a tiempos largos (6 h).
- Comparación con la literatura en términos de velocidades de formación y eficiencias obtenidas en procesos de conversión fotocatalítica de CO₂ a alcoholes (principalmente etanol) bajo luz visible.

2. METODOLOGÍA

2.1. Materiales

En este trabajo, se han utilizado diferentes materiales fotoactivos basados en TiO₂ con diferentes dopados de Ce (1 %, 2 %, y 5 %). La síntesis del material se ha llevado a cabo en colaboración con en el Departamento de Física Aplicada (Facultad de Ciencias) de la Universidad de Cantabria. Brevemente, el método de preparación consiste esencialmente en una síntesis hidrotermal, donde se disuelve el precursor de Ce en agua con las proporciones de dopaje buscadas y se acidifica el medio con HNO₃. Se reduce el volumen de agua mediante evaporación a 85 °C y, posteriormente, la mezcla se introduce en un autoclave, donde se calienta a 240 °C durante 2 h.

La Tabla 1 muestra los diferentes materiales sintetizados y posteriormente evaluados en el presente trabajo.

Material	Nomenclatura
TiO ₂ P25 (comercial)	P25
TiO₂ puro OSKAM	TiO ₂
TiO₂ con 1% Ce	Ce(1%)/TiO ₂
TiO₂ con 2% Ce	Ce(2%)/TiO ₂
TiO₂ con 5% Ce	Ce(5%)/TiO ₂

Tabla 1. Materiales basados en TiO₂ utilizados en el presente trabajo.

Otros materiales que se han utilizado a lo largo del trabajo son isopropanol y una disolución de Nafion comercial (5 % en etanol), empleados en la fabricación de las tintas fotocatalíticas. Además, para la preparación de dichas tintas se utilizan diferentes equipos como una pistola para pulverizar la tinta sobre papel de carbono carbonoso (Toray TGP-H60, Toray Inc.), una placa calefactora para la evaporación del isopropanol durante el proceso de deposición, y una balanza analítica para la preparación de tintas y pesado de fotoelectrodos. Este proceso se describe en detalle en el apartado 2.3.1.

Por otro lado, se utiliza también una disolución 0,5M de KHCO₃ saturada con CO₂, la cual se suministra a la microcámara del reactor a través de una microbomba.

2.2. Descripción de la instalación experimental

La planta experimental está formada por los siguientes elementos:

- 1. Panel de control de luces LED donde se enciende y se apaga y, además, se controla la potencia del LED.
- 2. Reactor micro-optofluídico
- 3. Superficie fotoactiva
- 4. Microbomba Miniplus 3 (Gilson)
- 5. Tanque de alimentación de disolución 0,5M de KHCO3
- 6. Línea de CO₂ para saturar la disolución

La Figura 4 muestra un esquema simplificado del sistema experimental utilizado a lo largo del presente trabajo.



Figura 4. Esquema de la planta experimental

Además, la concentración de alcoholes en cada muestra se analiza por duplicado en un cromatógrafo de gases (GCMS-QP2010 Ultra Shimadzu) equipado con un detector de ionización de llama (FID).

2.3. Procedimiento experimental

2.3.1. Preparación de las superficies fotoactivas

Para la fabricación de las superficies sensibles a la luz, es necesario inicialmente preparar una tinta fotocatalítica. Dicha tinta se compone por el material fotocatalítico (TiO₂ dopado con diferentes porcentajes de Cerio), una disolución de Nafion[®] (Alfa Aesar) como aglutinante e isopropanol (IPA) (Sigma Aldrich) como disolvente con una relación másica catalizador/Nafion puro 70/30 y un porcentaje de sólidos (catalizador + Nafion) del 3 %. La mezcla resultante se introduce en un baño de ultrasonidos durante al menos 30 minutos, obteniendo una suspensión homogénea (Albo et al., 2021). La dispersión homogénea se introduce en un aerógrafo (*Figura 5a*) y se va depositando en capas sobre el papel de carbono utilizando una máscara de papel con un orificio de 1 cm² (*Figura 5b*).



Figura 5. Preparación de los electrodos: a) aerógrafo pulverizador, b) preparación de la superficie fotoactiva

La carga de fotocatalizador deseada se controla mediante diferentes pesadas (con el tiempo) de la superficie en cuestión, hasta alcanzar el peso deseado que corresponde a una carga de 2 mg/cm², seleccionada en base a trabajos previos del grupo de investigación DePRO de la Universidad de Cantabria. El isopropanol se evapora continuamente durante el proceso de deposición, el cual se lleva a cabo a 70 °C empleando una placa calefactora (*Figura 7b*). Una vez finalizado el proceso, la superficie

se introduce en una bolsa hermética a oscuras para evitar cualquier tipo de interacción con el exterior antes de su uso.

2.3.2. Reactor micro-optofluídico

El fotoelectrodo compuesto por Ce/TiO₂ soportado en el papel de carbono se emplea como la superficie fotoactiva en un reactor micro-optofluídico plano (APRIA Systems S.L.). Para simplificar el sistema, se utiliza un solo compartimento del reactor, colocando la superficie entre juntas de politetrafluoroetileno (PTFE) o teflón como se muestra en la *Figura 6a*.

A continuación, se coloca la placa de polimetilmetacrilato (PMMA) de manera que la superficie quede dispuesta en el centro de esta, y por último se sitúa una placa de acero inoxidable que permite dar consistencia al microrreactor, evitando fugas. Esta placa se compone de dos cavidades diseñadas para la entrada y la salida del líquido y un tercer orificio en el centro de 1 cm² de área que delimita la superficie activa y permite a la luz incidir directamente sobre el material como se observa en la *Figura 6b*.



Figura 6. Microrreactor optofluidico: (a) configuración interna de la celda con juntas de PTFE, (b) celda montada y prensada para el desarrollo del experimento

Para iniciar los experimentos de fotocatálisis, se prepara una disolución 0,5 M de KHCO₃ saturada con CO₂ durante 30 minutos antes de cada experimento y se suministra a la celda con la microbomba a razón de 100 μ L·min⁻¹. Como se comenta anteriormente, los experimentos se llevan a cabo con la configuración de un compartimento, con una entrada (disolución + CO₂) y una salida (disolución + CO₂ + productos).

Las luces LED empleadas cuentan con intensidades máximas en longitudes de onda de 365 nm en el ultravioleta (UV) y 450 nm en el visible (Vis) (Albo et al., 2021) . Se sitúan en la parte superior central de una placa para que la luz incida en la superficie de la manera más homogénea y perpendicular posible a través de la ventana de 1 cm² de área, suministrando la energía necesaria para activar el CO₂, produciéndose así la reducción de CO₂ con agua en la superficie. Además, para la irradiación de la luz ha de tenerse en cuenta la distancia entre el LED y la superficie fotoactiva. La distancia se regula a través de dos tornillos situados en los extremos centrales de la placa del reactor como se muestra en la *Figura 7*. Este parámetro junto con la intensidad del LED permite controlar la intensidad de luz incidente.



Figura 7. Microreactor optofluídico durante la fase experimental con luz visible

Las muestras líquidas se recogen cada 60 minutos para cada experimento durante un tiempo de operación de 3 horas, excepto en los análisis de estabilidad donde el tiempo de reacción es de 6 horas. Finalmente, las muestras resultantes se almacenan en nevera para su posterior análisis.

2.3.3. Rendimiento de la conversión fotocatalítica

La concentración de alcoholes se obtiene como un promedio para cada experimento a partir de la realización de tres repeticiones con un error experimental menor del 10 %.

El rendimiento para la conversión fotocatalítica de CO_2 se estudia mediante la velocidad de formación, r, medida en µmol/g·h, la cual se define como la producción obtenida para cada producto a la salida del reactor por cantidad de fotocatalizador y tiempo, y el rendimiento cuántico aparente, AQY:

$$AQY(\%) = \frac{n_e}{n_p} \cdot 100$$

Donde n_e es la tasa de electrones transferidos hacia el producto, la cual se calcula multiplicando el número de moléculas liberadas (mol) por el número de electrones necesarios en la reacción (6 para metanol y 12 para etanol), y el número de Avogadro (mol⁻¹). n_p se corresponde con la tasa de fotones incidentes en la superficie, que se calcula multiplicando intensidad de la luz incidente (W/m²) por el área de irradiación (m²), el tiempo de reacción (s) y la longitud de onda pico (m) dividido por la constante de Planck (J·s) multiplicada por la velocidad de la luz (m/s) (Albo et al., 2021).

3. RESULTADOS

3.1. Comparación del TiO₂ en luz UV y luz visible

Se estudia, en primer lugar, el efecto de la fotorreducción de CO₂ hacia alcoholes del TiO₂ sintetizado (método Oskam), bajo luz UV y visible (5 mW/cm²), siempre teniendo en cuenta las condiciones de operación descritas.

En la *Figura 8* se muestra la comparación de las velocidades de formación hacia alcoholes (r_{met} y r_{et}) y el rendimiento cuántico (AQYmet y AQYet) en función del tipo de luz y producto de reducción. Como era de esperar, se observa que el rendimiento es mayor bajo luz UV, ya que el TiO₂ es más activo cuando se irradia con luz UV con respecto a sus prestaciones bajo luz visible, tal y como se ha comentado en apartados anteriores (apartado 1.4.1).



Figura 8. Resultados de fotorreducción de CO₂ empleando TiO₂ en función del tipo de luz

En cuanto al tipo de producto, bajo luz UV se obtiene prácticamente la misma producción tanto de C₂H₅OH como de CH₃OH, mientras que en condiciones de luz visible se observa una mayor formación de C₂H₅OH, asociado a un cambio en la selectividad de la reacción, como se muestra en la *Tabla 2*.

Con relación al rendimiento cuántico aparente, las tendencias son similares ya que esta variable depende principalmente del número de moles generados de cada producto.

A continuación, se comparan los resultados obtenidos con el TiO₂ (método Oskam) en este trabajo con los datos reportados en bibliografía empleando el material comercial (P25) en el mismo sistema experimental con idénticas condiciones de operación (Albo & García, 2021).

		r (μmol/g∙h)		AQY(%)	
		CH₃OH	C₂H₅OH	CH₃OH	C₂H₅OH
T 'O	UV	73.97	78.14	1.62	3.42
110 ₂ puro Oskam	VIS	42.98	64.47	0.76	2.29
225	UV	37	0	0.82	0
P25	VIS	0	0	0	0

Tabla 2. Resultados obtenidos con Ti O_2 (Oskam) para CH₃OH y C₂H₅OH

El P25 es uno de los materiales semiconductores más comunes y baratos. Sin embargo, el rendimiento bajo luz visible observado es nulo. Para el caso de luz UV, el P25 presenta actividad fotocatalítica, aunque los resultados obtenidos con TiO₂ (Oskam) son claramente superiores. Por ejemplo, la velocidad formación de CH₃OH es prácticamente del doble de la obtenida con P25.

Por otro lado, el P25 no muestra actividad en el visible para ninguno de los productos de reducción, a diferencia del TiO₂ sintetizado en este trabajo, el cual muestra una mayor actividad con este tipo de luz debido a sus propiedades mejoradas como una mayor presencia de la fase anatasa-brookita, que está relacionada con la eficiencia de captación de la luz y una mayor área debido al tamaño de sus partículas (Pourjafari et al., 2018). Así, se produce un estrechamiento de la banda que amplía el rango de longitudes de onda, mejorando la absorción en el visible (Hussein et al., 2019).

En definitiva, esto demuestra que el material de TiO₂ sintetizado en este trabajo mejora considerablemente las prestaciones mostradas por el P25, especialmente en el visible, en un proceso de fotorreducción de CO₂ en continuo.

Con el objetivo de maximizar la producción de alcoholes bajo luz visible, se procede al dopado del TiO₂ sintetizado con Cerio, cuyos resultados se presentan a continuación.

3.2. Análisis de la influencia del contenido de Ce

En este apartado se estudia la influencia del contenido de Cerio (1 %, 2 %, y 5 %) en el material TiO₂ sintetizado en función del tipo de luz incidente, pero haciendo especial hincapié en la fotorreducción de CO₂ bajo luz visible ya que es lo más interesante desde un punto de vista de aplicación real.

3.2.1. Experimento con Ce/TiO₂ bajo luz visible

Este apartado observa la influencia del contenido de Cerio en el material fotocatalítico bajo luz visible, analizando las diferencias en términos de producción de alcoholes y rendimiento cuántico aparente. Los resultados obtenidos con el material TiO₂ puro se incluyen también a modo comparativo en la *Figura 9*.



Figura 9. Resultados de la fotorreducción de CO₂ con Ce/TiO₂ en función del contenido de cerio bajo luz Visible.

Para el caso del TiO₂, la velocidad de formación del C₂H₅OH es mayor que la del CH₃OH. En el rendimiento cuántico se observa una gran diferencia entre ambos, destacando el C₂H₅OH con un valor de 2,29 % frente a un resultado de 0,76 % para CH₃OH. Al aumentar el contenido de Ce al 1 %, se observa una velocidad de formación óptima para C₂H₅OH en estas condiciones, la cual es claramente superior con respecto a la del CH₃OH, alcanzando un valor de 115,52 µmol/g·h frente a 28,46 µmol/g·h, respectivamente. Además, el valor del rendimiento cuántico asciende hasta un 4,1 % para el C₂H₅OH, obteniendo el dato más alto en comparación con el resto de los materiales.

El material Ce(2%)/TiO₂, sin embargo, muestra un claro descenso en los parámetros para la producción de C₂H₅OH. La velocidad de formación cae a 50,27 μ mol/g·h (similar producción de metanol), y el rendimiento cuántico disminuye a un valor del 1,8 %.

Finalmente, aumentar el contenido de Ce hasta un 5 % tampoco implica ninguna mejora en el proceso. La productividad hacia C_2H_5OH se reduce considerablemente, debido a las bajas concentraciones alcanzadas en estas condiciones. Por tanto, los resultados demuestran que el contenido de Ce afecta a la selectividad de la reacción.

A continuación, la *Tabla 3* muestra los datos de concentración bajo luz visible en función del tipo de material fotocatalítico utilizado.

	ррт				
	CH ₃ OH C ₂ H ₅ OH				
TiO ₂	0.459	0.99			
Ce(1%)/TiO ₂	0.304	1.774			
Ce(2%)/TiO ₂	0.575	0.772			
Ce(5%)/TiO ₂	0.467	0.06			

Tabla 3. Concentración de CH₃OH y C₂H₅OH (ppm) en el visible

En resumen, el mejor resultado bajo luz visible se obtiene para el material Ce(1%)/TiO₂, destacando una elevada producción de C₂H₅OH. Por ello, es interesante analizar la estabilidad del material a tiempos más largos, tal y como se describe más adelante en el apartado 3.3.

3.2.2. Experimento con Ce/TiO₂ bajo luz UV

Para cumplimentar los resultados, la *Figura 10* muestra los resultados cuando las superficies se iluminan con luz UV.



Figura 10. Resultados de la fotorreducción de CO₂ con Ce/TiO₂ en función del contenido de cerio bajo luz UV.

El mejor resultado bajo luz UV se obtiene con el material Ce(2%)/TiO₂, destacando una elevada producción de C₂H₅OH de 159,21 µmol/g·h. Del mismo modo que la velocidad de formación, el rendimiento cuántico muestra su mayor punto en estas condiciones (6,96 %). Del mismo modo que en el apartado anterior, el aumento del contenido de Ce hasta un 5 % implica una reducción considerable de la producción de C₂H₅OH, favoreciendo la selectividad de la reacción hacia CH₃OH.

La *Tabla 4* muestra los datos de concentración en función del tipo de material bajo luz UV.

	ррт				
	СН₃ОН	C₂H₅OH			
TiO ₂	0.79	1.2			
C(1%)/TiO ₂	0.364	0.819			
Ce(2%)/TiO ₂	0.532	2.445			
Ce(5%)/TiO ₂	0.568	0.038			

Tabla 4. Concentración en ppm de las muestras recogidas empleando luz UV

Los resultados observados están en consonancia con lo reportado en la literatura (Matějová et al., 2014), donde un aumento de la concentración de Ce mayor del 3 % implicó una disminución del rendimiento fotocatalítico del proceso bajo luz UV, debido a un decrecimiento del tamaño de los cristales de anatasa.

3.3. Análisis de estabilidad para el material Ce(1 %)/TiO₂ en el visible

Como el objetivo del trabajo se centra en la fotorreducción de CO_2 bajo luz visible (aplicación real), se estudia a continuación la estabilidad del material que mejores prestaciones presenta en estas condiciones (Ce(1 %)/TiO₂).

Así, se procede a realizar un análisis de estabilidad (*Figura 11*) durante 6 h para comprobar que los resultados obtenidos son pseudo-estables en el tiempo, lo cual es esencial desde un punto de vista de aplicación real con luz solar (fotosíntesis artificial).



Figura 11. Análisis de estabilidad para el material $Ce(1\%)/TiO_2$ en el visible durante 6 h de operación en continuo.

Se observa que la producción de CH₃OH se mantiene prácticamente constante durante las 6 h de operación en continuo. El resultado obtenido a 1 h es de 26,4 µmol/g·h mientras que el valor a las 6 h es de 31,27 µmol/g·h, mostrándose un ligero incremento con el paso del tiempo, fruto del propio error experimental.

La producción de C₂H₅OH muestra un ligero incremento durante las primeras horas de reacción para luego descender a partir de las 4 h. Sin embargo, el valor obtenido a 1 h es 104,2 µmol/g·h y a las 6 h es 93,31 µmol/g·h, aunque el pico más alto registrado es de 116,9 µmol/g·h a las 3 h. En definitiva, la producción de etanol se considera pseudo-estable.

3.4. Comparación de la producción de metanol y etanol con la literatura

Este estudio se centra en procesos de fotorreducción de CO_2 hacia alcoholes bajo luz visible, en el que se compara con la literatura el material que mejor resultados ha mostrado (Ce (1 %)/TiO₂), con una producción de C₂H₅OH de 115,5 µmol/g·h.

Aunque el producto que más interesa estudiar es el C₂H₅OH, en la *Figura 12* se lleva a cabo una comparación con diferentes datos obtenidos de la bibliografía, teniendo en cuenta tanto el C₂H₅OH como el CH₃OH en el espectro visible.



Figura 12. Comparativa del C₂H₅OH y CH₃OH con datos bibliográficos.

Los números del eje horizontal hacen referencia a cada fotocatalizador que viene definido en la Tabla 5, mientras que los datos mostrados en rojo se corresponden con los obtenidos en el presente trabajo.

-		Nº Fotocatalizador	r (µmol/g∙h)		
Año	Nº		C₂H₅OH	СН₃ОН	Referencia
2022	1	Ce(1%)/TiO ₂	115.52	28.46	Este trabajo
	2	ZnO/RGO	-	45.8	(Albababi at al
2021	3	1D/2D TiO ₂ /MoS ₂	-	2.55	(Alhebshi et al., 2022)
	4	MoS ₂ -TiO ₂ (2D)	-	10.6	

Tabla 5. Datos de producción obtenidos de la bibliografía en procesos de fotorreducción de CO₂ bajo luz visible.

	5	MoS ₂ /Bi ₂ WO ₆	36.6	36.7		
	6	Mo ₂ C	-	0.11	(Albo & García, 2021)	
	7	TiO ₂ /Ni(OH) ₂	0.37	-		
	8	5%GQDs/V-TiO₂	5.56	-		
	9	ZnO/g-C ₃ N ₄	1.5	-		
	10	Ag ₃ PO ₄ /g-C ₃ N ₄	1.3	-		
	11	$Cu/Pt-HCa_2Ta_3O_{10}$	113	-		
2020	12	BiVO4 /RGO	5.15	-	(Comp. et al., 2020)	
	13	23.2% AgBr/TiO ₂	13.28	-	(Song et al., 2020)	
	14 g-C ₃ N ₄ derived from urea		4.5	-		
	15	g-C ₃ N ₄ derived from melamine	3.6	-		
	16	TaON microspheres	2.03	-		
	17	Red Ag/AgCl	44.6	-		
	18	Zn _{0.8} Cd _{0.2} S	6	-		
	19	g-C ₃ N ₄ /ZnO	-	0.6		
2010	20	$Ag/Ag_3PO_4/CeO_2$ with Z-scheme	31.5	42.5	(Vienz et al. 2019)	
2018	21	ZnFe ₂ O4	13.7	57.8	(Xiong et al., 2018)	
2017	22	R-Pt/Cu-CNP	113.2	7.4	()(u ot a) = 2017)	
2017	23	R-Pt-CNP	-	125.9	(vu et al., 2017)	
2016	24	InNbO4 (SSR)	-	1.577	(Cheng et al., 2016)	

La comparación con la literatura muestra valores relativamente bajos para la producción de C_2H_5OH , lo que se asocia a la dificultad de obtener este producto debido al elevado

número de electrones necesarios en la reacción (12). Únicamente en dos de los casos, empleando R-Pt/Cu-CNP y el Cu/Pt–HCa₂Ta₃O₁₀, se alcanzan valores superiores a 100 µmol/g·h. Sin embargo, el mayor dato reportado hasta la fecha, es el conseguido experimentalmente en este trabajo para el material Ce(1%)/TiO₂, con un valor de productividad de 115,52 µmol/g·h. Esto se consigue gracias a las propiedades mejoradas del TiO₂, consiguiendo aumentar la actividad del material en el visible y, además, al uso del reactor micro-optofluídico, que ofrece ventajas frente a los reactores convencionales.

Además de la elevada producción de C₂H₅OH en el visible, también se obtiene una velocidad de formación de CH₃OH considerable (28,46 μmol/g·h), la cual se puede considerar similar a los valores observados en la literatura, a diferencia del material R-Pt-CNP, el cual muestra el mejor resultado hacia este producto con un valor de 125,9 μmol/g·h.

4. CONCLUSIONES

En este trabajo se estudia un sistema experimental basado en un reactor microoptofluídico donde se lleva a cabo la fotorreducción de CO₂ en continuo hacia alcoholes bajo iluminación, utilizando para ello inicialmente TiO₂ con propiedades mejoradas (síntesis método Oskam) como material fotoactivo. Posteriormente, el material es dopado con Ce para mejorar sus prestaciones bajo luz visible.

En primer lugar, se compara el funcionamiento del sistema al emplear TiO₂ (Oskam) puro con TiO₂ comercial (P25), donde destaca una mayor producción bajo luz visible con el material sintetizado, consiguiendo un valor de productividad de 64,47 μ mol/g·h y 2,29 % de AQY.

Por otro lado, el dopado del material con Ce mejora significativamente los resultados en el espectro visible, alcanzando un óptimo para un contenido del 1 %. La producción de C_2H_5OH obtenida con Ce(1%)/TiO₂ y una intensidad de luz visible de 5 mW/cm² es de 115,52 µmol/g·h, con un rendimiento cuántico aparente del 4,1 %. Sin embargo, se observó que un aumento en el contenido de Ce hace caer la productividad y, a su vez, el rendimiento fotocatalítico. Esto se asocia a la saturación de la red de anatasa y a la formación de Ce amorfo, limitando el tamaño de la célula de anatasa .

La investigación futura, debe centrarse en el desarrollo de nuevas superficies fotoactivas que faciliten la transformación del CO₂ hacia C₂H₅OH, ya que se trata de una materia prima clave, en especial en la industria del transporte, debido a su alto poder calorífico. En cualquier caso, se deberían desarrollar mejoras en el diseño de los reactores para aumentar su rendimiento, evitar zonas muertas y mejorar la transferencia de materia, así como seguir estudiando nuevos materiales fotoactivos prometedores que permiten mejorar el rendimiento del proceso.

5. BIBLIOGRAFÍA

- Abdullah, H., Khan, M. M. R., Ong, H. R., & Yaakob, Z. (2017). Modified TiO2 photocatalyst for CO2 photocatalytic reduction: An overview. In *Journal of CO2 Utilization* (Vol. 22, pp. 15–32). Elsevier Ltd. https://doi.org/10.1016/j.jcou.2017.08.004
- Agence Française de Développement, Informe Climático del IPPC. (9 de agosto de 2021). A este ritmo, en 2030 se podría rebasar el umbral de 1.5 °C. Informe climático del IPCC: "A este ritmo, en 2030 se podría rebasar el umbral de 1.5 °C" | AFD Agence Française de Développement
- Albo, J., & García, G. (2021). Enhanced visible-light photoreduction of CO2to methanol over Mo2C/TiO2surfaces in an optofluidic microreactor. *Reaction Chemistry and Engineering*, 6(2), 304–312. https://doi.org/10.1039/d0re00376j
- Albo, J., Perfecto-Irigaray, M., Beobide, G., & Irabien, A. (2019). Cu/Bi metal-organic framework-based systems for an enhanced electrochemical transformation of CO2 to alcohols. *Journal of CO2 Utilization*, 33, 157–165. https://doi.org/10.1016/j.jcou.2019.05.025
- Albo, J., Qadir, M. I., Samperi, M., Fernandes, J. A., de Pedro, I., & 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. https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.126643
- Alhebshi, A., Sharaf Aldeen, E., Mim, R. S., Tahir, B., & Tahir, M. (2022). Recent advances in constructing heterojunctions of binary semiconductor photocatalysts for visible light responsive CO2 reduction to energy efficient fuels: A review. In *International Journal of Energy Research* (Vol. 46, Issue 5, pp. 5523–5584). John Wiley and Sons Ltd. https://doi.org/10.1002/er.7563
- Ali, K. A., Abdullah, A. Z., & Mohamed, A. R. (2017). Visible light responsive TiO2 nanoparticles modified using Ce and La for photocatalytic reduction of CO2:

Effect of Ce dopant content. *Applied Catalysis A: General, 537,* 111–120. https://doi.org/10.1016/j.apcata.2017.03.022

- Alivand, M. S., Mazaheri, O., Wu, Y., Stevens, G. W., Scholes, C. A., & Mumford, K.
 A. (2020). Catalytic Solvent Regeneration for Energy-Efficient CO2Capture. In
 ACS Sustainable Chemistry and Engineering (Vol. 8, Issue 51, pp. 18755– 18788). American Chemical Society.
 https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.0c07066
- Castro, S., Albo, J., & Irabien, A. (2020). Continuous conversion of CO2 to alcohols in a TiO2 photoanode-driven photoelectrochemical system. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 95(7), 1876–1882. https://doi.org/10.1002/jctb.6315
- Cheng, X., Chen, R., Zhu, X., Liao, Q., He, X., Li, S., & 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
- Ghiat, I., & Al-Ansari, T. (2021). A review of carbon capture and utilisation as a CO2abatement opportunity within the EWF nexus. In *Journal of CO2 Utilization* (Vol. 45). Elsevier Ltd. https://doi.org/10.1016/j.jcou.2020.101432
- Habisreutinger, S. N., Schmidt-Mende, L., & Stolarczyk, J. K. (2013). Photocatalytic reduction of CO2 on TiO2 and other semiconductors. In *Angewandte Chemie International Edition* (Vol. 52, Issue 29, pp. 7372–7408). https://doi.org/10.1002/anie.201207199
- Hamdan, S. A., Ibrahim, I. M., & Ali, I. M. (2021). Photodetector based on Rutile and Anatase TiO2 nanostructures/n-Si Heterojunction. *Journal of Physics: Conference Series, 2114*(1). https://doi.org/10.1088/1742-6596/2114/1/012025 (2019). *Preguntas frecuentes Glosario Editado por.* www.environmentalgraphiti.org

Herzog, H., & Golomb, D. (2014). *Carbon Capture and Storage from Fossil Fuel Use*. https://www.un.org/es/climatechange/net-zero-coalition.

- Hussein, M., Assadi, N., & Hanaor, D. A. H. (n.d.). *The effects of copper doping on photocatalytic activity at (101) planes of anatase TiO2: A theoretical study*. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.06.178ï
- Kho, E. T., Tan, T. H., Lovell, E., Wong, R. J., Scott, J., & Amal, R. (2017). A review on photo-thermal catalytic conversion of carbon dioxide. In *Green Energy and Environment* (Vol. 2, Issue 3, pp. 204–217). KeAi Publishing Communications Ltd. https://doi.org/10.1016/j.gee.2017.06.003
- Li, K., An, X., Park, K. H., Khraisheh, M., & 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
- Masson-Delmotte, V., Zhai, P., Pörtner, H.-O., Roberts, D., Skea, J., Shukla, P. R.,
 Pirani, A., Moufouma-Okia Jefe, W., Péan, C., de Operaciones, J., Pidcock, R.,
 de Comunicaciones, J., Connors Funcionaria, S., Robin, J. B., Funcionario, M.,
 Funcionario, Y. C., Zhou, X., Maycock Editor, T., Tignor, M., & Waterfield, T.
 (2019). *Preguntas frecuentes Glosario Editado por*.
 www.environmentalgraphiti.org
- Matějová, L., Kočí, K., Reli, M., Čapek, L., Hospodková, A., Peikertová, P., Matěj, Z., Obalová, L., Wach, A., Kuśtrowski, P., & Kotarba, A. (2014). Preparation, characterization and photocatalytic properties of cerium doped TiO2: On the effect of Ce loading on the photocatalytic reduction of carbon dioxide. *Applied Catalysis B: Environmental, 152–153, 172–183.* https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.01.015
- Nicot, J. P., & Duncan, I. J. (2012). Review: Common attributes of hydraulically fractured oil and gas production and CO2 geological sequestration. In *Greenhouse Gases: Science and Technology* (Vol. 2, Issue 5, pp. 352–368). Blackwell Publishing Ltd. https://doi.org/10.1002/ghg
- Ola, O., & Maroto-Valer, M. M. (2015). Review of material design and reactor engineering on TiO2 photocatalysis for CO2 reduction. In *Journal of*

Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews (Vol. 24, pp. 16–
42). Elsevier B.V. https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2015.06.001

- Oskam, G., Nellore, A., Penn, R. L., & 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
- Pobre, A., Absorbedor, D., & de Combustión Co, G. (2015). *Bol. Grupo Español Carbón*.
- Pourjafari, D., Reyes-Coronado, D., Vega-Poot, A., Escalante, R., Kirkconnell-Reyes, D., García-Rodríguez, R., Anta, J. A., & Oskam, G. (2018). Brookite-Based Dye-Sensitized Solar Cells: Influence of Morphology and Surface Chemistry on Cell Performance. In *Journal of Physical Chemistry C* (Vol. 122, Issue 26, pp. 14277–14288). American Chemical Society. https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b02384
- Saravanan, A., Senthil kumar, P., Vo, D. V. N., Jeevanantham, S., Bhuvaneswari, V., Anantha Narayanan, V., Yaashikaa, P. R., Swetha, S., & Reshma, B. (2021). A comprehensive review on different approaches for CO2 utilization and conversion pathways. *Chemical Engineering Science, 236*. https://doi.org/10.1016/j.ces.2021.116515
- Singh, G., Lakhi, K. S., Sil, S., Bhosale, S. v., Kim, I. Y., Albahily, K., & Vinu, A. (2019).
 Biomass derived porous carbon for CO 2 capture. In *Carbon* (Vol. 148, pp. 164–186). Elsevier Ltd. https://doi.org/10.1016/j.carbon.2019.03.050
- Song, Y., Chen, W., Wei, W., & Sun, Y. (2020). Advances in clean fuel ethanol production from electro-, photo-and photoelectro-catalytic co2 reduction. In *Catalysts* (Vol. 10, Issue 11, pp. 1–25). MDPI. https://doi.org/10.3390/catal10111287
- Teh, C. M., & Mohamed, A. R. (2011). Roles of titanium dioxide and ion-doped titanium dioxide on photocatalytic degradation of organic pollutants (phenolic compounds and dyes) in aqueous solutions: A review. In *Journal of Alloys and*

Compounds (Vol. 509, Issue 5, pp. 1648–1660). Elsevier Ltd. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.10.181

- Tu, W., Zhou, Y., & Zou, Z. (2014). Photocatalytic conversion of CO2 into renewable hydrocarbon fuels: State-of-the-art accomplishment, challenges, and prospects. In Advanced Materials (Vol. 26, Issue 27, pp. 4607–4626). Wiley-VCH Verlag. https://doi.org/10.1002/adma.201400087
- Vu, N. N., Nguyen, C. C., Kaliaguine, S., & Do, T. O. (2017). Reduced Cu/Pt– HCa2Ta3O10 Perovskite Nanosheets for Sunlight-Driven Conversion of CO2 into Valuable Fuels. *Advanced Sustainable Systems*, 1(9). https://doi.org/10.1002/adsu.201700048
- Wang, Y., Pan, Z., Zhang, W., Borhani, T. N., Li, R., & Zhang, Z. (2022). Life cycle assessment of combustion-based electricity generation technologies integrated with carbon capture and storage: A review. *Environmental Research*, 207. https://doi.org/10.1016/j.envres.2021.112219
- Wang, N., Zhang, X., Wang, Y., Yu, W., & Chan, H. L. W. (2014). Microfluidic reactors for photocatalytic water purification. In *Lab on a Chip* (Vol. 14, Issue 6, pp. 1074–1082). Royal Society of Chemistry. https://doi.org/10.1039/c3lc51233a
- Xiao, J., Yang, W., Gao, S., Sun, C., & Li, Q. (2018). Fabrication of ultrafine ZnFe2O4 nanoparticles for efficient photocatalytic reduction CO2 under visible light illumination. *Journal of Materials Science and Technology*, 34(12), 2331–2336. https://doi.org/10.1016/j.jmst.2018.06.001
- Xiong, W., Dai, W., Hu, X., Yang, L., Wang, T., Qin, Y., Luo, X., & Zou, J. (2018). Enhanced photocatalytic reduction of CO2 into alcohols on Z-scheme Ag/Ag3PO4/CeO2 driven by visible light. *Materials Letters*, 232, 36–39. https://doi.org/10.1016/j.matlet.2018.08.072
- Yaashikaa, P. R., Senthil Kumar, P., Varjani, S. J., & Saravanan, A. (2019). A review on photochemical, biochemical and electrochemical transformation of CO2 into value-added products. In *Journal of CO2 Utilization* (Vol. 33, pp. 131–147). Elsevier Ltd. https://doi.org/10.1016/j.jcou.2019.05.017Yang, H., Xu, Z., Fan,

M., Gupta, R., Slimane, R. B., Bland, A. E., & Wright, I. (2008). Progress in carbon dioxide separation and capture: A review. *Journal of Environmental Sciences*, *20*(1), 14–27. https://doi.org/10.1016/S1001-0742(08)60002-9

6. ANEXOS





Figura A1. Recta de calibrado de la microbomba Peristaltica Miniplus 3 Gilson



6.2. Intensidad de luz UV y visible en función de la distancia

Figura A2. Calibrado del LED de luz visible en función de la distancia



Figura A3. Calibrado del LED de luz UV en función de la distancia