

ESCUELA TÉCNICA SUPERIOR DE INGENIEROS
INDUSTRIALES Y DE TELECOMUNICACIÓN

UNIVERSIDAD DE CANTABRIA



Trabajo Fin de Grado

**Reducción fotocatalítica de CO₂ en fase gas
y en continuo empleando Aerogeles Metal-
Orgánicos porosos**

**(Continuous gas-phase photocatalytic CO₂
reduction using porous Metal-Organic
Aerogels)**

Para acceder al Título de

Graduado en Ingeniería Química

Autor: Mario Alonso Muñoz

TÍTULO	Reducción fotocatalítica de CO₂ en fase gas y en continuo empleando Aerogeles Metal-Orgánicos porosos		
AUTOR	Mario Alonso Muñoz		
DIRECTORES	Jonathan Albo Sánchez / Iván Merino García		
TITULACIÓN	<i>Grado en Ingeniería Química</i>	FECHA	14/07/2023

PALABRAS CLAVE

Conversión de CO₂; fotocatalisis; microreactor optofluídico; luz visible; fase gas.

PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

El cambio climático representa uno de los problemas ambientales más preocupantes del siglo XXI, donde se hace necesario, entre otros, desarrollar sistemas más eficientes de utilización de CO₂. Los procesos de foto-reducción de CO₂ tienen el potencial de dar un uso a este gas para su transformación en productos de alto valor añadido (por ejemplo, hidrocarburos y alcoholes) empleando un fotocatalizador y la luz como única fuente de energía (Merino-García et al. 2022), simulando así el proceso de fotosíntesis natural realizado por las plantas. Sin embargo, existen varias limitaciones asociadas principalmente a los fotoreactores (baja transferencia de materia, aprovechamiento de luz limitada, materiales en suspensión, modo de operación, etc.) y materiales fotoactivos actuales (absorción de luz visible, estabilidad, selectividad, recombinación y separación de cargas, etc.) que deben abordarse para acercar esta tecnología a aplicaciones reales. (Kumar et al. 2022)

Por tanto, el objetivo de este trabajo es demostrar el potencial de la reducción fotocatalítica de CO₂ en continuo en un reactor micro-optofluídico mediante el uso de materiales metal-orgánicos innovadores, haciendo especial hincapié en la preparación automatizada de superficies, la configuración del reactor, y el modo de operación (fase gas y líquida). La reacción fotocatalítica se evalúa en términos de velocidad de formación (r), rendimiento cuántico aparente (AQY) y selectividad.

RESULTADOS

Se evalúa en primer lugar el efecto del método de fabricación de superficies fotoactivas, comparando la fabricación mediante pulverizado manual con un método de preparación automático empleando nanopartículas comerciales de TiO₂ (P25) bajo luz UV. La selectividad de la reacción se ve favorecida con las superficies fabricadas por el método automático, ya que se consigue producir C₂H₅OH en comparación con el método manual (únicamente CH₃OH), lo cual puede asociarse a una mejor distribución del material (homogénea) en el soporte carbonoso. Posteriormente, se demuestra que el uso de un Aerogel Metal-Orgánico (MOA) poroso basado en titanio (IV) permite mejorar los resultados alcanzados con P25, debido a una mejor absorción de luz y difusión de CO₂ debido a su estructura porosa, facilitando la accesibilidad del CO₂ a los sitios activos del material.

A continuación, se estudia el modo de operación (fase líquida vs. fase gas) para el MOA bajo luz visible (aplicación real). En fase líquida se observa una mayor producción de C₂H₅OH a altas intensidades de luz (100 mW/cm²), aunque el valor más elevado de AQY se obtiene con una

intensidad de 5 mW/cm^2 , por lo que es necesario establecer un compromiso entre productividad y AYQ. Con respecto a la operación directa en fase gas, se observa la generación de dos productos de reducción de CO_2 , como el CO y el CH_4 . A bajas intensidades de luz, la producción de CO mejora, mientras que este valor disminuye cuando se trabaja con luz solar. Sin embargo, el CH_4 presenta una velocidad de formación similar para todas las intensidades. Es importante destacar aquí que la selectividad de la reacción hacia CH_4 aumenta considerablemente cuando se trabaja con luz solar (40% más alta que en el caso de la intensidad de luz visible de 100 mW/cm^2 y un 70% superior en comparación con la intensidad de luz más baja (5 mW/cm^2), lo que demuestra el potencial del sistema desarrollado.

Finalmente, la comparación de este trabajo con la literatura muestra una mejora significativa en las velocidades de formación obtenidas para CH_3OH y $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, aunque diferentes factores como la fabricación de las superficies, el tipo de reactor, el tipo de luz e intensidad y las condiciones de operación pueden afectar a los resultados y hacen difícil establecer una comparación más exhaustiva. En este sentido, es importante destacar que este trabajo es uno de los primeros que evalúa la operación directa en fase gas en un sistema de fotoreducción de CO_2 en modo continuo, lo que denota la relevancia e innovación del mismo.

CONCLUSIONES

En este trabajo se ha conseguido mejorar las producciones de alcoholes gracias a la automatización del proceso de fabricación de superficies fotoactivas en comparación con un proceso de pulverizado manual. Por otra parte, el aerogel sintetizado da lugar a mejores resultados tanto bajo luz UV como luz visible que el material comercial P25. También se observa que, para los MOAs, intensidades de luz altas en el espectro visible favorecen la generación de productos más reducidos a partir del CO_2 , independientemente del modo de operación estudiado. La operación directa en fase gas (frente a la fase líquida) supone ventajas interesantes como la posibilidad de obtener mayores producciones debido a un mayor caudal de CO_2 de entrada al sistema. Además, la separación posterior de productos obtenidos se favorece en fase gas con respecto a los requerimientos necesarios para la separación de productos en fase líquida.

Comparando los resultados obtenidos con la literatura se observa una gran mejoría en términos de velocidad de formación y AQY de alcoholes en la fase líquida. Esto se debe a la optimización de las variables del proceso (método de fabricación de superficies, tipo e intensidad de luz, reactor micro-optofluídico, etc.) y la operación en continuo en contraposición a los sistemas batch contemplados en otros estudios. En cuanto a la fase gas muy pocos estudios abarcan esta evaluación y cabe destacar la innovación de este trabajo. En definitiva, en este trabajo se ha demostrado la importancia de desarrollar métodos automatizados de fabricación de superficies fotoactivas para optimizar la fotoreducción de CO_2 en productos de alto valor añadido. Asimismo, el tipo de reactor, su configuración y modo de operación, así como el tipo de luz e intensidad juegan también un papel fundamental. En cualquier caso, se requiere de trabajo futuro para optimizar las condiciones de operación y desarrollar nuevos materiales y fotoreactores para acercar esta tecnología a aplicaciones reales, consiguiendo así dar un valor útil al CO_2 para convertirlo en productos de alto valor añadido a partir de agua y luz solar.

BIBLIOGRAFÍA

MERINO-GARCIA, Iván et al., 2022. Efficient photoelectrochemical conversion of CO_2 to ethylene and methanol using a Cu cathode and TiO_2 nanoparticles synthesized in supercritical medium as photoanode. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. Vol. 10, número 3. DOI 10.1016/J.JECE.2022.107441.

KUMAR, Abhinandan et al., 2022a. *Artificial leaf for light-driven CO_2 reduction: Basic concepts, advanced structures and selective solar-to-chemical products*. Elsevier B.V. Chemical Engineering Journal 430. DOI 10.1016/j.cej.2021.133031.

TITLE	Continuous gas-phase photocatalytic CO₂ reduction using porous Metal-Organic Aerogels		
AUTHOR	Mario Alonso Muñoz		
DIRECTORS	Jonathan Albo Sánchez / Iván Merino García		
DEGREE	<i>Grado en Ingeniería Química</i>	DATE	14/07/2023

KEYWORDS

CO₂ conversion; Photocatalysis; Optofluidic Microreactor; Visible light; Gas phase.

SCOPE

Climate change represents one of the most worrying environmental problems of the 21st century, where it is necessary, among other things, to develop more efficient CO₂ utilization systems. CO₂ photo-reduction processes have the potential to make use of this gas for its further transformation into high value-added products (e.g., hydrocarbons and alcohols) using a photocatalyst and light as the only energy source (Merino-García et al. 2022), thereby simulating the natural photosynthesis process performed by plants to achieve continuous sunlight-driven CO₂ conversion. However, there are several limitations associated mainly with current photoreactors (low mass transfer, limited light harvesting, suspended materials, mode of operation, etc.) and photoactive materials (visible light absorption, stability, selectivity, charge recombination and separation, etc.) that need to be overcome to bring this technology closer to real applications (Kumar et al. 2022).

Therefore, the objective of this work is to demonstrate the potential of the continuous CO₂ photoreduction in a micro-optofluidic reactor using innovative metal-organic materials, with emphasis on automated surface preparation techniques, reactor configuration, and mode of operation (gas vs. liquid phase). The photocatalytic reaction is evaluated in terms of production rate (*r*), apparent quantum yield (AQY) and selectivity.

RESULTS

The effect of the fabrication method of photoactive surfaces is firstly evaluated, comparing the fabrication by manual airbrushing with an automatic preparation method using commercial TiO₂ nanoparticles (P25) under UV light. The selectivity of the reaction is favored with the surfaces generated by the automatic technique, since it is possible to produce C₂H₅OH compared to the manual method (only CH₃OH is observed), which can be associated to a better homogeneous distribution of the material on the carbonaceous support. Subsequently, it is demonstrated that the use of a porous Metal-Organic Aerogel (MOA) based on titanium (IV) allows to improve the results achieved with P25, due to a better light absorption and CO₂ diffusion due to its porous structure, thus facilitating the accessibility of CO₂ towards photocatalytic active sites.

The mode of operation (liquid phase vs. gas phase) for the MOA is also evaluated under visible light (real application). In liquid phase, higher C₂H₅OH productions are observed at high light intensities (100 mW/cm²), although the highest AQY value is obtained with an intensity of 5 mW/cm², which highlights the need to establish a compromise between productivity and AQY. With respect to direct gas-phase operation, the generation of two CO₂ reduction products, such as CO and CH₄, is observed. At low light intensities, CO is particularly generated, while its

production decreases under sunlight irradiation. However, CH₄ shows a similar rate of formation for the different intensities. It is important to note here that the selectivity of the reaction towards CH₄ increases considerably when working with sunlight (40% higher than in the case of the visible light intensity of 100 mW/cm² and 70% higher compared to the lowest light intensity (5 mW/cm²), thus demonstrating the potential of the developed light-driven system.

Finally, the comparison of this work with the literature shows a significant improvement in the formation rates obtained for both CH₃OH and C₂H₅OH, although different factors such as surface fabrication procedure, reactor type, light type and intensity, and operating conditions may affect the results and make it difficult to establish a more comprehensive comparison. In this sense, it is important to highlight that this work is one of the first that evaluates the direct gas phase operation in a continuous mode for CO₂ photoreduction, which denotes the relevance and innovation of this work.

CONCLUSIONS

In this work, improved production rates of alcohols and AQY have been reached thanks to the automation of the photoactive surface fabrication process compared to a manual airbrushing technique. Moreover, the synthesized aerogel leads to an enhanced process performance under both UV and visible light than the commercial material P25. It is also observed that, for MOAs, high light intensities in the visible spectrum favor the generation of more reduced products from CO₂, regardless of the operation mode (liquid and gas). In this line, the direct operation in gas phase vs. liquid phase presents several advantages such as the possibility of obtaining higher yields due to a higher flow of CO₂ feed. In addition, the subsequent separation of products obtained is favored in the gas phase with respect to the requirements necessary for this separation in the liquid phase.

Comparing the results obtained with the literature, a great improvement in terms of formation rate and AQY of alcohols in the liquid phase is observed. This is due to the optimization of the process variables (surface manufacturing method, type and intensity of light, optofluidic microreactor, etc.) and the continuous operation, in contrast to the batch photoreactors used in other studies. Direct gas-phase CO₂ photoreduction is not widely considered in literature, thus highlighting the innovation of this study. In short, this work has demonstrated the importance of developing automated techniques for the fabrication of photoactive surfaces to optimize the photoreduction of CO₂ into high value-added products. Likewise, the type of reactor, its configuration and mode of operation, as well as the type of light and intensity also play a fundamental role. In any case, future work is required to optimize the operating conditions and to develop new materials and photoreactors to bring this technology closer to real applications, thus considering CO₂ as a useful resource to produce value-added chemicals from water and sunlight.

REFERENCES

- MERINO-GARCIA, Iván et al., 2022. Efficient photoelectrochemical conversion of CO₂ to ethylene and methanol using a Cu cathode and TiO₂ nanoparticles synthesized in supercritical medium as photoanode. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. Vol. 10, número 3. DOI 10.1016/J.JECE.2022.107441.
- KUMAR, Abhinandan et al., 2022a. *Artificial leaf for light-driven CO₂ reduction: Basic concepts, advanced structures and selective solar-to-chemical products*. Elsevier B.V. Chemical Engineering Journal 430. DOI 10.1016/j.cej.2021.133031.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 Evolución de la temperatura media global 1880-2013 (Fuente: NASA)	1
Figura 2 Concentración de CO ₂ en la atmósfera en las últimas décadas medido en el Observatorio NOAA`S Mauna Loa (Hawái).	2
Figura 3 Concentración de CO ₂ en la atmósfera en los últimos años medido en el Observatorio NOAA`S Mauna Loa (Hawái).	2
Figura 4 Mecanismos de confinamiento, tanto físicos como químicos, considerados en un almacenamiento geológico de CO ₂ , frente al grado de actuación en el tiempo.....	4
Figura 5 Esquema de la reacción de fotocatalisis para el TiO ₂ (Ola, Maroto-Valer 2015)	7
Figura 6 Aerógrafo pulverizador.....	15
Figura 7 ND-SP Mini Ultrasonic Spray Coater Nadetech Innovations®	15
Figura 8. Representación esquemática del sistema experimental: a) Fase líquida y, b) Fase gas	16
Figura 9 Reactor micro-optofluídico.	17
Figura 10 Instalación experimental de APRIA Systems.....	18
Figura 11 Microbomba Miniplus 3 (Gilson).	18
Figura 12 Simulador solar.	18
Figura 13 Reactor micro-optofluídico montado y en operación.	19
Figura 14 Cromatógrafo de gases GCMSQP210 Ultra Shimadzu.	20
Figura 15 Microcromatógrafo de gas en línea Micro GC Inficon.	20
Figura 16 Resultados fotoreducción CO ₂ empleando P25 en función del método de fabricación del electrodo.	21
Figura 17 Resultados fotoreducción CO ₂ en función del tipo de material utilizado bajo luz UV.....	22
Figura 18 Resultados fotoreducción CO ₂ en función del la fuente de luz para el MOA. 23	
Figura 19 Resultados fotoreducción CO ₂ empleando B50A50 en fase líquida en función de la fuente de luz utilizada.....	24
Figura 20 Velocidad de formación y selectividad del CO y CH ₄ para diferentes fuentes de luz.....	25

LISTA DE TABLAS

Tabla 1 Potenciales de equilibrio y energía libre de Gibbs para las reacciones de reducción de CO ₂ por vía electroquímica.	6
Tabla 2 Comparación de los resultados obtenidos en fase líquida con la literatura.	27

TABLA DE CONTENIDO

LISTA DE FIGURAS.....	5
LISTA DE TABLAS.....	6
1.INTRODUCCIÓN.....	1
1.1. CO ₂ y cambio climático.	1
1.2 Captura, almacenamiento y utilización de CO ₂	3
1.3 Fotoreducción catalítica de CO ₂	6
1.4 Microreactor optofluídico.....	9
1.5 Materiales fotoactivos.	10
1.6. Métodos de fabricación de superficies fotoactivas.	12
2. Objetivos	13
3.METODOLOGÍA.	14
3.1. Síntesis del Aerogel Metal-Orgánico.	14
3.2. Preparación de superficies fotoactivas.	14
3.3. Descripción general del sistema experimental.	15
3.4. Reactor micro-optofluídico.....	16
3.6. Condiciones de operación.....	18
3.7. Análisis de productos.	19
4.RESULTADOS.....	21
4.1. Evaluación del método de fabricación de superficies fotoactivas.	21
4.2. Evaluación del sistema en fase líquida.....	22
4.3. Evaluación del sistema en fase gas.	25
4.4. Comparación con la literatura.	27
5. CONCLUSIONES.	29
6.BIBLIOGRAFÍA.	32

7.ANEXOS.	36
7.1. Recta de calibrado del LED UV en función de la distancia.....	36
7.2. Recta de calibrado del LED Visible en función de la distancia.....	36
7.3. Recta de calibrado de la Microbomba Peristáltica Miniplus 3 Gilson.....	37

1.INTRODUCCIÓN

1.1. CO₂ y cambio climático.

El calentamiento global registrado a lo largo del último siglo se relaciona con una serie de cambios registrados en diferentes factores climáticos. En el siglo XX se ha dado una disminución de la superficie terrestre cubierta por nieve o hielo, una reducción en el tiempo en el que algunos ríos y lagos permanecen congelados, un aumento del nivel del mar, cambios en los patrones de precipitación, vientos y nubosidad, así como un aumento de frecuencia e intensidad de eventos climáticos extremos (González et al. 2003). En la figura 1 se puede observar el incremento de temperatura a lo largo de los últimos siglos (Data.GISS: GISS Surface Temperature Analysis (v4): Analysis Graphs and Plots 2023):

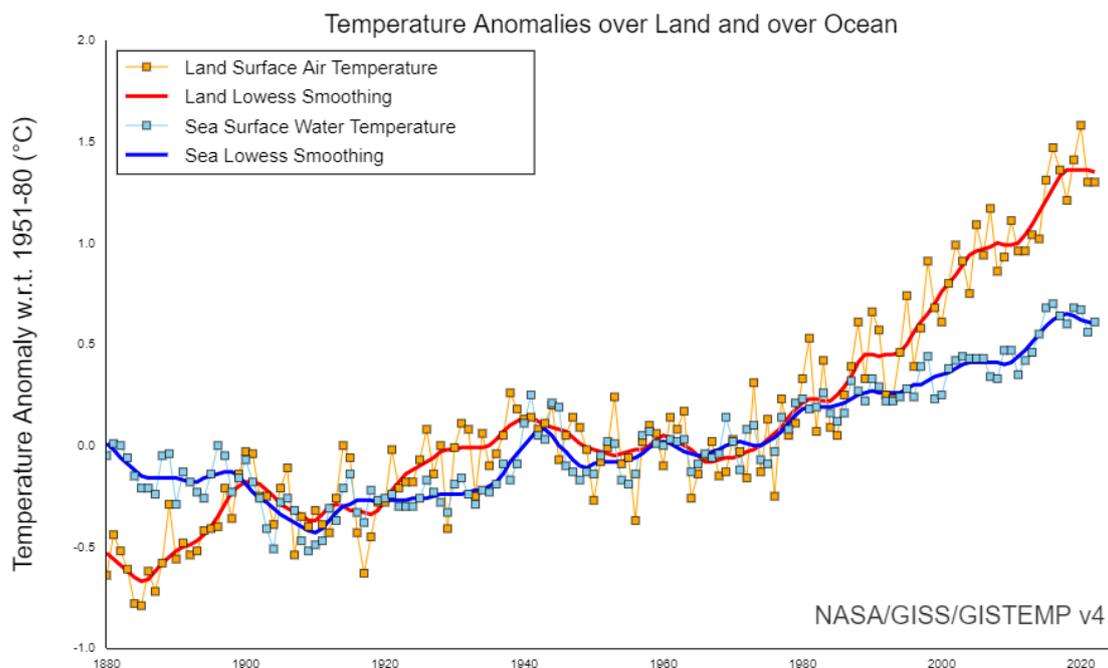


Figura 1 Evolución de la temperatura media global 1880-2013 (Fuente: NASA)

Se puede apreciar una tendencia exponencial en el aumento de la temperatura terrestre, apreciándose un aumento significativo de hasta un 1.5 °C en comparación con el año 1880.

El incremento de la demanda energética estas últimas décadas también ha derivado en un aumento en las actividades antropogénicas, produciendo a su vez un incremento de

La quema de combustibles fósiles, por lo que ha aumentado el CO₂ emitido, provocando que la concentración de este gas en la atmosfera se incremente de 340 ppm en 1980 (Medición inicial del observatorio NOAA's Mauna Loa) a la concentración medida en abril de 2023 (421 ppm), tal y como se muestra en las siguientes figuras (figura 2 y 3). Esto ha dado lugar a consecuencias muy negativas como el aumento del nivel del mar, sequías y una variación más pronunciada en los caudales de los ríos, así como el aumento global de la temperatura.(Gao et al. 2019)

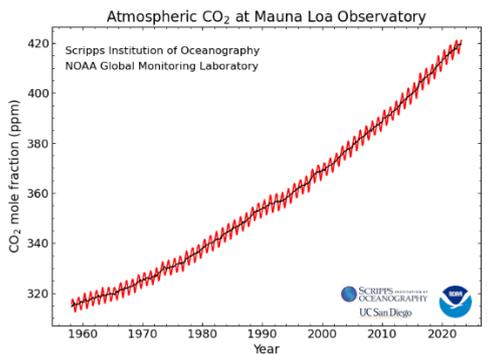


Figura 2 Concentración de CO₂ en la atmósfera en las últimas décadas medido en el Observatorio NOAA'S Mauna Loa (Hawái).

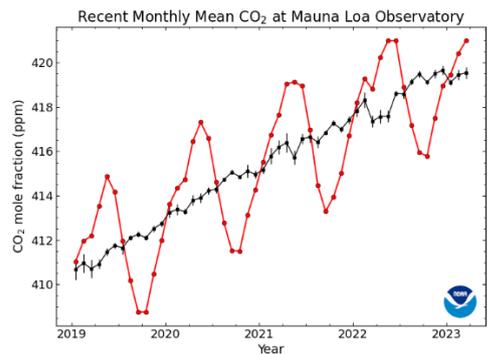


Figura 3 Concentración de CO₂ en la atmósfera en los últimos años medido en el Observatorio NOAA'S Mauna Loa (Hawái).

La tendencia ascendente antes mencionada está ligada principalmente a la quema de combustibles fósiles y al aumento de la actividad industrial en el último siglo. El dato más reciente registrado por el observatorio muestra una concentración de CO₂ de 422,54 ppm, siendo la media del año anterior 420,29 ppm, lo que significa un aumento del 0,53%. Este incremento, aunque parece leve en primera instancia, resulta elevado teniendo en cuenta que la tendencia sigue siendo al alza.

Para paliar este efecto negativo, diversos acuerdos nacionales e internacionales se han establecido a lo largo de estos últimos años con el objetivo principal de reducir las emisiones de CO₂. El acuerdo internacional más importante en términos de reducción de emisiones es el Acuerdo de París (2015) cuyo objetivo es evitar un aumento de la temperatura global de 2°C. Otros acuerdos vigentes para la lucha del cambio climático son el pacto verde europeo, cuyo objetivo es alcanzar la neutralidad climática gracias a una transición ecológica hasta 2050 (Pacto Verde Europeo - Consilium) y el acuerdo de

Glasgow de las Naciones Unidas donde se realiza una complección de los objetivos propuestos en el acuerdo de Paris.(Acción por el clima – ONU, 2021)

Para alcanzar estos objetivos, es necesario reemplazar gradualmente los combustibles fósiles por energías renovables con emisiones cero de CO₂, aunque se espera que los combustibles fósiles sigan siendo la principal fuente de energía durante muchos años, especialmente para la producción de electricidad y como combustible para vehículos. Por lo tanto, se deben considerar otras soluciones, como las tecnologías de captura, almacenamiento y utilización de carbono (CCSU, por sus siglas en inglés), que permitirían una reducción significativa de las emisiones de centrales térmicas o industrias químicas como las de producción de amoníaco, hidrógeno y cemento, así como promover tecnologías de captura y utilización de CO₂ (CCU, por sus siglas en inglés) para un reciclado sostenible de CO₂, consiguiendo así la transición hacia una economía con un enfoque circular baja en carbono. (Martin et al. 2018)

1.2 Captura, almacenamiento y utilización de CO₂.

Las centrales eléctricas, las refinerías de petróleo, el endulzamiento de biogás, así como la producción de amoníaco, óxido de etileno, cemento y hierro y acero son las principales fuentes industriales de CO₂. Por ejemplo, más del 40% de las emisiones mundiales de CO₂ son causadas por la generación de electricidad en centrales térmicas que utilizan combustibles fósiles. Por lo tanto, estas fuentes son los principales candidatos para una posible aplicación de CCS o CCU.(Markewitz et al. 2012)

En cuanto a la captura de CO₂, esta se basa en capturar el CO₂ atmosférico para posteriormente almacenarlo o darle un uso en lugar de ser considerado como un residuo a tratar. Sin embargo, esta estrategia puede conllevar diversos problemas en términos de percepción social. Una tecnología universal no sería factible debido a la diversidad de los procesos industriales que generan emisiones de CO₂. Por esa razón, existe una amplia variedad de sistemas de captura de CO₂ para garantizar la compatibilidad con la industria específica. Sin embargo, el nivel de madurez de los diferentes sistemas de captura varía según el tipo de industria, siendo la química una de las más avanzadas en este ámbito. Las diferentes alternativas de captura de CO₂ se pueden clasificar como postcombustión, precombustión y combustión de oxi-combustible. La postcombustión para la captura de CO₂ aúna todas aquellas tecnologías que tratan directamente los gases de combustión

con el objeto de separar el CO₂ del resto de los componentes de dicha corriente. Este grupo de tecnologías abarcan desde procesos de absorción y adsorción, hasta membranas y criogenia. (Martín et al. 2011) La captura precombustión consta de dos etapas fundamentales: la primera consiste en la gasificación o reformado del combustible para generar gas de síntesis, que se alimenta a un reactor catalítico que convierte el CO en CO₂, generando hidrógeno. La segunda etapa, de captura propiamente dicha, implica la separación del CO₂ (15-60%) de una corriente gaseosa. (Martín et al. 2011) Por último, en la oxidación la idea principal es quemar el combustible con oxígeno mayormente puro para así obtener agua y CO₂ como productos de combustión. (Manso et al. 2013)

Con respecto al almacenamiento posterior del CO₂ capturado, la tecnología más conocida es el almacenamiento geológico, entre las que destacan el uso de yacimientos de hidrocarburos agotados, formaciones geológicamente profundas con un alto contenido en sales disueltas y capas de carbón económicamente no explotables. Estas formaciones presentan además un conjunto de mecanismos de confinamiento o trampas que permiten retener de forma efectiva el CO₂, incrementando la seguridad de emplazamiento en el tiempo (figura 4):

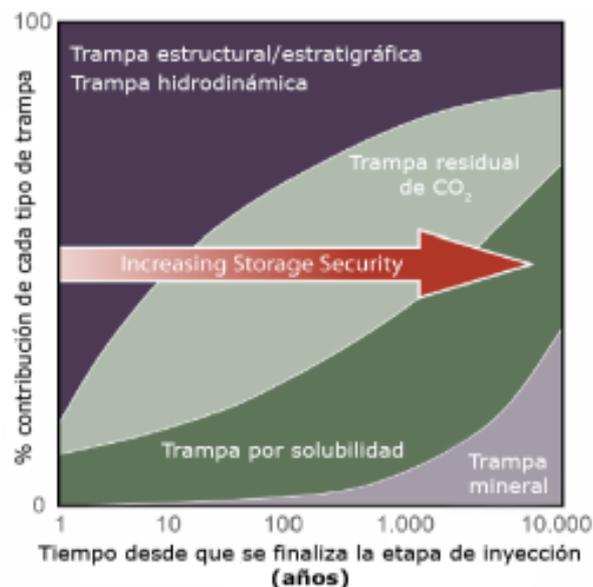


Figura 4 Mecanismos de confinamiento, tanto físicos como químicos, considerados en un almacenamiento geológico de CO₂, frente al grado de actuación en el tiempo.

Varios son los mecanismos de confinamiento de este gas, que pueden tanto actuar de forma inmediata como requerir un mayor tiempo para que actúen. (Cámara et al. 2020) Aunque las tecnologías CSS podrían reducir el impacto ambiental de manera significativa, el coste económico de un proyecto de este tipo puede aumentar enormemente debido a diversos factores como pueden ser un sistema de energía que aprovisione a la instalación o la construcción de algún otro elemento necesario.

En cuanto a los usos del CO₂, este es ampliamente empleado en la industria tanto de forma directa como indirecta. Por ejemplo, en la industria alimenticia y bebidas, este gas se usa en la carbonatación de estas, conservante, gas de envasado y como disolvente para la extracción de sabores. A su vez, en la industria farmacéutica este gas también tiene gran relevancia, donde se puede emplear como estimulante respiratorio o como producto intermedio en la síntesis de fármacos. (Rafael, Ruiz, Villamil 2022). Sin embargo, estos mercados no son lo suficientemente grandes para abordar la gran cantidad de CO₂ emitido a la atmósfera año tras año.

Así, la conversión de CO₂ en productos de valor añadido mediante reacciones químicas parece ser la solución más prometedora y atractiva, ya que junto con la reducción de los niveles de CO₂ atmosféricos, esta estrategia permite reciclar eficientemente el CO₂, estableciendo, por tanto, un equilibrio de cero emisiones de carbono. (Ramírez-Valencia et al. 2021), generando, a su vez, productos químicos de alto valor añadido. Sin embargo, la gran desventaja que presenta la reducción de CO₂ es que la molécula de CO₂ es una de las más estables del planeta y su activación y posterior reducción es muy compleja ya que requiere una gran cantidad de energía de activación (Deng et al. 2019), lo que implica que las eficiencias energéticas de las celdas electroquímicas para la reducción de CO₂ a combustibles líquidos siguen siendo relativamente bajas. (Banda et al. 2018). En cualquier caso, este es un proceso flexible y fácilmente controlable, con condiciones de operación suaves y seguras (temperatura y presión ambiente) con un bajo coste, pudiendo obtener así diferentes productos en función principalmente del número de electrones intercambiados en la reacción (Tabla 1). Teniendo en cuenta estas ventajas, se han venido realizando muchos esfuerzos en el desarrollo y mejora de esta tecnología en los últimos años. (Ramírez-Valencia et al. 2021)

Tabla 1 Potenciales de equilibrio y energía libre de Gibbs para las reacciones de reducción de CO₂ por vía electroquímica.

Reacciones de reducción	ΔG (KJ/mol)	Potencial estándar (E°) (Voltios vs NHE)
$2\text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	+91.8	-0.475
$\text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{HCOOH}(\text{aq})$	+38.4	-0.199
$\text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}$	+19.9	-0.103
$\text{CO}_2(\text{g}) + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow \text{HCHO}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}$	+27.5	-0.071
$\text{CO}_2(\text{g}) + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}$	-17.3	+0.030
$\text{CO}_2(\text{g}) + 8\text{H}^+ + 8\text{e}^- \rightarrow \text{CH}_4(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}$	-130.8	+0.169

1.3 Fotoreducción catalítica de CO₂.

Debido a la dificultad de asumir el aporte eléctrico externo necesario para llevar a cabo la conversión de CO₂ en los sistemas electroquímicos, la comunidad científica ha estado explorando la vía de la fotosíntesis artificial, que se basa en la generación de combustibles y productos químicos a partir de CO₂ y agua mediante el uso de luz solar, simulando así la fotosíntesis natural de las plantas. Esto permitiría satisfacer una gran demanda energética sin aporte de energía externa utilizando energías renovables imitando la fotosíntesis de las plantas (fotosíntesis artificial). Esto también posibilitaría paliar las necesidades energéticas de los procesos que usan la electricidad como fuente de energía (sistemas electroquímicos convencionales).

La reducción fotocatalítica de CO₂ ofrece la posibilidad de utilizar el CO₂ capturado para sintetizar productos químicos y combustibles con la ayuda de catalizadores semiconductores sensibles a la luz. Además de la energía solar, se pueden utilizar otras fuentes de luz fácilmente accesibles como pueden ser luces LED de bajo consumo para simular el tipo de luz más conveniente (UV, solar, etc.).(Kumar et al. 2022).

Dado que el CO₂ es un compuesto químicamente estable debido a sus enlaces carbono-oxígeno (entalpía de enlace de C=O en CO₂ es de +805 kJ/mol), su conversión en combustibles a base de carbono requiere una entrada de energía sustancial para la ruptura del enlace. Fuentes renovables de carbono como la energía solar proporcionan

un suministro de energía continuo y fácilmente disponible para impulsar este proceso de conversión. La figura 5 muestra el proceso que ocurre cuando un material fotoactivo se expone a la radiación de luz.

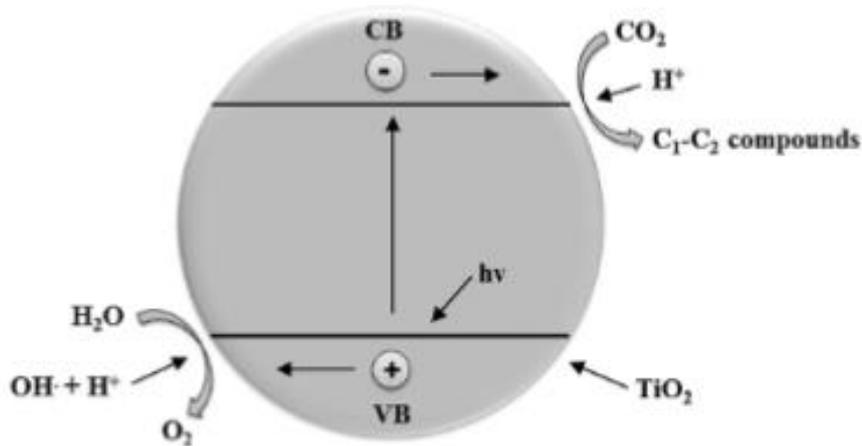
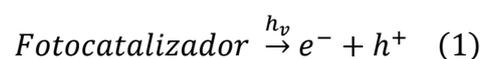


Figura 5 Esquema de la reacción de fotocatalisis para el TiO₂ (Ola, Maroto-Valer 2015)

El bandgap es la región de energía que se extiende desde el fondo de la banda de conducción vacía (BC) hasta la parte superior de la banda de valencia ocupada (BV). Cuando la luz incide sobre el material (fotones incidentes), se genera un electrón y un hueco, donde el electrón excitado por la energía de la luz migra desde la banda de valencia totalmente ocupada del semiconductor ubicada en un nivel de energía (E_v) a una banda de conducción vacía de energía más alta (E_c), creándose pares electrón-hueco si la energía de la luz absorbida ($h\nu$) es mayor o igual que la brecha de banda (E_g) del semiconductor.

La ecuación 1 presenta la formación de pares electrón-hueco donde e^- , $h\nu$ y h^+ representan el electrón de la banda de conducción, la energía del fotón y el hueco en la banda de valencia, respectivamente.



La ecuación 2 muestra la energía de la brecha de banda (E_g), que es igual a la diferencia entre la energía de la banda de conducción (E_c) y la banda de valencia (E_v).

$$E_g = E_c - E_v \quad (2)$$

El potencial de reducción de los electrones generados por la luz es el nivel de energía en la parte inferior de la banda de conducción, mientras que el nivel de energía en la parte superior de la banda de valencia determina la capacidad oxidante de los huecos generados por la luz, lo que determina la capacidad de los semiconductores para sufrir oxidaciones y reducciones. Los niveles de potencial redox de las especies adsorbidas y la energía de la brecha de banda determinan la probabilidad y velocidad de los procesos de transferencia de carga. (Ola, Maroto-Valer 2015). Por tanto, resulta fundamental evitar la recombinación de cargas para conseguir un máximo aprovechamiento de la energía que proviene de la luz.

En fotocatalisis, existen diferentes estudios que demuestran que el CO₂ se puede convertir en ácido fórmico (HCOOH), formaldehído (CH₂O), metanol (CH₃OH) y metano (CH₄), entre otros, aunque nuevos desarrollos permiten obtener productos más reducidos como el etanol (C₂H₅OH) o el etano (C₂H₆). (Kumar et al. 2022).

La selectividad de la reacción puede ser controlada gracias al material fotocatalítico. Además, teniendo en cuenta el mecanismo de reacción, es posible aumentar la conversión de CO₂ minimizando las barreras tanto termodinámicas como cinéticas. Usando soluciones *buffer* de bicarbonato potásico (KHCO₃), por ejemplo, es posible llevar a cabo un mejor control de estas reacciones a pH neutro (Armand Products et al. 2018).

Aunque esta tecnología novedosa presenta diferentes ventajas frente a otras, también tiene inconvenientes que deben abordarse. En primer lugar, muchos de los materiales fotoactivos utilizados presentan baja estabilidad y eficiencia, y no son capaces de absorber una gran cantidad de todos los fotones que inciden. A su vez, muchos no favorecen la separación de cargas, haciendo así que los electrones y los huecos se recombinen, perdiendo energía. Por otra parte, no solo hay que hacer hincapié en el desarrollo de materiales innovadores más estables, sino que también es necesario centrarse en los fotoreactores utilizados, ya que muchos de ellos presentan limitaciones de transferencia de materia y de aprovechamiento de la luz incidente, lo que limita la aplicación de esta tecnología a escala superior. (Yanagi et al. 2023)

Para paliar estas limitaciones, estudios recientes plantean trabajar en fase gas en lugar de la habitual fase líquida, incluso en con una combinación entre estas, pudiéndose obtener resultados más beneficiosos (Olivo et al. 2017a) en términos de separación de productos de reducción, así como poder facilitar la mezcla de los reactivos, lo que permite un mayor control en la relación $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$, llevando a cabo la reacción en exceso de CO_2 y mejorando, por tanto, la adsorción de este gas en la superficie fotoactiva. (Olivo et al. 2017b). Otra de las alternativas se basa en el desarrollo de reactores micro-optofluídicos, los cuales presentan una mayor relación área-volumen con respecto a los fotoreactores convencionales.

1.4 Microreactor optofluídico.

Como se ha mencionado anteriormente, para el desarrollo adecuado de la tecnología de reducción fotocatalítica de CO_2 , no solo se requieren fotocatalizadores activos y estables, sino también diseños de fotoreactores eficientes que permitan aprovechar de manera efectiva la irradiación lumínica requerida en el proceso y permitan una exposición óptima de los sitios catalíticamente activos a la luz. (Albo et al. 2021)

Por tanto, la idea es optimizar la recolección de luz, la reducción de pérdida de fotones, la mejora en la separación de productos y la disminución de recombinación de cargas, así como en el área superficial reactiva del fotocatalizador. Existen dos categorías de sistemas de reactor: de lecho fluidizado y de lecho fijo. El reactor de lecho fluidizado se basa en la suspensión del material fotoactivo en un medio de reacción. La reacción comienza llenando el reactor sellado con CO_2 , el cual se irradia desde la parte superior. La muestra se toma periódicamente con una jeringa hermética o sistema de muestreo automático en línea. (Albo et al. 2021) Hay diversos inconvenientes asociados con este tipo de reactores como puede ser los bajos ratios de área-volumen (que pueden ser corregidos modificando la configuración del reactor), accesibilidad de la luz o la necesidad de la separación del catalizador del medio de reacción. Todas estas desventajas pueden suponer un aumento de los costes generales del proceso. Entre otras mejoras, se puede mejorar la eficiencia de recolección de luz cambiando la posición de la lámpara, colocándola dentro del reactor para minimizar la pérdida de luz por reflexión. (Li et al. 2014). El inconveniente de la separación del catalizador del medio de reacción puede evitarse mediante el empleo 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. Sin embargo, este reactor cuenta con una lenta transferencia de materia.(Wang et al. 2014)

Para paliar estas limitaciones, recientemente ha surgido un nuevo campo interdisciplinario conocido como optofluídica, que representa la sinergia entre la microfluídica y la óptica. Esta combinación proporciona las ventajas de un control de flujo preciso, una alta relación área-superficie/volumen y una mayor transferencia de masa. Además, se asegura una alta homogeneidad de iluminación y una mejor accesibilidad de la luz a la superficie fotoactiva.(Cheng et al. 2016). Además, esta tecnología cuenta con la posibilidad de poder operar en modo continuo, pudiendo maximizar la producción de productos con el objetivo de acercar esta tecnología a una aplicación industrial real. Los fotoreactores comparten la misma característica que la optofluídica, en la que se incluyen los fluidos, la luz y su interacción. En este caso, la incorporación de la optofluídica en el diseño del fotoreactor puede reducir significativamente los requisitos de tiempo, volumen de muestra y equipo, pero principalmente la eficiencia y selectividad en la formación de productos puede ser ampliamente mejorada. Por lo tanto, la optofluídica se ha convertido en una plataforma ideal para los sistemas de reacciones fotocatalíticas. Además, recientemente se han empleado estos tipos de reactores para la fotoreducción de CO₂ con reactivos de fase gaseosa y se han logrado altos rendimientos. (Cheng et al. 2017). Debido a las ventajas discutidas, este tipo de microreactores se han adoptado no solamente para sistemas fotocatalíticos de conversión de CO₂, sino también para varios procesos alternativos como la división y purificación de agua y la celda de combustible fotocatalítica.(Cheng et al. 2017)

1.5 Materiales fotoactivos.

Una de las principales propiedades que distingue a los materiales fotoactivos es su elevada superficie geométrica, lo que permite una mayor exposición a la luz, y, por tanto, una mayor eficiencia en la conversión de energía. De esta forma, se pueden utilizar materiales fotoactivos de pequeñas dimensiones para producir grandes cantidades de producto. Otra propiedad importante es la capacidad para difundir gases, como el CO₂, a través de estructuras porosas. La propia adsorción de este gas en el material también

es fundamental para que el proceso de transformación de este gas sea efectivo en la superficie del material semiconductor. Uno de los objetivos principales es determinar el producto objetivo, para así poder definir las propiedades necesarias para poder conseguir que la selectividad se decante hacia el producto de interés. (Ola, Maroto-Valer 2015)

El dióxido de titanio (TiO_2), especialmente en sus formas anatasa y rutilo, ha sido el semiconductor más utilizado para la producción de combustibles solares hasta la fecha, y particularmente para la formación de CH_3OH (Ola, Maroto-Valer 2015). Esto se debe a que el TiO_2 es un semiconductor no tóxico y barato, compuesto de elementos abundantes y resistente a la fotocorrosión, con un bandgap de ~ 3 eV. Debido a esto, este material es mayormente activo bajo luz ultravioleta. Por esta razón, se buscan alternativas que permitan mejorar la absorción de luz en frecuencias de onda visible (espectro mayoritario en la luz solar), diseñando y desarrollando nuevos materiales y estructuras. (Ola, Maroto-Valer 2015) El TiO_2 presenta también una pobre separación de pares electrón-hueco. Entre las diferentes estrategias para superar esta limitación, el dopaje del TiO_2 con un catalizador metálico puede ser una forma efectiva y directa de promover la separación de cargas, la activación del CO_2 y la formación selectiva de productos de reacción, inhibiendo la reacción de recombinación inversa.

Como alternativa innovadora, los Aerogeles Metal-Orgánicos (MOAs) han surgido recientemente para paliar las limitaciones de los fotocatalizadores convencionales, ya que los MOAs permiten combinar porosidad con propiedades electrónicas, químicas y ópticas específicas (Angulo-Ibáñez et al. 2022). Estos MOAs se caracterizan por tener una microestructura macroporosa que puede proporcionar una difusión mejorada de los reactivos y productos que la porosidad intrínseca asociada con los materiales tipo MOF, cuyos canales más estrechos implican un transporte de materia más lento. Esta característica parece desempeñar un papel clave al proporcionar un rendimiento superior para los MOAs en la conversión fotocatalítica de CO_2 que supera con creces el rendimiento de los MOFs. En este contexto, los MOAs de titanio (IV) recientemente han mostrado que permiten mejorar la producción de metanol bajo luz visible a partir de la fotoreducción de CO_2 en comparación con el uso de materiales inorgánicos y compuestos de última generación (Angulo-Ibáñez et al. 2022). Sin embargo, es necesario

llevar a cabo trabajo adicional para evaluar el rendimiento de la reacción bajo luz solar y encontrar mezclas sinérgicas o estrategias de dopaje que puedan impulsar aún más las productividades para acercarse al rendimiento de las tecnologías electroquímicas, sin energía adicional aparte de la irradiación solar.

1.6. Métodos de fabricación de superficies fotoactivas.

A pesar de los avances anteriores, el nivel actual de madurez tecnológica (conocido como TRL, por sus siglas en inglés) de sistemas de fotoreducción de CO_2 aún está lejos de aplicaciones prácticas. Para lograr una aplicación más cercana a la realidad, se debe enfocar la investigación no solo en materiales y reactores eficientes, sino también en el desarrollo de protocolos optimizados para la fabricación de superficies fotoactivas. En primer lugar, la reproducibilidad es esencial para garantizar que los resultados obtenidos sean confiables y puedan ser replicados por otros investigadores en diferentes condiciones experimentales. Si las superficies fotoactivas no se pueden reproducir de manera consistente, los resultados de la investigación pueden ser difíciles de interpretar y validar en ambientes de trabajo reales. En segundo lugar, la estabilidad de las superficies fotoactivas es importante porque garantiza la durabilidad y la capacidad de funcionamiento de estos a lo largo del tiempo. Los electrodos inestables pueden sufrir cambios en su estructura y variar su composición química durante el proceso, lo que puede afectar negativamente su desempeño y su capacidad de producir resultados consistentes a tiempos largos.

Por último, la preparación de superficies estables y reproducibles también es importante porque permite que los investigadores exploren diferentes parámetros de procesamiento y ajusten el proceso de fabricación para optimizar la eficiencia de conversión de CO_2 . Con el fin de lograr una reducción efectiva de CO_2 , es necesario encontrar las condiciones adecuadas de fabricación que permitan maximizar la actividad fotocatalítica de la superficie. Esto solo puede lograrse mediante la preparación de fotoelectrodos estables y reproducibles que permitan el control y la optimización de los parámetros de fabricación. (Abarca et al. 2023)

2. Objetivos

El objetivo principal de este trabajo es el desarrollo y puesta a punto de un sistema de fotoreducción de CO₂ que permita operar en fase gas y modo continuo, incluyendo el efecto del modo de operación (fase gas vs. líquida) y optimizando el método de fabricación de superficies fotoactivas. También se evalúa la influencia del material fotocatalítico y el efecto del tipo de luz e intensidad. Para la consecución de este objetivo general, se desarrollan las siguientes tareas secundarias:

- Puesta a punto del reactor micro-optofluídico para el trabajo en fase líquida en continuo, así como las adaptaciones necesarias para operar en fase gas.
- Estudio del efecto del método de preparación de superficies mediante pulverizado manual y mediante una técnica de deposición automática.
- Testado de materiales Metal-Orgánicos Porosos para una posible mejora en el proceso de fotoreducción de CO₂ a alcoholes.
- Efecto del tipo de luz e intensidad en la superficie fotoactiva: luz ultravioleta, luz visible (5 mW/cm² y 100 mW/cm²) y luz solar simulada (1 sol = 100 mW/cm²).

Finalmente, se realiza una comparación de los resultados obtenidos en este trabajo con la literatura reciente reportada en sistemas de fotoreducción de CO₂.

3.METODOLOGÍA.

3.1. Síntesis del Aerogel Metal-Orgánico.

En este trabajo se ha experimentado con un Aerogel Metal-Orgánico ampliamente caracterizado sintetizado por la Universidad del País Vasco conformado por 1,19 mmol de H₂BDC y de H₂NH₂BDC (compuesto B y A respectivamente) y disuelto en una mezcla de metanol y DMF bajo agitación. La relación de ratios entre B y A es 50/50, por lo que en este trabajo se hace referencia a este material como B50A50. La mezcla es introducida en un reactor de autoclave con revestimiento de Teflón y calentada en un horno a 423 K durante 16 horas. Posteriormente es enfriado, secado y filtrado obteniendo así un polvo amarillento que sirve como material fotoactivo. (Angulo-Ibáñez et al. 2022)

3.2. Preparación de superficies fotoactivas.

La preparación de superficies fotoactivas consta de dos etapas: i) preparación de tinta fotocatalítica, y ii) deposición sobre un soporte carbonoso (papel de carbono). La tinta se compone por el material fotocatalítico, un aglutinante (Nafion[®] Alfa Aesar) con una relación másica catalizador/Nafion puro 70/30, y como disolvente isopropanol (IPA) (97%) (Sigma Aldrich). (Angulo-Ibáñez et al. 2022) La tinta se introduce en un baño de ultrasonidos durante al menos 30 minutos obteniéndose así una dispersión homogénea que posteriormente se deposita sobre una superficie carbonosa TGP-H60 (Toray Inc) que actúa como soporte.

El efecto del método de fabricación se estudia mediante aerografía manual (Figura 6) o deposición automatizada gracias a un equipo de espray pirólisis (ND-SP Mini Ultrasonic Spray Coater Nadetech Innovations[®]) (Figura 7). Se fabrican superficies con un área geométrica de 1 cm² y una carga de catalizador de 2 mg/cm².



Figura 6 Aerógrafo pulverizador.



Figura 7 ND-SP Mini Ultrasonic Spray Coater Nadetech Innovations®.

Para el pulverizado manual, la disolución homogénea de tinta fotocatalítica se introduce en un aerógrafo y se va depositando en capas sobre el papel de carbono a 70 °C, permitiendo así que el IPA se vaya evaporando. En el pulverizado automático, el equipo mantiene todas las variables de operación constantes, como lo son la altura del pulverizador (35 mm), la temperatura de la placa calefactora (70 °C), la distancia de paso (1 mm) o el caudal de tinta empleado (20 ml/h), proporcionando, por tanto, un pulverizado uniforme en toda la superficie, lo que permite mejorar la reproducibilidad (Abarca et al. 2023). Una vez finalizado el proceso tanto las superficies fabricadas manualmente como automáticamente se introducen en bolsas herméticas y se almacenan a oscuras hasta su uso.

3.3. Descripción general del sistema experimental.

El proceso consiste en el paso de tanto líquido y gas en continuo a través de un circuito abierto, cuyo comienzo es la alimentación de CO₂ y cuyo final es el tubo de muestra (donde se recogen productos en fase líquida para posterior análisis) o un Micro GC (cromatógrafo de gases). El sistema experimental se compone de los siguientes elementos (figura 8):

- 1- Válvula reguladora de CO₂.
- 2- Recipiente para disolución 0.5 M de bicarbonato potásico (KHCO₃) saturada con CO₂.
- 3- Microbomba Miniplus 3 (Gilson).
- 4- Reactor micro-optofluídico.
- 5- Superficie fotoactiva.
- 6- Tubo de muestra
- 7- Micro GC: análisis fase gas
- 8- Borbotador con disolución 0.5 M de KHCO₃ saturada con CO₂.
- 9- GC-FID: análisis fase líquida

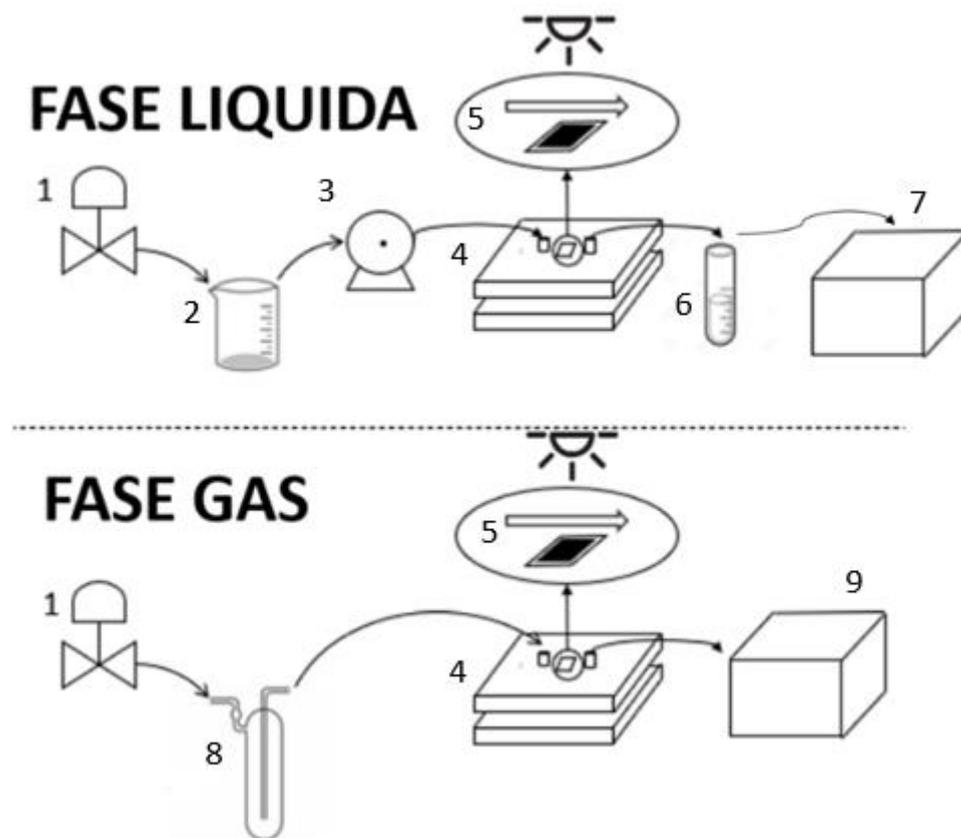


Figura 8. Representación esquemática del sistema experimental: a) Fase líquida y, b) Fase gas

3.4. Reactor micro-optofluídico.

El microreactor (1 cm² de área geométrica) consta de dos compartimentos rectangulares de polimetilmetacrilato (PMMA) que permiten la distribución uniforme de la luz sobre

la superficie fotoactiva. Como distribuidores de flujo se usan 3 juntas de politetrafluoroetileno (PTFE). La estructura completa se mantiene sujeta mediante dos placas de acero inoxidable. Todos estos elementos presentan un orificio central de 1 cm^2 que permite el paso de la luz para llevar a cabo los experimentos. Las dimensiones de la celda quedan definidas a continuación (Figura 9):

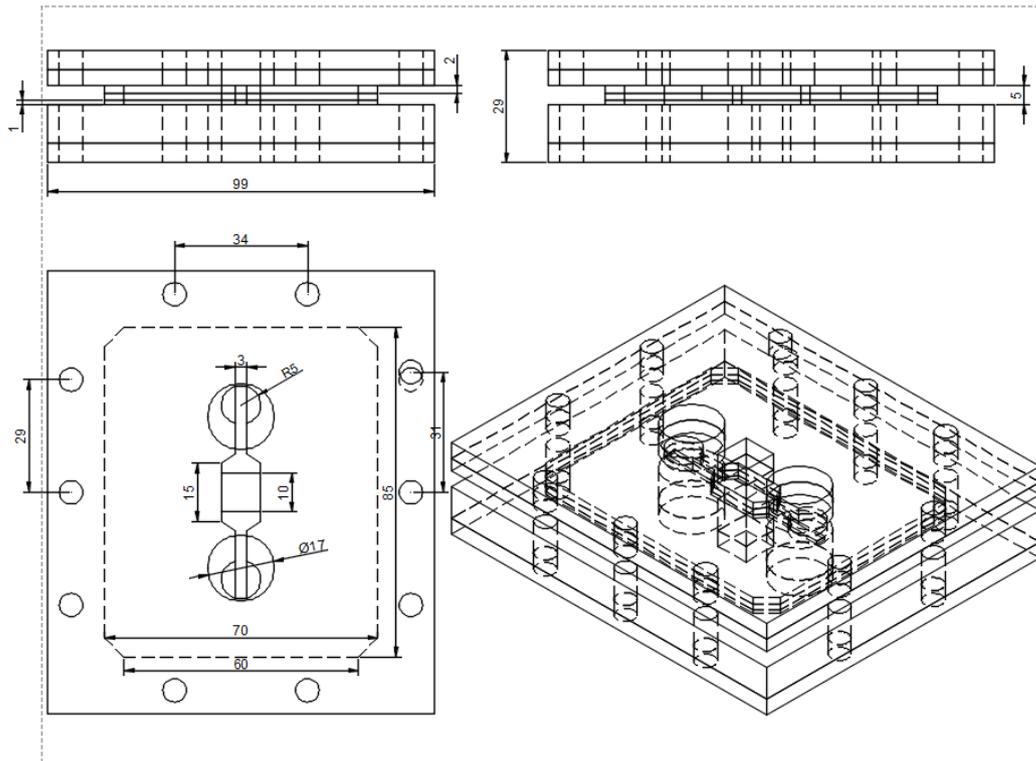


Figura 9 Reactor micro-optofluidico.

Las diferentes condiciones de operación se controlan gracias a la propia instalación del sistema de fotocatalisis (Figura 10), a la Microbomba Miniplus 3 (Gilson) (figura 11) y al simulador solar (Figura 12). La intensidad de la luz se controla mediante la distancia entre la fuente de luz y la superficie fotoactiva.



Figura 10 Instalación experimental de APRIA Systems.



Figura 11 Microbomba Minipuls 3 (Gilson).

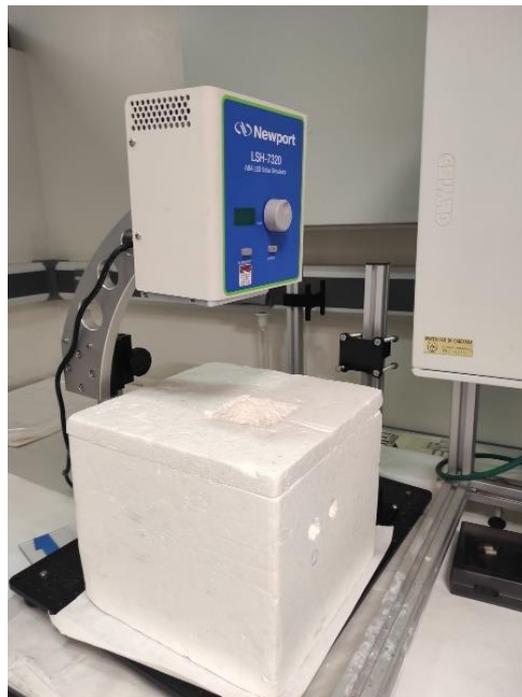


Figura 12 Simulador solar.

3.6. Condiciones de operación.

Para llevar a cabo las pruebas de fotoreducción de CO_2 en fase líquida, en primer lugar, se prepara una disolución 0,5 M de KHCO_3 saturada con CO_2 , la cual se impulsa al interior del reactor mediante la microbomba anteriormente descrita. Durante la operación en

fase gas, el CO_2 se introduce en la celda micro-optofluídica previo paso por un borboteador (0.5 M KHCO_3), lo cual permite alimentar el reactor con una corriente de CO_2 humidificada.

Para comenzar los experimentos, se conecta la luz LED sobre la parte superior de la celda (Figura 16) que ilumina directamente la ventana de 1 cm^2 . Se trabaja con diferentes fuentes de luz, tanto con un LED de luz ultravioleta (365 nm de longitud de onda de intensidad máxima) como con LED de luz visible (450 nm de longitud de onda de intensidad máxima)(Albo et al. 2021). El efecto de la intensidad de la luz se controla mediante la altura entre el LED y la superficie fotoactiva (Figuras A1 y A2).

En fase líquida se trabaja a $100 \mu\text{L}/\text{min}$ (Figura A3), generando así 5 ml de muestra por hora de experimento. La duración de los experimentos se establece en 3 horas (concentración de productos pseudo-estable), mientras que para la operación en fase gas se trabaja con un caudal de CO_2 de $150 \text{ mL}/\text{min}$, analizando la corriente de salida del reactor cada 5 minutos durante 30 minutos.

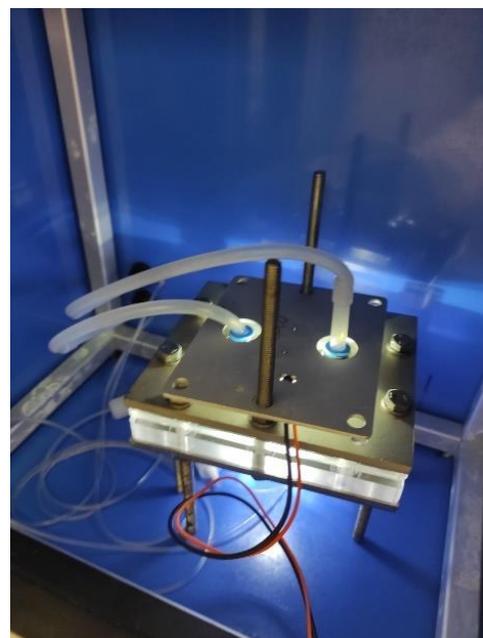
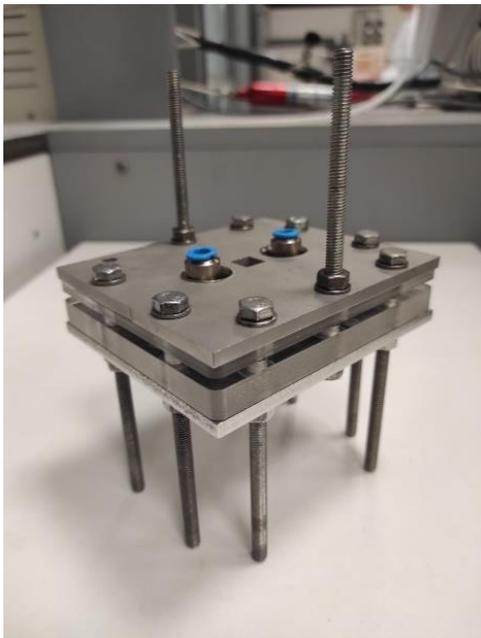


Figura 13 Reactor micro-optofluídico montado y en operación.

3.7. Análisis de productos.

Los productos en fase líquida (alcoholes) se cuantifican mediante el uso de un cromatógrafo de gases (GCMSQP2010 Ultra, Shimadzu) equipado con un detector de

ionización de llama (GC-FID) (Figura 14). En cambio, los productos en fase gas (CH_4 , CO e H_2) se analizan con un microcromatógrafo de gases en línea (3000 Micro GC, Inficon) (Figura 15). (Merino-García et al. 2022)



Figura 14 Cromatógrafo de gases GCMSQP210 Ultra Shimadzu.



Figura 15 Microcromatógrafo de gas en línea Micro GC Inficon.

La reacción se estudia mediante la velocidad de formación de productos, r , medida en $\mu\text{mol/g h}$, a partir de las concentraciones obtenidas (valor medio a lo largo del tiempo de experimentación). Esta velocidad se define como la producción obtenida para cada producto a la salida del reactor, dividida por la cantidad de fotocatalizador y tiempo.

El rendimiento cuántico aparente (AQY) (ecuación 3) nos permite evaluar la eficiencia de una reacción fotocatalítica y esta se refiere a la fracción de moléculas de sustrato que son convertidas en productos por cada fotón de luz absorbido por el catalizador.

$$AQY (\%) = \frac{n_e}{n_p} 100 \quad (3)$$

donde n_e es la tasa de electrones transferidos hacia el producto, la cual se obtiene multiplicando la cantidad de moléculas liberadas (mol) por el número de electrones necesarios en la reacción (6 para el metanol y 12 para el etanol) y el número de Avogadro (mol^{-1}). n_p es la tasa de fotones incidentes en la superficie, obtenida como la multiplicación de la intensidad lumínica incidente (W/m^2) por el área de irradiación (m^2), el tiempo de reacción (s) y la longitud de onda pico (m) dividido por la constante de Planck (J s) y multiplicado por la velocidad de la luz (m/s) (Albo et al. 2021).

4.RESULTADOS.

4.1. Evaluación del método de fabricación de superficies fotoactivas.

Inicialmente, se estudia el efecto del método de fabricación de las superficies fotoactivas empleando un material comercial como referencia (TiO₂ - P25) bajo luz UV, mediante el análisis de la velocidad de formación de CH₃OH y C₂H₅OH, así como su rendimiento cuántico aparente (AQY), como se muestra en la Figura 16.

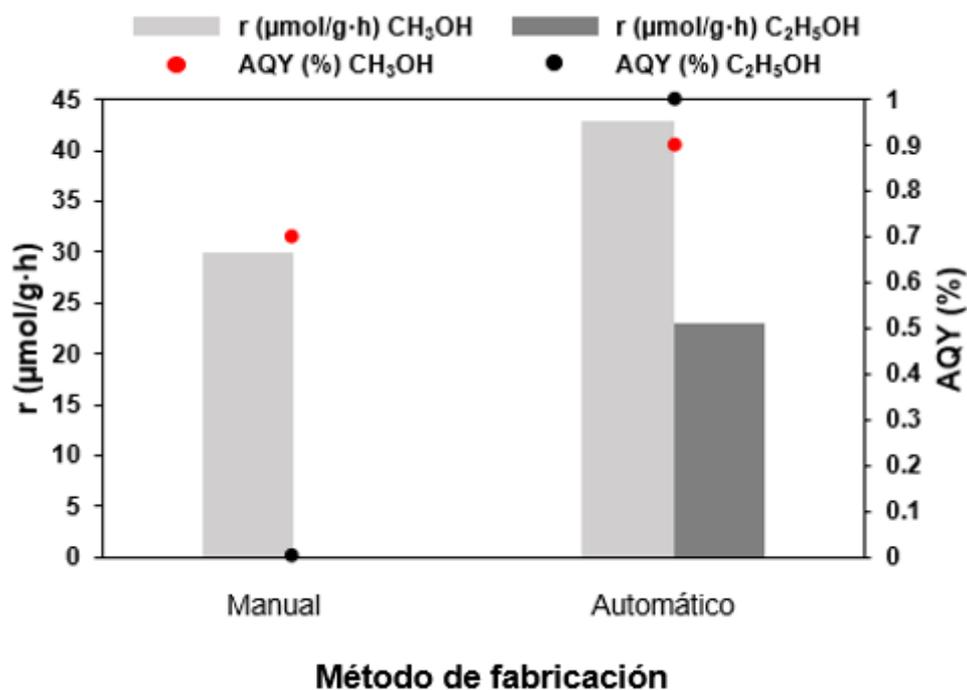


Figura 16 Resultados de fotoreducción CO₂ empleando P25 en función del método de fabricación del electrodo.

En primer lugar, es destacable una mayor velocidad de formación para ambos productos con el método automático de preparación de las superficies, siendo de 43 $\mu\text{mol/g}\cdot\text{h}$ para CH₃OH y 23 $\mu\text{mol/g}\cdot\text{h}$ para C₂H₅OH, mientras que con el método manual se forma únicamente CH₃OH con una velocidad de formación de 30 $\mu\text{mol/g}\cdot\text{h}$. Analizando los resultados en términos de AQY, se observa un aumento de 0.7 % a 0.9 % para CH₃OH al utilizar una superficie preparada con el método automático. Es importante destacar que la técnica automatizada se consigue mejorar la selectividad de la reacción, generando C₂H₅OH en el caso del método automático (AQY = 1 %). Por lo tanto, se puede deducir que la fabricación de superficies fotoactivas mediante el método automático es más efectivo debido probablemente a una distribución más homogénea del material

fotocatalítico, ya que si la distribución no es uniforme (método manual) la resistencia de la transferencia de carga aumenta por encima de $2 \Omega \text{ cm}^2$ (Abarca et al. 2023), afectando de este modo a la reacción y disminuyendo las velocidades de formación. Otra variable a tener en cuenta es el espesor de la superficie fotoactiva ya que si esta es demasiado delgada se puede empeorar la transferencia de los electrones y si es muy gruesa es posible que se imposibilite la transferencia de los mismos. (Abarca et al. 2023)

En conclusión, el método automático permite mejorar el rendimiento del proceso y, por tanto, se emplea para el resto de los experimentos llevados a cabo.

4.2. Evaluación del sistema en fase líquida.

Una vez determinado el mejor método de preparación de superficies, se analiza la formación de productos en fase líquida y se busca determinar las condiciones óptimas de operación del proceso. Para ello, se estudia en primer lugar la influencia del tipo de material: B50A50 vs y material de referencia (P25), bajo irradiación UV (5 mW/cm^2), como se muestra en la Figura 17.

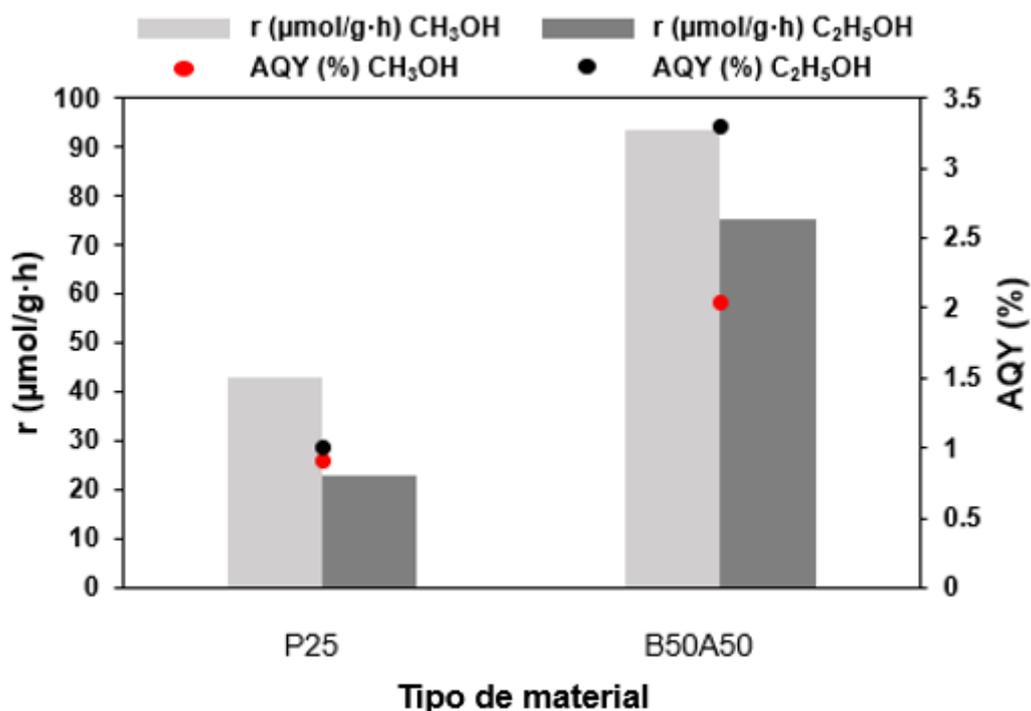


Figura 17 Resultados fotoreducción CO₂ en función del tipo de material utilizado bajo luz UV.

Se aprecia una mejora significativa en la producción de ambos alcoholes en el caso de emplear B50A50 en comparación del P25 comercial, así como un AQY mejorado. La

producción de CH_3OH aumenta de $43 \mu\text{mol/g}\cdot\text{h}$ (P25) a $93,4 \mu\text{mol/g}\cdot\text{h}$ (aerogel), mientras que el AQY se incrementa del 1 % a 3,3 %, respectivamente. Del mismo modo, en el caso del $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, la r aumenta de $23 \mu\text{mol/g}\cdot\text{h}$ (P25) a $75.2 \mu\text{mol/g}\cdot\text{h}$ (aerogel) y el rendimiento cuántico pasa de 0,8 % a 2,04 % respectivamente. Esto indica que el MOA es más eficaz que el P25 para llevar a cabo la fotoreducción de CO_2 en continuo hacia alcoholes bajo luz UV, lo cual podría asociarse a una menor recombinación de cargas, lo que implicaría un mejor aprovechamiento de la luz tal y como se aprecia en los resultados de AQY.

Como se observa en la Figura 18, se evalúa posteriormente el funcionamiento del sistema empleando el MOA en función del tipo de luz (UV y visible) a intensidad constante (5 mW/cm^2).

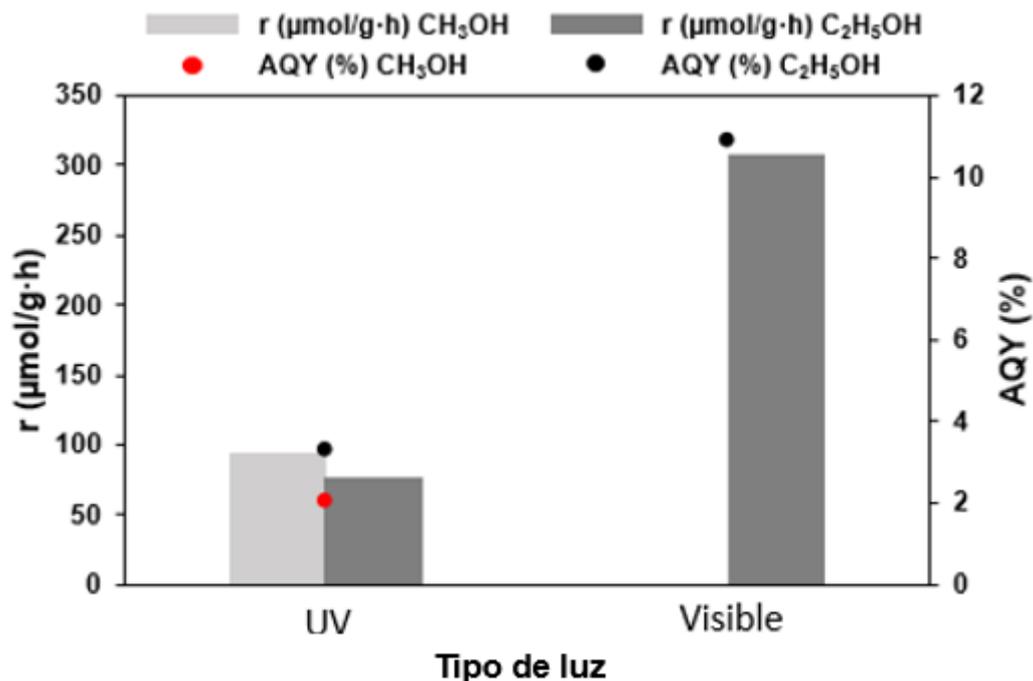


Figura 18 Resultados fotoreducción CO_2 en función del tipo de luz con una intensidad de 5 mW/cm^2 para el MOA.

Se aprecia que, bajo luz visible, la generación de productos más reducidos como el $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ se ve claramente favorecida (se triplica la producción en comparación con los resultados bajo luz UV). El producto mayoritario en el caso de luz UV es el CH_3OH , el cual no se observa en el espectro visible. Este cambio en la selectividad de la reacción con luz visible se puede relacionar con una mejor absorción de este tipo de luz para el MOA, en comparación con la absorción de luz UV para este mismo material (Angulo-Ibáñez et al.

2022), lo que da lugar a una mayor producción de especies más reducidas (mayor cantidad de electrones disponibles). Del mismo modo, se observa que el AQY para C_2H_5OH aumenta de manera significativa, demostrándose que el comportamiento de este material se ve mejorado en estas condiciones.

A continuación, con el objetivo de seguir mejorando el rendimiento del sistema, se evalúa el efecto de la intensidad de luz visible (5 y 100 mW/cm^2), incluyendo el efecto de iluminar con luz solar simulada (1 sol = 100 mW/cm^2) para el material fotoactivo innovador (Figura 19).

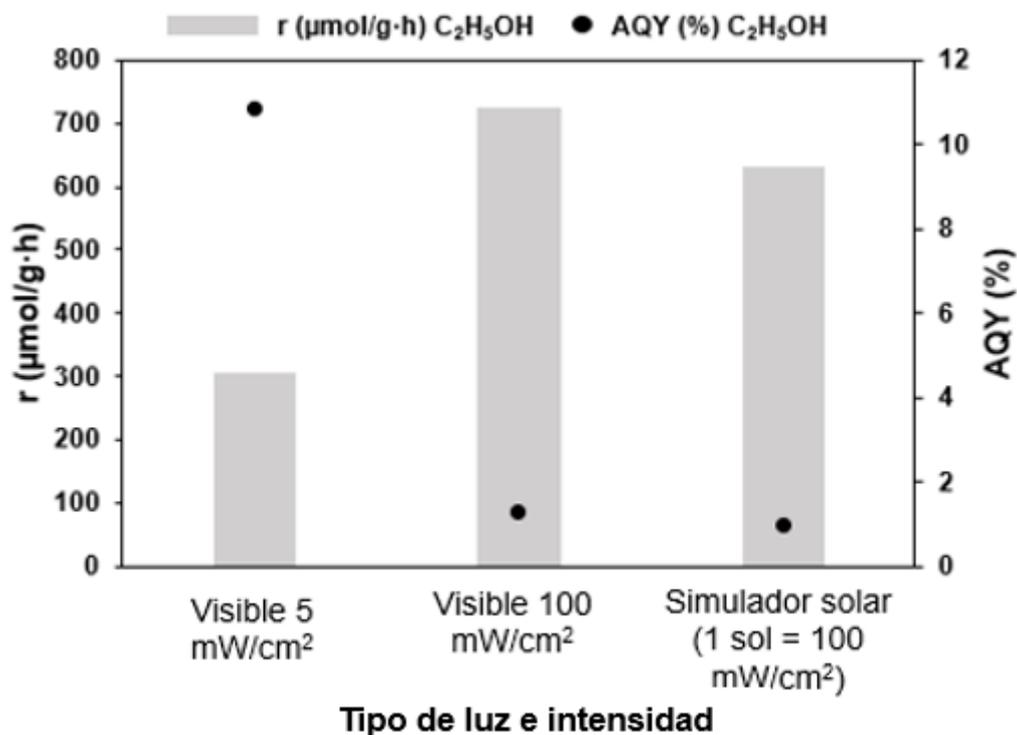


Figura 19 Resultados fotoreducción CO_2 empleando B50A50 en fase líquida en función de la fuente de luz utilizada.

En primer lugar, la Figura 19 muestra una mayor producción de C_2H_5OH a altas intensidades lumínicas ($> 600 \mu mol/g \cdot h$), mientras que el AQY se maximiza a intensidades bajas. Una intensidad de 100 mW/cm^2 da lugar a una producción de C_2H_5OH de 724,77 $\mu mol/g \cdot h$ (AQY = 1,29 %). Cuando se utiliza el simulador solar, la velocidad de formación de este producto es de 632,95 $\mu mol/g \cdot h$ (AQY = 1,01 %). Como se ha comentado anteriormente, intensidades de luz visible bajas (5 mW/cm^2) implican reducciones en la velocidad de formación para C_2H_5OH (306,71 $\mu mol/g \cdot h$), aunque se obtiene el valor más alto de AQY (10,87 %) en estas condiciones, lo cual puede asociarse

con un mejor aprovechamiento de los fotones que indican a bajas intensidades. Esto sugiere que es necesario establecer un compromiso entre productividades y AQY. Pensando en una aplicación real con luz solar (fuente inagotable de energía), interesa maximizar la velocidad de formación de productos obtenida con la mayor eficiencia posible.

4.3. Evaluación del sistema en fase gas.

Los principales productos observados cuando se trabaja directamente en fase gas con una corriente de CO₂ humidificada son CO y CH₄ (provenientes de la conversión de CO₂, junto con H₂ (producto mayoritario), el cual se genera a partir de la reacción de evolución de hidrógeno. En esta sección se analiza tanto la productividad como la selectividad de la reacción (para productos que provienen de la reducción de CO₂) en función del tipo de luz (visible o luz solar simulada) e intensidad (5 o 100 mW/cm²), como se muestra en la Figura 20.

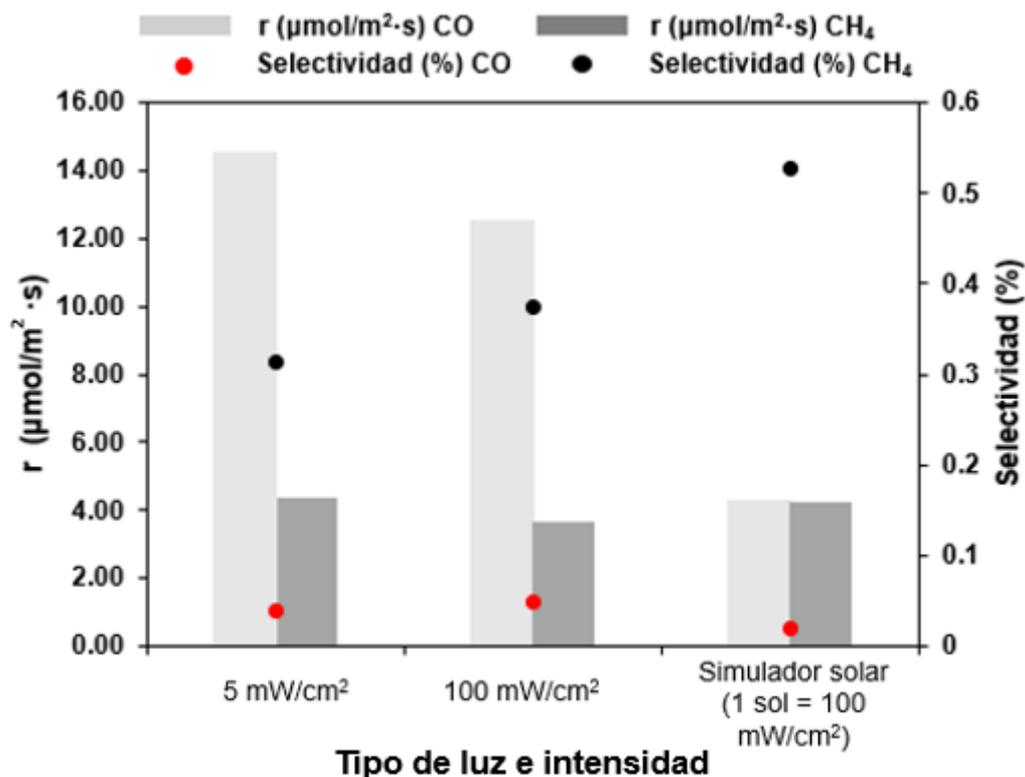


Figura 20 Velocidad de formación y selectividad del CO y CH₄ para diferentes fuentes de luz.

Si se analiza en primer lugar la producción de CO, la velocidad de formación para este producto disminuye claramente al aumentar la intensidad de la luz (de 14,44 µmol/m²·s

para 5 mW/cm² a 12,52 μmol/m²·s y 4,25 μmol/m²·s para 100 mW/cm² y 1 sol, respectivamente). Por otra parte, la selectividad de la reacción hacia CO aumenta ligeramente al aumentar la intensidad de luz visible de 5 mW/cm² a 100 mW/cm² (1,05 % vs. 1,27 %, respectivamente), disminuyendo cuando se emplea luz solar simulada (0,53 %), lo cual se asocia con un cambio en la producción de H₂ en función del tipo de luz e intensidad.

En el caso del CH₄, no se aprecian variaciones significativas entre el tipo de luz e intensidad en términos de productividad (4,34 μmol/m²·s, 3,68 μmol/m²·s y 4,24 μmol/m²·s para 5 mW/cm², 100 mW/cm² y un sol, respectivamente). En cambio, de manera interesante se observa un cambio en la selectividad de la reacción hacia este compuesto, aumentándose esta de manera significativa cuando se emplea luz solar simulada. En este caso, la selectividad aumenta de 0,3 % y 0,4 % para 5 mW/cm² y 100 mW/cm², respectivamente, a un valor de 0,53 %. Este cambio en la selectividad de la reacción hacia CH₄ al aumentar la intensidad de luz indica que la generación de pares electrón hueco es más efectiva a estas intensidades, obteniendo un mayor número de electrones disponibles para la conversión de CO₂. En este sentido hay que tener en cuenta que para llevar a cabo la reducción de CO₂ a CH₄ se necesitan 8 electrones (Tabla 1), mientras que en la reacción de conversión de CO₂ a CO únicamente son intercambiados 2 electrones. Este aumento de la selectividad hacia CH₄ explica la disminución de la velocidad de formación hacia CO en estas condiciones.

Entre ambos productos, el CH₄ es un producto que tiene un interés mayor que el CO ya que el primero se trata de una especie más reducida que presenta una elevada densidad energética, por lo que puede ser considerado como combustible. Teniendo en cuenta esto, los resultados muestran que es preferible trabajar con luz solar ya que consigue aumentar la selectividad de la reacción hacia este producto de alto valor añadido. Esta estrategia resulta prometedora para aplicaciones a mayor escala con el sol como única fuente de energía.

Comparando las velocidades de formación de los productos generados en fase líquida y fase gas, es importante destacar que las productividades en fase gas son superiores, debido a que el caudal de entrada de CO₂ al sistema es relativamente mayor en fase gas (CO₂ humidificado: 150 ml/min) en comparación con la fase líquida (electrolito saturado

con CO₂: 100 μL/min). En cualquier caso, resulta necesario seguir optimizando diferentes variables de operación alternativas (caudal de gas, caudal de electrolito, configuración del reactor, carga de catalizador, etc.) para seguir mejorando el rendimiento del sistema.

4.4. Comparación con la literatura.

En la Tabla 2 se presentan las diferentes velocidades de formación de CH₃OH y C₂H₅OH obtenidas en este trabajo y la comparación con valores disponibles en la literatura reciente. Es importante destacar que la mayoría de los sistemas de la literatura operan en modo discontinuo, donde el material está suspendido en el medio de reacción, a excepción del trabajo de (Albo-García et al. 2021), donde el material está depositado sobre una estructura carbonosa, lo que permite operar en modo continuo, al igual que en el presente trabajo. La problemática del modo de operación discontinuo reside en que el producto obtenido deba de ser separado del fotocatalizador, lo que implica costes de operación adicionales y hace que el proceso sea menos adecuado para aplicaciones de reducción de CO₂ reales. Por tanto, esto pone de manifiesto la ventaja de depositar el material fotoactivo en una superficie carbonosa (no suspendido en una solución acuosa) en un microreactor optofluídico que puede operar en modo continuo para diferentes modos de operación, tipos de fuentes lumínicas e intensidades (Merino-García et al.2023).

Tabla 2 Comparación de los resultados obtenidos en fase líquida con la literatura.

Año	Fotocatalizador	Fuente de luz	Intensidad	r (μmol/g·h)		Referencia
				CH ₃ OH	C ₂ H ₅ OH	
2023	P25 (Manual)	UV	5 mW/cm ²	30,00		Actual trabajo
	P25 (Automático)	UV	5 mW/cm ²	43,00	23,00	
	B50A50	UV	5 mW/cm ²	93,4	75,2	
		Visible	5 mW/cm ²		306,71	
		Visible	100 mW/cm ²		724,77	
		Simulador solar	100 mW/cm ²		632,95	

2016	InbO ₄ (SSR)	Visible	8 mW/cm ²	1,58		(Cheng et al. 2016)
2017	R-Pt/Cu-CNP	Visible	100 mW/cm ²	7,4	113,2	(Vu et al. 2017)
	R-Pt-CNP	Visible	100 mW/cm ²	125,90		
2018	Ag/Ag ₃ PO ₄ /CeO with Z-scheme	Visible	Diferentes intensidades	4,50	31,50	(Xiong et al. 2018)
	ZnFe ₂ O ₄	Visible	Diferentes intensidades	57,8	13,70	
2020	TiO ₂ /Ni(OH) ₂	Simulador solar	100 mW/cm ²	0,37		(Song et al. 2020)
	5%GQDs/V-TiO ₂	Simulador solar	100 mW/cm ²	5,56		
	ZnO/g-C ₃ N ₄	Simulador solar	100 mW/cm ²	1,50		
	Cu/Pt-HCa ₂ Ta ₃ O ₁₀	Simulador solar	100 mW/cm ²	1.30		
	BiVO ₄ /RGO	Simulador solar	100 mW/cm ²	113,00		
	23.2 % AgBr/TiO ₂	Simulador solar	100 mW/cm ²	5,15		
	g-C ₃ N ₄ derived from urea	Simulador solar	100 mW/cm ²	13,28		
	g-C ₃ N ₄ derived from melamine	Simulador solar	100 mW/cm ²	4,50		
	TaON microspheres	Simulador solar	100 mW/cm ²	3,60		
	Red Ag/AgCl	Simulador solar	100 mW/cm ²	2,03		
	Zn _{0.8} Cd _{0.2} S	Simulador solar	100 mW/cm ²	44,60		
g-C ₃ N ₄ /ZnO	Simulador solar	100 mW/cm ²	6,00			
2020	Mo ₂ C	Visible	5 mW/cm ²	0,11		(Albo, García 2021)

2021	ZnO/RGO	Visible	Lámpara de 500 W de Xenón	45,80		(Alhebshi et al. 2022)
	1D/2D TiO ₂ /MoS ₂	Visible	Lámpara de 300 W de Xenón	2,55		
	MoS ₂ -TiO ₂ (2D)	UV-Luz visible	Diferentes intensidades	10,60		
	MoS ₂ /Bi ₂ WO ₆	Simulador solar	100 mW/cm ²	36,70	36,60	

Uno de los pocos trabajos que también estudia la fotoreducción de CO₂ en fase gas, comparando el rendimiento del sistema con el modo de operación en fase líquida (Olivo et al. 2017) muestra las diferentes ventajas de trabajar en fase gas. Entre ellas, destaca la generación de mayores productividades reducidos debido a un mayor caudal de CO₂ a la entrada del sistema, así como la facilidad del trabajo en continuo en comparación con otros trabajos que abordan la fase líquida en discontinuo y la impulsión de la selectividad a productos más reducidos gracias a la deshidrogenación del agua. En particular, este trabajo es uno de los pocos estudios que aborda el modo de operación en sistemas de fotoreducción de CO₂. Como se ha visto, la producción en fase gas es relativamente mayor que en fase líquida, por lo que avanzar en el desarrollo de este tipo de estrategias puede contribuir positivamente a mejorar la reducción de CO₂ impulsada por la luz en modo continuo, con una separación posterior de productos más sencilla en comparación con operaciones en fase líquida.

5. CONCLUSIONES.

Este trabajo se centra en el desarrollo de un reactor micro-optofluídico para la fotoreducción de CO₂ en continuo. El trabajo cubre no solo el efecto del material fotoactivo y el método de preparación de las superficies, sino también la configuración del reactor, el modo de operación (tanto fase gas como fase líquida), y el tipo de luz e intensidad.

En primer lugar, se evalúan dos métodos de fabricación de superficies fotoactivas: método de preparación por pulverizado manual y por pulverizado automático. En este contexto se concluye que el método automático da lugar a mejores velocidades de formación y AQY en comparación con el método de pulverizado manual. Además, se consigue generar un compuesto más reducido que el CH_3OH como es el $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (cambio en la selectividad de la reacción), debido a las ventajas de la aerografía automática en términos de una distribución más homogénea del material fotoactivo sobre el soporte carbonoso.

A continuación, se determina cuál de los dos materiales inicialmente propuestos tiene mayor potencial fotoactivo. Aunque el aerogel presenta una mayor absorción bajo luz visible, este material consigue superar con creces la velocidad de formación y el AQY para CH_3OH y $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ bajo luz UV en comparación con el P25, lo que denota el potencial fotoactivo del aerogel desarrollado. Las pruebas con luz visible muestran una gran actividad fotocatalítica de este material bajo este tipo de luz, en base a la producción de $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, triplicándose la producción y el AQY de este compuesto en comparación con los resultados alcanzados bajo luz UV a intensidad de luz constante (5 mW/cm^2).

Los experimentos en fase líquida muestran para el MOA como intensidades más altas (100 mW/cm^2 y un sol) implican un aumento en la velocidad de formación de los productos en comparación con la intensidad de 5 mW/cm^2 . Por el contrario, el AQY se ve favorecido a intensidades bajas, lo que puede explicarse debido a pérdidas de energía en relación con los fotones incidentes a altas intensidades. Esto indica que el material fotoactivo presenta un mejor rendimiento a intensidades altas en términos de productividad, aunque no se aprovecha de manera eficiente toda la luz incidente, lo que demuestra que es necesario seguir avanzando en la optimización de este tipo de sistemas mediante el análisis de configuraciones de reactor alternativas. Es importante destacar que las velocidades de formación obtenidas para CH_3OH y $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ son superiores a los valores reportados en la literatura, cuyos sistemas principalmente están basados en reactores en modo discontinuo.

Los resultados en fase gas muestran la generación de CH_4 y CO a partir de la reducción de CO_2 (con H_2 como producto mayoritario). El CO se genera en mayores cantidades a intensidades bajas (5 mW/cm^2) con respecto a los resultados obtenidos a altas

intensidades, lo que puede asociarse con cambios en la producción de H_2 . Por otra parte, la selectividad hacia CH_4 aumenta de manera significativa cuando se trabaja a altas intensidades de luz, especialmente bajo luz solar simulada, obteniendo una selectividad un 40 % más elevada que en el caso de la intensidad de 100 mW/cm^2 y un 70 % superior con respecto a la intensidad más baja. Esto demuestra la relevancia del presente trabajo, ya que el CH_4 (especie más reducida que el CO) presenta una mayor densidad energética, por lo que este producto puede ser considerado como una alternativa a los combustibles convencionales.

Como era de esperar, las producciones de fase gas son superiores a las obtenidas en fase líquida, debido a que el caudal de CO_2 tratado es mucho mayor, ya que el caudal de líquido saturado con CO_2 es limitado en este tipo de microreactores. Por tanto, es necesario seguir abordando el modo de operación en fase gas para conseguir una mayor producción y eficiencia de los productos de interés.

Como trabajo futuro, se plantea avanzar más en el desarrollo de superficies fotoactivas, ya que en este trabajo se han observado mejoras significativas empleando un aerogel poroso con propiedades de absorción y ópticas controladas. A su vez, la investigación debe centrarse también en mejorar la selectividad de la reacción para evitar la formación de compuestos secundarios que limiten la aplicación directa de estas tecnologías. Por tanto, es necesario seguir avanzando en el diseño de reactores y optimización de diferentes variables de operación, así como el desarrollo de materiales innovadores y sostenibles que permitan acercar la tecnología de conversión fotocatalítica de CO_2 hacia aplicaciones reales, consiguiendo así dar un valor útil al CO_2 a partir de agua y luz solar consiguiendo mejorar los resultados obtenibles hoy en día.

6. BIBLIOGRAFÍA.

ABARCA, Jose Antonio et al., 2023. Optimized manufacturing of gas diffusion electrodes for CO₂ electroreduction with automatic spray pyrolysis. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. p. 109724. DOI 10.1016/J.JECE.2023.109724.

ALBO, Jonathan y GARCÍA, Gonzalo, 2021. Enhanced visible-light photoreduction of CO₂ to methanol over Mo₂C/TiO₂ surfaces in an optofluidic microreactor. *Reaction Chemistry & Engineering*. Vol. 6, número 2, pp. 304-312. DOI 10.1039/D0RE00376J.

ALBO, Jonathan et al., 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*. Vol. 404, p. 126643. DOI 10.1016/J.CEJ.2020.126643.

ALHEBSHI, Abdullah et al., 2022. Recent advances in constructing heterojunctions of binary semiconductor photocatalysts for visible light responsive CO₂ reduction to energy efficient fuels: A review. *International Journal of Energy Research*. Vol. 46, número 5, pp. 5523-5584. DOI 10.1002/er.7563.

CONAMA et al., 2020 Captura y almacenamiento de CO₂ Documento del Grupo de trabajo CONAMA 10. En línea. Recuperado a partir de: http://www.conama10.conama.org/conama10/download/files/GTs%202010/2_final.pdf [accedido 5 de julio de 2023]

ANGULO-IBÁÑEZ, Adrián et al., 2022. Metal-organic aerogels based on titanium (IV) for visible-light conducted CO₂ photoreduction to alcohols. *Materials Today Energy*. Vol. 30, p. 101178. DOI 10.1016/J.MTENER.2022.101178.

CHENG, Xiao et al., 2016. Optofluidic membrane microreactor for photocatalytic reduction of CO₂. *International Journal of Hydrogen Energy*. Vol. 41, número 4, pp. 2457-2465. DOI 10.1016/J.IJHYDENE.2015.12.066.

CHENG, Xiao et al., 2017. An optofluidic planar microreactor for photocatalytic reduction of CO₂ in alkaline environment. *Energy*. Vol. 120, pp. 276-282. DOI 10.1016/J.ENERGY.2016.11.081.

Data.GISS: GISS Surface Temperature Analysis (v4): Analysis Graphs and Plots, 2023 en línea. Recuperado a partir de: https://data.giss.nasa.gov/gistemp/graphs_v4/# [accedido 23 abril 2023].

DENG, Wanyu et al., 2019. Crucial Role of Surface Hydroxyls on the Activity and Stability in Electrochemical CO₂ Reduction. *Journal of the American Chemical Society*. Vol. 141, número 7, pp. 2911-2915. DOI 10.1021/JACS.8B13786/SUPPL_FILE/JA8B13786_SI_001.PDF.

FERNÁNDEZ MARTÍN, Claudia, 2011. Adsorbentes microporosos a partir de polímeros orgánicos. Aplicación en procesos de captura de CO₂ precombustión. En línea. Recuperado a partir de: <https://digibuo.uniovi.es/dspace/handle/10651/12793> [accedido 13 abril 2023].

GAO, Jing et al., 2019. Collapsing glaciers threaten Asia's water supplies. *Nature* 2021 565:7737. Vol. 565, número 7737, pp. 19-21. DOI 10.1038/d41586-018-07838-4.

GONZÁLEZ, Martha et al., 2003. Cambio climático mundial: Origen y consecuencias. Ciencia UANL Vol3. En línea. Recuperado a partir de: <https://www.redalyc.org/pdf/402/40260313.pdf> [accedido 5 de julio de 2023]

KUMAR, Abhinandan et al., 2022. Artificial leaf for light-driven CO₂ reduction: Basic concepts, advanced structures, and selective solar-to-chemical products. *Chemical Engineering Journal*. Vol. 430, p. 133031. DOI 10.1016/J.CEJ.2021.133031.

BANDA-ALEMÁM, Jorge et al, 2018. La reducción electrocatalítica, Estudio DE, Nanoarreglos bimetálicos con AG, DE, Centro de Investigación y desarrollo tecnológico en electroquímica. En línea. Recuperado a partir de: <https://cideteq.repositorioinstitucional.mx/jspui/handle/1021/371> [accedido 13 abril 2023].

LI, Kimfung et al., 2014. A critical review of CO₂ photoconversion: Catalysts and reactors. *Catalysis Today*. Vol. 224, pp. 3-12. DOI 10.1016/J.CATTOD.2013.12.006.

LLORENTE MANSO, Ricardo, 2013. CO₂ capture in power plants-using the oxy-combustion principle.

MARKEWITZ, Peter et al., 2012. Worldwide innovations in the development of carbon capture technologies and the utilization of CO₂. *Energy & Environmental Science*. Vol. 5, número 6, pp. 7281-7305. DOI 10.1039/C2EE03403D.

MARTÍN, Ángel, NAVARRETE, Alexander y BERMEJO, Dolores, 2020. *Applications of supercritical technologies to CO₂ capture and utilization*.

MERINO-GARCIA, Iván et al., 2022. Efficient photoelectrochemical conversion of CO₂ to ethylene and methanol using a Cu cathode and TiO₂ nanoparticles synthesized in supercritical medium as photoanode. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. Vol. 10, número 3. DOI 10.1016/J.JECE.2022.107441.

MERINO-GARCIA, Iván et al., 2022. An optofluidic planar microreactor with photoactive Cu₂O/Mo₂C/TiO₂ heterostructures for enhanced visible light-driven CO₂ conversion to methanol. *Journal of Environmental Chemical Engineering*.
https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2212982022004590?ref=cra_js_challenge&fr=RR-1

NATIONS, United, 2021. COP26 | Naciones Unidas. en línea. Recuperado a partir de: <https://www.un.org/es/climatechange/cop26> [accedido 3 mayo 2023].

OLA, Oluwafunmilola y MAROTO-VALER, M. Mercedes, 2015. Review of material design and reactor engineering on TiO₂ photocatalysis for CO₂ reduction. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*. Vol. 24, pp. 16-42. DOI 10.1016/J.JPHOTOCHEMREV.2015.06.001.

OLIVO, Alberto et al., 2017a. Liquid vs. Gas Phase CO₃ Photoreduction Process: Which Is the Effect of the Reaction Medium? DOI 10.3390/en10091394.

Pacto Verde Europeo - Consilium, 2019 en línea. Recuperado a partir de: <https://www.consilium.europa.eu/es/policies/green-deal/> [accedido 3 mayo 2023].

ARMAND PRODUCTS et al., Potassium Bicarbonate Handbook. En línea. Recuperado a partir de: <https://www.armandproducts.com/content/pdfs/PotBiVs6.PDF> [accedido 3 mayo 2023].

RUIZ, Rafael; VILLAMIL, Marta Rumayor, 2022. Análisis de la huella de carbono de la captura y utilización del CO₂ en la industria del cemento. en línea. Recuperado a partir de: <https://repositorio.unican.es/xmlui/handle/10902/26189> [accedido 17 abril 2023].

RAMÍREZ-VALENCIA, Lilian D et al., 2021. catalysts Review from CO₂ to Value-Added Products: A Review about Carbon-Based Materials for Electro-Chemical CO₂ Conversion. DOI 10.3390/catal11030351.

SONG, Yanfang et al., 2020. Advances in Clean Fuel Ethanol Production from Electro-, Photo- and Photoelectro-Catalytic CO₂ Reduction. *Catalysts*. Vol. 10, número 11, p. 1287. DOI 10.3390/catal10111287.

VU, Nhu-Nang et al., 2017. Reduced Cu/Pt-HCa₂Ta₃O₁₀ Perovskite Nanosheets for Sunlight-Driven Conversion of CO₂ into Valuable Fuels. *Advanced Sustainable Systems*. Vol. 1, número 9, p. 1700048. DOI 10.1002/adsu.201700048.

WANG, Ning et al., 2014. Microfluidic reactors for photocatalytic water purification. *Lab on a Chip*. Vol. 14, número 6, pp. 1074-1082. DOI 10.1039/C3LC51233A.

XIONG, Wuwan et al., 2018. Enhanced photocatalytic reduction of CO₂ into alcohols on Z-scheme Ag/Ag₃PO₄/CeO₂ driven by visible light. *Materials Letters*. Vol. 232, pp. 36-39. DOI 10.1016/j.matlet.2018.08.072.

YANAGI, Rito et al., 2023. 2022, 7, 432–452 Downloaded via UNIV DE CANTABRIA on. Vol. 11, p. 22. DOI 10.1021/acseenergylett.1c02516.

7. ANEXOS.

7.1. Recta de calibrado del LED UV en función de la distancia.

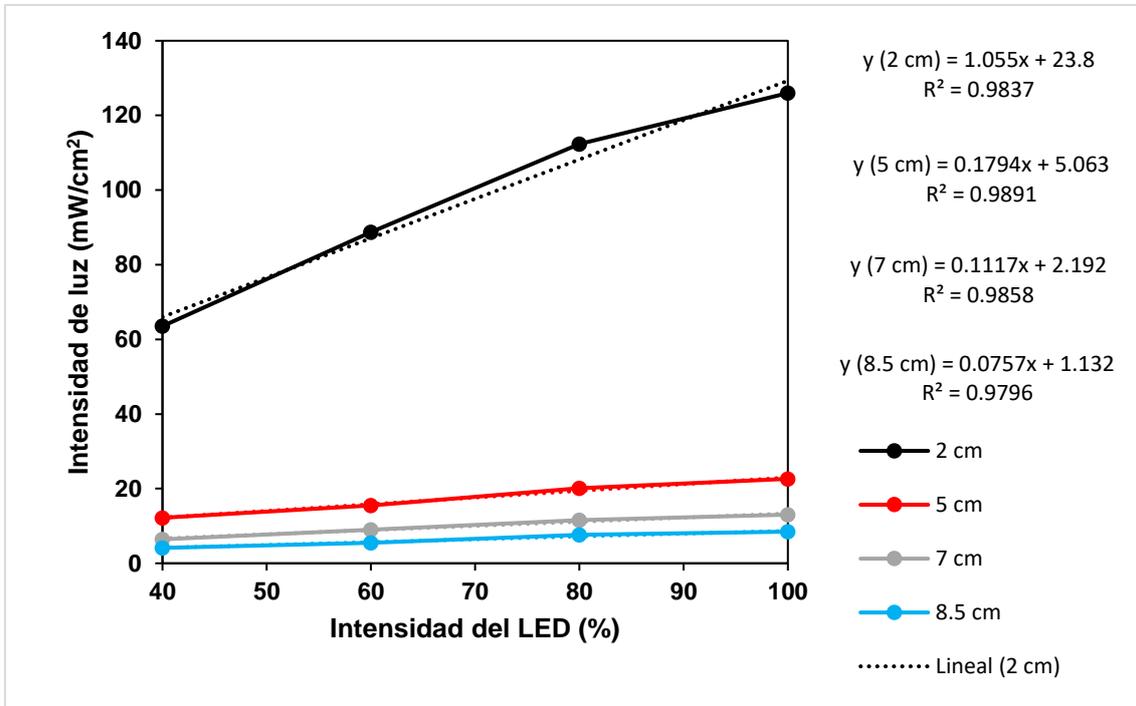


Figura A1 Recta de calibrado del LED UV en función de la distancia.

7.2. Recta de calibrado del LED Visible en función de la distancia.

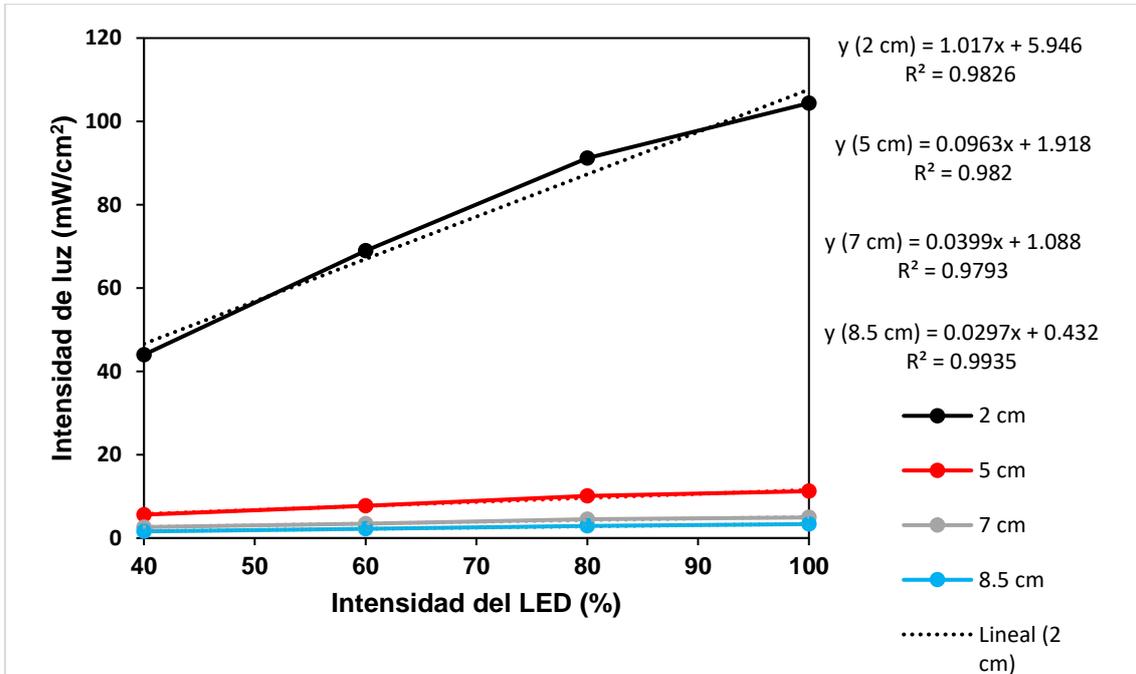


Figura A2 Recta de calibrado del LED visible en función de la distancia.

7.3. Recta de calibrado de la Microbomba Peristáltica Miniplus 3 Gilson.

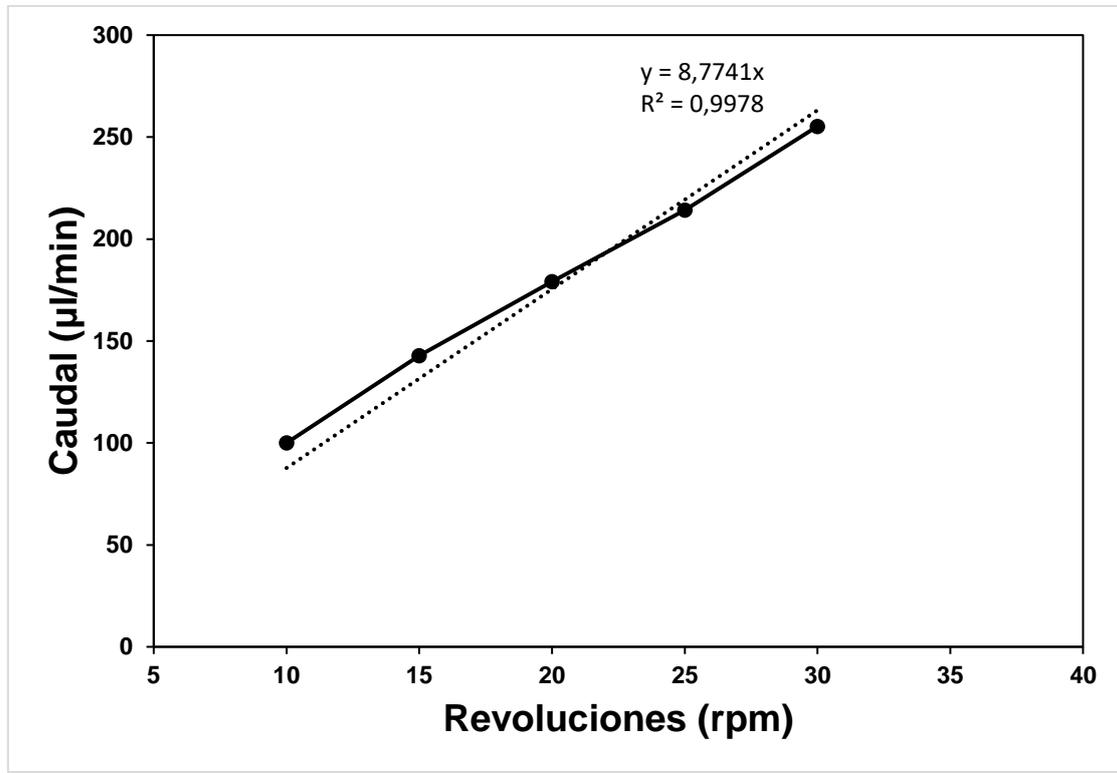


Figura A 3 Recta de calibrado de la Microbomba Peristáltica Miniplus 3 Gilson.