



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL  
ESTADO DE MÉXICO**



**FACULTAD DE QUÍMICA**

**FOTO-REDUCCIÓN DE CO<sub>2</sub> EN UN REACTOR  
DISCONTINUO DE TANQUE AGITADO**

**TESIS**

Que para obtener el título de:

**INGENIERO QUÍMICO**

Presenta:

**Luis Gerardo Cornejo Cornejo**

Asesor Académico:

**Dra. Reyna Natividad Rangel**

Asesor Adjunto:

**Dra. Rubí Romero Romero**

Asesor Externo:

**Dr. Alejandro Regalado Méndez**

TOLUCA, MÉXICO 2022

## CONTENIDO

<b>ÍNDICE DE FIGURAS</b>	<b>VI</b>
<b>ÍNDICE DE TABLAS</b>	<b>VII</b>
<b>RESUMEN</b>	<b>IX</b>
<b>INTRODUCCIÓN</b>	<b>X</b>
<b>HIPÓTESIS</b>	<b>XIII</b>
<b>OBJETIVOS</b>	<b>XIII</b>
<b>OBJETIVO GENERAL</b>	<b>XIII</b>
<b>OBJETIVOS ESPECÍFICOS</b>	<b>XIII</b>
<b>CAPÍTULO 1 ANTECEDENTES</b>	<b>1</b>
1.1. CO <sub>2</sub> Y EFECTO INVERNADERO	2
1.2. ABSORCIÓN DE CO <sub>2</sub>	8
1.2.1. VARIABLES QUE AFECTAN LA ABSORCIÓN	10
1.2.2. ABSORBEDORES	14
1.2.2.1. TORRES EMPACADAS	14
1.2.2.2. COLUMNAS DE PLATOS	15
1.2.2.3. TORRES DE PAREDES MOJADAS	15
1.2.2.4. USO DE MEMBRANAS	15
1.2.2.5. TANQUES AGITADOS DE BURBUJEO	16
1.2.3. CORRELACIONES DE SHERWOOD CON REYNOLDS	18
1.3. REDUCCIÓN DE CO <sub>2</sub>	22
1.3.1. REDUCCIÓN TERMOQUÍMICA	24
1.3.2. ELECTRO-REDUCCIÓN	25
1.3.3. FOTO-REDUCCIÓN	28
1.3.4. FOTO-ELECTRO REDUCCIÓN	30

1.4. ÁCIDO FÓRMICO	31
1.5. ARCILLAS PILAREADAS	33
1.6. ARCILLAS PILAREADAS CON HIERRO	36
1.6.1. APLICACIONES EN FOTOCATÁLISIS	39
1.7. OPTIMIZACIÓN DE LA FOTO-REDUCCIÓN	41
<b>JUSTIFICACIÓN</b>	<b>44</b>
<b>CAPÍTULO 2 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL</b>	<b>46</b>
2.1. MATERIALES Y REACTIVOS	47
2.2. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LAS ARCILLAS	48
2.3. ANÁLISIS DE CARBONO ORGÁNICO TOTAL, CARBONO INORGÁNICO Y CARBONO TOTAL	50
2.4. ANÁLISIS QUÍMICO MEDIANTE UHPLC	51
2.5. ABSORCIÓN DE CO <sub>2</sub>	52
2.6. REDUCCIÓN DE CO <sub>2</sub>	53
2.7. DISEÑO EXPERIMENTAL (2 <sup>K</sup> )	55
<b>CAPÍTULO 3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b>	<b>58</b>
3.1. CARACTERIZACIÓN DE LAS Fe-PILC's	59
3.2. EFECTO DE LA TEMPERATURA EN LA ABSORCIÓN DE CO <sub>2</sub>	61
3.3. RESULTADOS DE CARBONO ORGÁNICO TOTAL (COT)	63
3.4. POSIBLE RUTA DE REACCIÓN	66
3.5. IDENTIFICACIÓN DEL HCOOH POR CROMATOGRAFÍA DE LÍQUIDOS (UHPLC)	68

3.6. EFECTO EN LA CONDUCTIVIDAD DURANTE LA FOTO-REDUCCIÓN DE CO <sub>2</sub>	71
3.7. EFECTO EN EL pH DURANTE LA FOTO-REDUCCIÓN DE CO <sub>2</sub>	72
3.8. OPTIMIZACIÓN	73
3.8.1. MÉTODOS DE OPTIMIZACIÓN	74
3.8.2. EFECTO DEL FLUJO DE CO <sub>2</sub>	85
3.8.3. EFECTO DE LA CARGA DE CATALIZADOR	85
3.9. CÁLCULO DE NÚMEROS ADIMENSIONALES: <i>Re</i> , <i>Sc</i>	87
<b>CONCLUSIONES</b>	<b>90</b>
<b>RECOMENDACIONES</b>	<b>91</b>
<b>REFERENCIAS</b>	<b>93</b>
<b>ANEXOS</b>	<b>99</b>
ANEXO A. Solubilidad de CO <sub>2</sub> en el medio	100
ANEXO B. Cálculo de números adimensionales: <i>Re</i> , <i>Sc</i>	100

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1. Curva de Keeling; Aumento de la concentración en ppm de CO <sub>2</sub>	5
Figura 1.2. Oxidación de moléculas con un solo átomo de Carbono hasta CO <sub>2</sub> , y reducción de CO <sub>2</sub> a moléculas orgánicas	24
Figura 1.3. Principales compuestos orgánicos de la foto-reducción de CO <sub>2</sub>	30
Figura 1.4. Molécula de ácido fórmico (HCOOH)	32
Figura 1.5. Estructura de la Montmorillonita (Estado Natural)	33
Figura 1.6. Representación simplificada de una arcilla pilareada	35
Figura 2.1. Mezcla de soluciones de NaOH y de FeCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O (solución pilareante)	48
Figura 2.2. Monitoreo del valor de pH de la solución pilareante	49
Figura 2.3. Sistema de absorción de CO <sub>2</sub>	52
Figura 2.4. Sistema de reacción de la foto-reducción de CO <sub>2</sub>	54
Figura 2.5. Representación esquemática del sistema de reacción de la foto-reducción de CO <sub>2</sub>	55
Figura 3.1. Espectra XPS de la arcilla pilareada con hierro (Fe-PILC)	60
Figura 3.2. Difractograma de Rayos X de una arcilla tipo bentonita y de la arcilla modificada con hierro interlamilar (Fe-PILC)	60
Figura 3.3. Ecuación química simplificada de la foto-reducción de CO <sub>2</sub>	64
Figura 3.4. Cromatograma característico de ácido fórmico y ácido acético, obtenido en el equipo de cromatografía de líquidos (UHPLC) Thermo Scientific Vanquish	69
Figura 3.5. Tendencia en el aumento de la conductividad para corridas del Diseño de Experimentos	72
Figura 3.6. Valores iniciales y finales de pH de algunas de las corridas del Diseño de Experimentos durante la foto-reducción de CO <sub>2</sub>	73
Figura 3.7. Diagrama de Pareto de Factores codificados del polinomio cúbico	76

Figura 3.8. Diagrama de paridad del ajuste cubico del polinomio	<b>79</b>
Figura 3.9. Gráfica de contornos del Diseño experimental $2^K$ de la foto-reducción de $\text{CO}_2$	<b>80</b>
Figura 3.10. Gráfica 3D de superficie de respuesta del Diseño experimental $2^K$ de la foto-reducción de $\text{CO}_2$	<b>80</b>
Figura 3.11. Diagrama de barras de deseabilidad	<b>82</b>
Figura 3.12. Gráfica de perturbación	<b>83</b>
Figura 3.13. Gráfico de superposición de la región de operación óptima de la foto-reducción de $\text{CO}_2$	<b>84</b>

## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.1. Comparación de absorción y reacción de $\text{CO}_2$ en agua y en una solución de NaOH	<b>9</b>
Tabla 1.2. Comparación de diferentes propiedades de una arcilla natural y una arcilla modificada Fe-PILC's	<b>38</b>
Tabla 1.3. Aplicación de las arcillas Fe-PILC's y sus modificaciones, para procesos foto-Fenton	<b>39</b>
Tabla 2.1. Valores altos, bajos y estándares para los factores del diseño factorial $2^K$	<b>56</b>
Tabla 2.2. Experimentos para el diseño factorial $2^K$ , variando W y Q	<b>57</b>
Tabla 3.1. Propiedades de una arcilla natural y una Fe-PILC sintetizada	<b>59</b>
Tabla 3.2. Carbono Inorgánico (CI) de la absorción de $\text{CO}_2$ en $\text{H}_2\text{O}$ a $25\text{ }^\circ\text{C}$	<b>61</b>
Tabla 3.3. Carbono Inorgánico (CI) de la absorción de $\text{CO}_2$ en $\text{H}_2\text{O}$ a $30\text{ }^\circ\text{C}$	<b>61</b>
Tabla 3.4. Carbono Inorgánico (CI) de la absorción de $\text{CO}_2$ en $\text{H}_2\text{O}$ a $35\text{ }^\circ\text{C}$	<b>62</b>
Tabla 3.5. Carbono Orgánico Total (COT) obtenido para cada uno de los experimentos	<b>63</b>

Tabla 3.6. Concentración del COT en mol/m <sup>3</sup> para cada uno de los experimentos del Diseño Experimental	<b>65</b>
Tabla 3.7. Carbono Orgánico Total (COT) en una solución 0.5 M de NaOH después de la reducción de CO <sub>2</sub>	<b>66</b>
Tabla 3.8. Datos de concentración del HCOOH obtenidos por cromatografía a condiciones óptimas de operación	<b>70</b>
Tabla 3.9. Valores de Conductividad (dada en microsiemens) para algunos experimentos del Diseño Experimental	<b>71</b>
Tabla 3.10. Análisis de varianza (ANOVA) del modelo de foto-reducción de CO <sub>2</sub>	<b>77</b>
Tabla 3.11. Estadísticas del ajuste para el polinomio	<b>78</b>
Tabla 3.12. Soluciones de la optimización de la foto-reducción de CO <sub>2</sub>	<b>82</b>
Tabla 3.13. Valores de COT medidos a condiciones óptimas de operación en medio H <sub>2</sub> O	<b>86</b>
Tabla 3.14. Comparación de parámetros cinéticos estimados en absorción y reducción de CO <sub>2</sub>	<b>88</b>
Tabla 3.15. Comparación de velocidades de reacción estimadas en reducción de CO <sub>2</sub>	<b>89</b>

## RESUMEN

El presente trabajo tuvo como objetivo establecer el efecto de diferentes parámetros de operación en la foto-reducción de CO<sub>2</sub> en un reactor discontinuo de tanque agitado empleando arcillas pilareadas con hierro (Fe-PILC's) como catalizador. Para la reacción de foto-reducción fue importante que en un principio se sintetizaran las arcillas pilareadas con hierro y su posterior caracterización por difracción de rayos X (DRX), espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) y fisisorción de nitrógeno. La síntesis de las arcillas pilareadas de hierro fue una etapa importante, ya que nos permitió asistir a la reacción de foto-reducción y poder observar el impacto que tiene este material como catalizador en este tipo de reacciones. El proceso de síntesis fue llevado a cabo por el proceso de pilariamiento con tratamiento por intercambio iónico.

Posteriormente, se hicieron múltiples experimentos a diferentes condiciones de reacción, los cuales fueron diseñados con base en un diseño factorial 2<sup>K</sup> para obtener los parámetros óptimos de operación. Las condiciones óptimas de operación cumplen con el criterio de la maximización de la concentración de compuestos orgánicos obtenidos. Las pruebas se llevaron a cabo a una temperatura de 25°C y presión atmosférica (1.015 atm). Las condiciones de reacción fueron a una masa de catalizador W=5.0 mg en 100 mL de volumen de reacción y un flujo de CO<sub>2</sub> gas de Q=10 mL/min. Se analizaron las muestras finales de cada experimento mediante el analizador TOC-L midiendo el Carbono Inorgánico (CI) y el valor de COT (Carbono Orgánico Total) para cuantificar la cantidad de CO<sub>2</sub> absorbido y la conversión del CO<sub>2</sub> absorbido a moléculas orgánicas como el ácido fórmico (HCOOH). Además, las pruebas hechas con una solución 0.5 M de NaOH muestran no solo un aumento considerable en la absorción de CO<sub>2</sub> sino también un aumento en la concentración de compuestos orgánicos obtenidos dado por el valor del COT.

Por cromatografía de líquidos (UHPLC) se determinó la presencia del ácido fórmico obtenido del sistema de reacción, con una concentración de 13.87x10<sup>-06</sup> M (mol/L) de HCOOH a condiciones óptimas de operación en medio H<sub>2</sub>O.

## INTRODUCCIÓN

El dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), también llamado anhídrido carbónico, es una molécula inorgánica compuesta por 2 átomos de oxígeno y uno de carbono, unidos covalentemente, tiene una hibridación  $sp$  por el carbono y los oxígenos presentan hibridación  $sp^2$ . A temperatura ambiente (20-25 °C), el dióxido de carbono es un gas inodoro e incoloro, ligeramente ácido y no inflamable. Es soluble en agua cuando la presión se mantiene constante, por lo que lo podemos encontrar como dióxido de carbono en solución ( $\text{CO}_2$  acuoso); si la presión desciende ocurre la desorción del gas, dejando una masa de burbujas del gas en el medio, y de manera natural lo encontramos como un gas, pero si el  $\text{CO}_2$  es sometido a baja presión y temperatura este se vuelve líquido y llega a ser sólido formando el hielo seco.

El  $\text{CO}_2$  es un gas que ha estado presente en la atmósfera terrestre casi desde la formación de esta, y es una de las principales fuentes de carbono. Es un compuesto importante, y es un gas de efecto invernadero (GEI) que junto con el vapor de agua, metano, óxidos de nitrógeno y otros compuestos, son los responsables de mantener la temperatura adecuada del planeta. Es esencial para albergar la vida como la conocemos y mantener ese equilibrio es responsabilidad de todos.

Los usos del  $\text{CO}_2$  van desde su aplicación para las bebidas gasificadas (carbonatadas) como lo son la cerveza y bebidas refrescantes, es un compuesto liberado de la fermentación por la levadura, se usa como extintor debido a su densidad, en fotosíntesis y respiración de los seres vivos, como conservador de bebidas, es un reactivo para síntesis de moléculas y compuestos de alto valor agregado, y en años recientes uno de los usos del  $\text{CO}_2$  es su empleo para la producción de combustibles de nueva generación, entre otros.

El principal problema de este compuesto no es su existencia, más bien es que está en exceso en la atmósfera terrestre y es el principal causante del calentamiento global, ya que es un gas de efecto invernadero (GEI). Sin este compuesto en la atmósfera terrestre, no se podría albergar la vida en el planeta, pero su exceso puede desatar una infinidad de fenómenos que pudieran ser catastróficos, como el

aumento en la temperatura media del planeta, el derretimiento de los polos y otros efectos meteorológicos que pueden incidir en otras catástrofes medio-ambientales.

Debido a las actividades humanas, la cantidad de CO<sub>2</sub> liberada a la atmósfera ha aumentado considerablemente en los últimos años, esto es preocupante debido a que se ha roto el equilibrio entre el CO<sub>2</sub> presente y disponible, que puede ser aprovechado por la biomasa, océanos y otros receptores de este compuesto, y el que se encuentra en exceso y causa el efecto conocido como calentamiento global.

El CO<sub>2</sub> es un compuesto que es útil para obtener combustibles de nueva generación. Las moléculas orgánicas más simples con un solo átomo de carbono como lo son el metano (CH<sub>4</sub>), metanol (CH<sub>3</sub>OH), formaldehído (HCHO) y ácido fórmico (HCOOH) pueden oxidarse (la mayoría por combustión) hasta CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O, al igual que los alcoholes de cadena larga y también los hidrocarburos (butanos y butenos). En un proceso inverso, podemos partir de CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O para obtener estas moléculas orgánicas por reducción química del CO<sub>2</sub>. La síntesis de combustibles puede presentarse como la única vía de conversión que realmente puede tener un impacto significativo en la reducción de las emisiones de CO<sub>2</sub>.

Existen procesos acoplados o modificados en el proceso de reducción de compuestos químicos, uno de los procesos es la foto-reducción. La foto-reducción hace uso de una fuente de fotones (luz UV o visible) y el uso de un catalizador que presenta propiedades de un semiconductor para provocar reacciones REDOX en presencia de luz. Comparando la reducción con agentes químicos con la foto-reducción, podemos decir que esta última ocurre en condiciones suaves y con un menor gasto energético debido a que la reducción química requiere de una considerable cantidad de energía para alcanzar las condiciones de reacción (temperatura y presión), además de que los reactivos utilizados para la reducción química son extremadamente nocivos para la salud y el ambiente. La fuente de radiación utilizada sobre el semiconductor genera que un fotón incida en la banda de valencia y excite un electrón desde la banda de valencia hasta la banda de conducción, con energía igual o superior a la banda prohibida del semiconductor. Los electrones de la banda de conducción migrarán a las moléculas mediante una

transferencia de electrones y reducirán a la molécula de interés hasta compuestos orgánicos ya mencionados. Además, el uso de radiación UV es de importancia tanto en la excitación de la molécula de CO<sub>2</sub>, como en la activación del catalizador (Fe-PILC's). Este material de arcillas pilareadas con metales como Fe y/o Cu ha sido considerado en la última década como un foto-catalizador eficaz.

Las Fe-PILC's han sido utilizadas ampliamente en reacciones químicas, como convertidores catalíticos en los escapes de los automóviles, como catalizador en reacciones de oxidación de materia orgánica mediante procesos de oxidación avanzada (POA), en adsorción de moléculas para su conversión debido a la alta porosidad, volumen de poro y de una elevada área interlaminar que contiene sitios ácidos importantes para procesos de quimisorción y reacción química. Además del empleo de estos materiales como fuente de hierro en la obtención del reactivo de Fenton para la degradación de contaminantes orgánicos. La importancia de estos materiales no solo radica en su uso como catalizador, sino también en que es utilizado para lodos de perforación, en moldes de fundición, entre otros usos.

De acuerdo con el conocimiento del autor, éste es el primer trabajo donde no solo se reporta la foto-reducción de CO<sub>2</sub> catalizada con arcillas pilareadas con hierro, sino también su optimización.

Esta optimización consistió en determinar aquellos parámetros de operación que maximicen el valor en la respuesta; concentración de moléculas orgánicas dada por Carbono Orgánico Total (COT). Esto se logra mediante el empleo de un diseño experimental 2<sup>K</sup>, que consiste en un diseño central compuesto centrado en sus caras (DCCCC) y, mediante la metodología de superficie de respuesta. Se determinó la importancia de los 2 parámetros estudiados, el efecto que tiene cada uno de los parámetros y su interacción en la maximización de compuestos orgánicos, principalmente HCOOH. Los dos parámetros de operación estudiados fueron la masa de catalizador (W) en mg/L de volumen de reacción y flujo volumétrico de CO<sub>2</sub> (Q) en mL/min.

Para realizar este trabajo de investigación se plantearon la siguiente hipótesis y objetivos.

## **HIPÓTESIS**

Las arcillas pilareadas con hierro catalizan la foto-reducción de CO<sub>2</sub> hacia ácido fórmico.

## **OBJETIVOS**

### **OBJETIVO GENERAL**

Obtener ácido fórmico a partir de CO<sub>2</sub> mediante foto-reducción asistida con arcillas pilareadas con hierro.

### **OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- 1- Sintetizar arcillas pilareadas con hierro al modificar una arcilla natural por un proceso de intercambio iónico.
- 2- Establecer el efecto del flujo de CO<sub>2</sub> en su absorción y en la producción de ácido fórmico.
- 3- Establecer el efecto de las arcillas pilareadas con hierro en la foto-reducción de CO<sub>2</sub>.
- 4- Encontrar las condiciones óptimas de operación para la producción de ácido fórmico por medio del proceso de foto-reducción de CO<sub>2</sub>.

---

---

# CAPÍTULO 1

# ANTECEDENTES



## 1.1. CO<sub>2</sub> Y EFECTO INVERNADERO

Se entiende como efecto invernadero al mecanismo por el cual determinados gases retienen parte de la radiación que el suelo emite por haber sido calentado por la radiación externa solar y que calienta la atmósfera de la tierra; estos gases son llamados gases de efecto invernadero (GEI). La composición de las capas de la atmósfera afecta directamente al efecto invernadero, esto debido a que la atmósfera funciona como un filtro que permite el paso de los rayos solares, parte de los cuales son absorbidos por la superficie terrestre (lo que hace que ésta y otros componentes se calienten), y la radiación restante se emite en dirección contraria. Una parte de la radiación que se emite en dirección al espacio es absorbida por los gases que hay en la atmósfera, principalmente por el gas CO<sub>2</sub> y por las nubes, lo que origina una sucesión de absorción y una posterior emisión de la radiación hacia las capas superiores de la atmósfera y de vuelta hacia la superficie terrestre.

La atmósfera de la tierra está compuesta principalmente por capas que contienen una diferente densidad de gases, la mayor densidad de gases se concentra cerca de la superficie terrestre, en los primeros 50 km, en donde podemos distinguir dos capas: la Tropósfera y Estratósfera (Sueker, 2006). Estas dos capas juntas conforman el 99% de la masa total de la atmósfera, por lo que, la mayoría de los compuestos que son clave en el efecto invernadero se encuentran concentrados en estas dos capas de la atmósfera terrestre, alrededor del 75% de la masa total de la atmósfera se encuentra en la tropósfera que es la capa que está más próxima a la superficie terrestre y donde se encuentran los gases con la mayor densidad. Existen en la atmósfera *gases invernadero* y *gases de efecto invernadero*, los primeros son aquellos que conforman principalmente a la atmósfera; nitrógeno (N<sub>2</sub>) y oxígeno (O<sub>2</sub>) que constituyen un 78% y 21% respectivamente, y los segundos corresponden al 1% restante de la composición de la atmósfera entre los que se encuentran el metano (CH<sub>4</sub>), óxidos de nitrógeno (NO<sub>x</sub>) y los más importantes y que se encuentran en mayor proporción; vapor de agua (H<sub>2</sub>O) y dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>). El metano (CH<sub>4</sub>), óxidos de nitrógeno (NO<sub>x</sub>), compuestos clorofluorocarbonados (CFCs) se encuentran en bajas cantidades

(gases traza). Por encima de la estratósfera tenemos la capa de ozono ( $O_3$ ) que está compuesta principalmente por el gas por el que lleva su nombre. Si la atmósfera estuviera formada sólo por  $N_2$  y  $O_2$ , sería tan respirable como ahora, pero la temperatura típica de la Tierra sería de  $-18\text{ }^\circ\text{C}$ , igual que si no hubiera atmósfera **(Toharia 1984 & Voituriez 1994)**.

El  $CO_2$  al igual que el vapor de agua y algunos otros compuestos como el metano ( $CH_4$ ) son los responsables del efecto invernadero, ya que estas moléculas absorben de manera eficiente la radiación de baja energía (ondas de longitud grande cargadas hacia el infrarrojo) que es reflejada por la superficie terrestre, esta radiación llega a la superficie terrestre con alta energía (ondas de longitud corta cargadas hacia la luz visible y ultravioleta). La concentración de estos compuestos en la atmósfera es de vital importancia para albergar vida en la tierra con una temperatura media de  $15\text{ }^\circ\text{C}$ , y la composición de  $CO_2$ , y otros gases de efecto invernadero, disminuye conforme se aleja de la superficie terrestre. Mientras más gases de efecto invernadero como el  $CO_2$  se encuentren en la atmósfera terrestre, mayor será la temperatura global del planeta, y mientras menos haya, más fría será la tierra **(Sueker, 2006)**.

Los efectos del Calentamiento Global son resultado de la actividad humana y de procesos naturales los cuales no son cuantificables con certeza, pero sabemos de antemano que la quema de combustibles fósiles, tala de árboles, generación de electricidad, entre otras, inciden significativamente en el aumento de la concentración de gases de efecto invernadero como el  $CO_2$  en la atmósfera. Hasta este punto es importante notar la diferencia entre Calentamiento Global y Efecto Invernadero; mientras que el primero muestra el fenómeno por el cual aumenta la temperatura promedio del planeta, el segundo explica el mecanismo por el que ocurre.

El  $CO_2$  ha estado presente en la atmósfera terrestre durante la formación de esta sobre la tierra y ha sido fundamental en el origen y mantenimiento de la vida en el planeta. El factor importante es que se han descontrolado las emisiones de  $CO_2$  hacia la atmósfera, lo que ha sido sustancial en el aumento de la temperatura media del planeta en años recientes. El aumento del  $CO_2$  es también un promotor indirecto para la

generación de otro gas de efecto invernadero; el vapor de agua, ya que, mientras aumenta la temperatura del planeta debido al aumento de CO<sub>2</sub>, se ocasiona que el agua superficial de los océanos y mares (principalmente), lagos, ríos, etc., se evapore con mucha mayor rapidez ocasionando el aumento de la concentración de vapor de agua en las capas de la atmósfera y el aumento de los gases de efecto invernadero en la atmósfera ocasiona que se retenga mayor radiación infrarroja, que es reflejada por la superficie del planeta y la cual es absorbida por los GEI, luego ocasiona que aumente la temperatura del planeta y por ende resulte que exista más vapor de agua principalmente en la tropósfera. Estos gases a su vez desatan una serie de eventos en cadena que en mayor o menor medida inciden en la generación de mayor cantidad de gases que van directamente hacia la atmósfera.

La curva de Keeling que corresponde a la Figura 1.1, desarrollada en 1958 por el científico estadounidense Charles David Keeling, muestra los niveles de CO<sub>2</sub> en la atmósfera. Keeling comenzó a analizar muestras de aire en Mauna Loa, Hawái. De los datos de la curva se puede apreciar el aumento en la cantidad de CO<sub>2</sub> en la atmósfera y se puede prever el aumento de la concentración de CO<sub>2</sub> para los años venideros si las actividades que generan las emisiones de este continúan o si aumentan los procesos de emisión. La concentración de dióxido de carbono atmosférico global creció 2.87 partes por millón (ppm) durante 2018.

Este gráfico nos muestra no solo datos de concentración de CO<sub>2</sub> en el mundo, sino que también marca una tendencia de aumento de este gas de efecto invernadero. Así que la concentración de CO<sub>2</sub> sigue creciendo de una manera acelerada. Los científicos determinan un límite máximo de concentración global, aunque este límite se ha estado modificando durante algunos años al exceder un nivel máximo de dióxido de carbono, este límite fue de 400 ppm hasta hace algunos años, aunque esta cifra ya se ha superado y ahora los científicos estiman que el límite máximo será de 450 ppm; esto antes de que se generen catástrofes incontrolables. Si llegamos a exceder esos límites máximos, se podrá dar origen a fenómenos catastróficos irreversibles, como el derretimiento de los polos, aumento en el nivel del mar y algo de vital interés es el aumento de la temperatura global. El aumento de la temperatura no sólo sería

perjudicial en algunos casos, como lo son las sequías extremas, además el aumento en la temperatura puede aumentar los niveles de CO<sub>2</sub>, ya que, el derretimiento de los polos causaría la desorción del CO<sub>2</sub> que se encuentra absorbido cerca de los polos, lo que desencadenaría en catástrofes mayores y aumenta los riesgos potenciales antes mencionados.

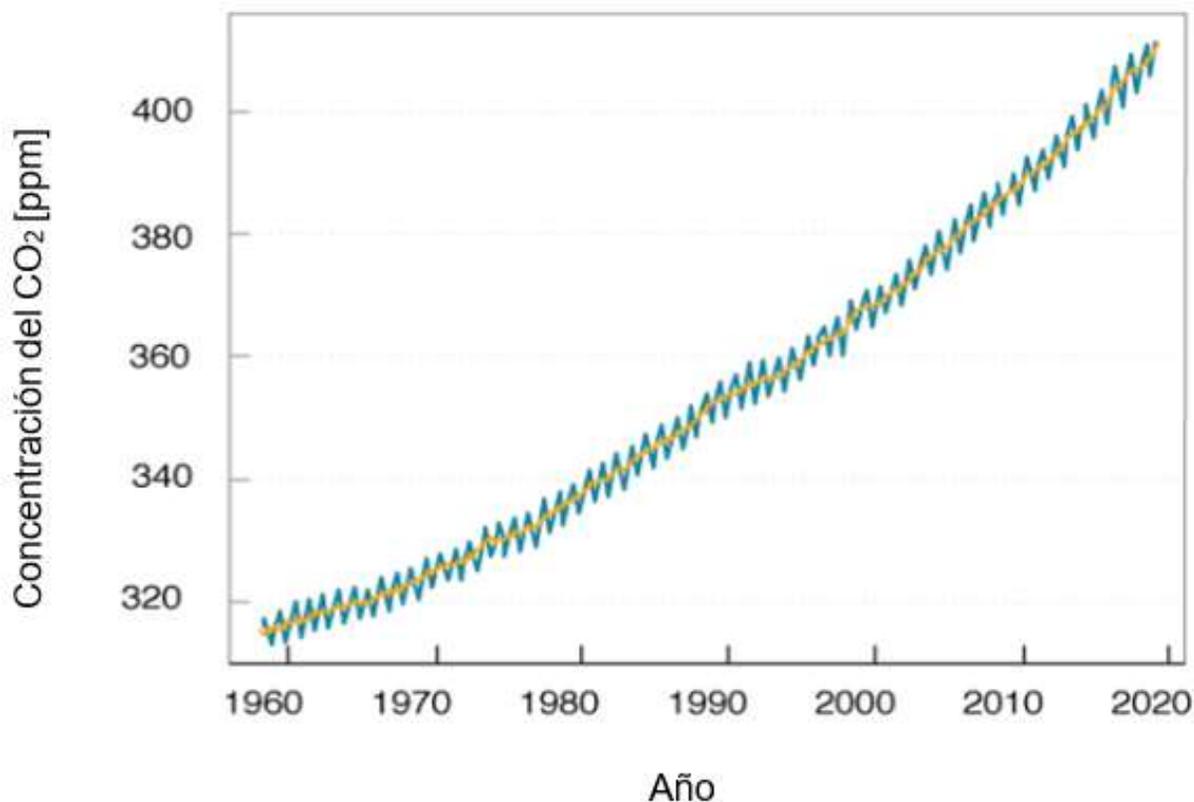


Figura 1.1. Curva de Keeling; Aumento de la concentración en ppm de CO<sub>2</sub> (TPO, 2020)

El 68% de las emisiones globales vienen de sólo diez países entre ellos México, contribuyendo con el 1.68%. Las principales fuentes de emisiones de los Gases de Efecto Invernadero (GEI) en México son el transporte, la generación de electricidad y la industria (WWF, 2020). Además de los GEI antes mencionados, podemos mencionar algunos otros gases que se han sumado a los compuestos ya existentes en la contribución del calentamiento global. En total son 6 los gases catalogados como

GEI que se encuentran incluidos en el anexo A del protocolo de Kioto **(INEGYCEI, 2018)**:

- Dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) generado de la respiración de los seres vivos, descomposición de materia orgánica y de la quema de combustibles fósiles e incendios forestales.
- Metano ( $\text{CH}_4$ ) que es emitido por humedales y del proceso digestivo de los rumiantes.
- Vapor de agua ( $\text{H}_2\text{O}$ ) generado por la evaporación del agua superficial en ríos, lagos, mares, etc., además es un producto de la combustión de los combustibles fósiles.
- Hexafluoruro de azufre ( $\text{SF}_6$ ) utilizado en procesos industriales como en la desgasificación del aluminio.
- Óxidos de nitrógeno ( $\text{NO}_x$ ) proveniente de la descomposición bacteriana de la materia orgánica.
- Compuestos clorofluorocarbonados (CFC), estos últimos identificados como perfluorocarbonos (PFC) e hidrofurocarbonos (HFC), los cuáles son utilizados y emitidos debido a su uso en refrigerantes de aires acondicionados y refrigeradores, y de los propelentes en aerosoles. Estos gases son los principales responsables del adelgazamiento de la capa de ozono, son de larga vida e inertes a condiciones normales de presión y temperatura, pero una vez llegando a la capa de ozono pierden su estabilidad química y reaccionan de manera eficaz con el ozono consumiéndolo **(Bruhl et al., 1990)**.

Para el año 2017, los gases más relevantes que se emiten en nuestro país son el  $\text{CO}_2$  y el  $\text{CH}_4$  con un 48% y 19%, respectivamente. **(INEGYCEI, 2018)**.

Para revertir lo anteriormente descrito, se han establecido diferentes estrategias tales como la captura y transformación de  $\text{CO}_2$ , uso de biocombustibles que generan mucho menos  $\text{CO}_2$  que los combustibles fósiles y la generación limpia de energía eléctrica. Con respecto a la captura de este gas, uno de los procesos más ensayados es la absorción. En cuanto a su transformación hay varias iniciativas como electro-

reducción, foto-reducción, entre otras. La consulta de publicaciones recientes más destacadas acerca de la absorción, adsorción y transformación de CO<sub>2</sub> por diferentes vías como electro-reducción y foto-reducción se muestran a continuación:

- Carbon dioxide adsorption studies on modified montmorillonite clay/reduced graphene oxide hybrids at low pressure **(Stanly et al., 2019)**.
- Experimental study of CO<sub>2</sub>-saturated water-illite/kaolinite/montmorillonite system at 70-80 °C, 100-105 bar **(Sendula et al., 2017)**.
- Evaluation of two fibrous clay minerals (sepiolite and palygorskite) for CO<sub>2</sub> capture **(Cecilia et al., 2018)**.
- CO<sub>2</sub> adsorption on amine-functionalized clays **(Gómez-Pozuelo et al., 2019)**.
- Effect of general montmorillonite and Cloisite 15A on structural parameters and performance of mixed matrix membranes contact for CO<sub>2</sub> absorption **(Rezai et al., 2015)**.
- Diffusive transport and reaction in clay rocks: A storage (nuclear waste, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>), energy (shale gas) and water quality issue **(Charlet et al., 2017)**.
- Thermal Reduction of CO<sub>2</sub> with Activated Alkali Metal Aluminum Hydrides for Selective Methanation **(Zhao et al., 2020)**.
- Syngas production by thermochemical conversion of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O using a high-temperature heat pipe based reactor **(Pearlman & Chen, 2012)**.
- Alternative photocatalysts to TiO<sub>2</sub> for the photocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> **(Nikokavoura & Trapalis, 2017)**.
- Regulation of Coordination Number over Single Co Sites: Triggering the Efficient Electroreduction of CO<sub>2</sub> **(X. Wang et al., 2018)**.
- Electrochemical reduction of CO<sub>2</sub> to formate catalyzed by electroplated tin coating on copper foam **(Y. Wang et al., 2016)**.
- Photocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> by Pt-loaded TiO<sub>2</sub> in the mixture of sub- and supercritical water and CO<sub>2</sub> **(Kometani et al., 2017)**.
- Photocatalytic reduction of carbon dioxide to methanol using nickel-loaded TiO<sub>2</sub> supported on activated carbon fiber **(Sharma & Lee, 2017)**.

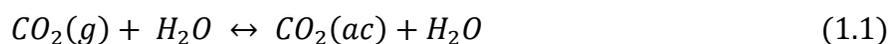
Por su relación con el presente trabajo a continuación se aborda con mayor detalle la absorción y la foto-reducción de dióxido de carbono.

## 1.2. ABSORCIÓN DE CO<sub>2</sub>

La absorción de gases es una operación física que describe la transferencia de masa de un gas (soluto) a otro medio como un líquido. Se aprovechan algunas de las características, como la solubilidad del gas en el medio, para poder obtener soluciones del soluto en el líquido. El proceso inverso es llamado desorción y se caracteriza por la pérdida del soluto en el líquido.

La absorción de CO<sub>2</sub> en un medio como el agua (H<sub>2</sub>O), soluciones alcalinas (NaOH, KOH) o soluciones con aminas (Dietanolamina, Monoetanolamina) ocurre de manera habitual, mucho más de lo que podemos imaginar. Esta operación es usada principalmente para la obtención de una solución concentrada del soluto en el líquido, para la eliminación de un soluto no deseado en una corriente gaseosa, y tiene aplicaciones industriales como en la carbonatación de agua para bebidas gaseosas. La problemática del uso de soluciones de aminas o de amoníaco frío para la absorción de moléculas de CO<sub>2</sub>, es que la técnica muestra varios inconvenientes relacionados con el alto consumo de energía requerida para su regeneración y la alta evaporación de las especies de aminas debido a su baja estabilidad térmica, que causa la corrosión de los equipos y la pérdida de efectividad a lo largo de los ciclos (Vilarrasa-García et al., 2017).

Existen sistemas en donde el fenómeno de la difusión o transferencia de masa viene acompañado por una reacción entre el gas absorbido y el mismo disolvente, para el caso del CO<sub>2</sub> gaseoso en H<sub>2</sub>O tenemos las siguientes reacciones en equilibrio (Gabbito et al., 2019),



En un primer paso (reacción 1.1) el CO<sub>2</sub> de la corriente gaseosa se transfiere por el mecanismo de absorción en el medio líquido (H<sub>2</sub>O), obteniendo una concentración de CO<sub>2</sub> en solución en el agua. En la reacción 1.2 ya tenemos al soluto (CO<sub>2</sub>) en el medio, por lo que posterior a esto, el CO<sub>2</sub> acuoso reacciona con el agua presente en el medio para la formación del ácido carbónico (H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>). Es importante mencionar que las reacciones de absorción y reacción del CO<sub>2</sub> (reacciones 1.1 y 1.2) son reacciones reversibles, por lo que existen factores que podrán hacer que la dirección de la reacción tienda hacia los reactivos, por lo que, en situaciones particulares podemos ver el fenómeno inverso; la desorción.

De la Tabla 1.1, podemos ver que tiene que llevarse a cabo la absorción de CO<sub>2</sub> al medio para que puedan ocurrir las reacciones posteriores. El medio alcalino acelera la formación de los iones bicarbonato (HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>) y carbonato (CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>), la reacción que muestra la formación del ácido carbónico, es muy lenta y puede descuidarse en la mayoría de las circunstancias (Gabbito et al., 2019).

Tabla 1.1. Comparación de absorción y reacción de CO<sub>2</sub> en agua y en una solución de NaOH

Absorción de CO <sub>2</sub> en H <sub>2</sub> O como disolvente o como medio de solución	
$CO_2(g) + H_2O \leftrightarrow CO_2(ac) + H_2O$ (1.1)	
Absorción y reacción de CO <sub>2</sub> en H <sub>2</sub> O	Absorción y reacción de CO <sub>2</sub> en NaOH (ac)
Formación del ácido carbónico $CO_2(ac) + H_2O \leftrightarrow H_2CO_3$ (1.2)	Formación del ion bicarbonato $CO_2(ac) + OH^-(ac) \leftrightarrow HCO_3^-$ (1.5)
Formación del ion bicarbonato $H_2CO_3 \leftrightarrow HCO_3^- + H^+$ (1.3)	Formación del ion carbonato $HCO_3^- + OH^-(ac) \leftrightarrow CO_3^{2-} + H_2O$ (1.6)
Formación del ion carbonato $HCO_3^- \leftrightarrow CO_3^{2-} + H^+$ (1.4)	

En otros casos tenemos que la reacción de CO<sub>2</sub> (ac) con alguna solución de hidróxido de metales alcalinos (NaOH, por ejemplo) nos da de forma rápida la formación del ion bicarbonato (HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>). Esta reacción puede mejorar la transferencia de masa incluso cuando la concentración de los iones hidroxilo es baja (Gabbito et al., 2019).

Las concentraciones de equilibrio del CO<sub>2</sub> molecular son proporcionales a la presión parcial en la fase gas, según la ley de Henry.

Formado el ácido carbónico, éste se disocia (ácidos de Bronsted-Lowry) en una base conjugada y el protón (H<sup>+</sup>). A continuación se muestran los valores de las constantes de disociación ácida del ácido carbónico (Cotton & Wilkinson, 1969),

$$\frac{[H^+][HCO_3^-]}{[H_2CO_3]} = 4.16 \times 10^{-7} \quad (1.7)$$

$$\frac{[H^+][CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} = 4.84 \times 10^{-11} \quad (1.8)$$

En este contexto, es importante el desarrollo de nuevos materiales funcionales que nos permitan la captura de CO<sub>2</sub>, ya que la absorción de CO<sub>2</sub> en H<sub>2</sub>O es un proceso sencillo, se considera de un costo elevado y la selectividad en cuanto a la absorción es baja. Este hecho hace necesario el desarrollo de adsorbentes económicos para abaratar el costo en la captura y almacenamiento de las moléculas de CO<sub>2</sub>. En este sentido, el mineral de arcilla es un material disponible y versátil que puede usarse como intercambiador de iones, absorbente o catalizador debido a sus propiedades fisicoquímicas (Vilarrasa-García et al., 2017).

### 1.2.1. VARIABLES QUE AFECTAN LA ABSORCIÓN

Es importante mencionar que la absorción de un gas en un líquido es mucho más eficaz si esta viene acompañada por una reacción química. Para una corriente gaseosa donde se pretende separar uno o más componentes de la mezcla se utiliza

con frecuencia la absorción seguida de una reacción química para lograr una separación más completa de un soluto (Treybal, 2008).

- **Temperatura**

Una de las variables que mayor incide en la absorción del CO<sub>2</sub> es el efecto térmico. Es necesario conocer el tipo de gas a absorber para reconocer la importancia de la temperatura en esta operación, para el caso del CO<sub>2</sub> tenemos que existen efectos que en conjunto pueden o no incidir en la absorción del CO<sub>2</sub> en el H<sub>2</sub>O, entre estos tenemos,

- El calor de disolución del soluto que incluye el calor de condensación, calor de mezcla y calor de reacción (Perry, 2012).
- El calor de condensación o vaporización del disolvente.
- El intercambio de calor que se produce en el área interfacial (interfase gas-líquido).
- La pérdida de calor debida al uso de sistemas de enfriamiento.
- El aumento de la temperatura tiende a hacer incrementar la velocidad de reacción química y a disminuir la solubilidad del reaccionante en el disolvente interfacial (Perry, 2012). El agua, sobretodo el agua fría (cerca de los polos), puede disolver grandes cantidades de CO<sub>2</sub>, retornando de nuevo a la atmósfera cuando el agua se calienta por la circulación oceánica (cuando llega cerca del Ecuador) (Sueker, 2006).

- **Presión**

Si la temperatura permanece constante, y se quiere aumentar la solubilidad, ésta aumentará con la presión. Si a una concentración dada de líquido la presión en el equilibrio es alta, se dice que el gas es relativamente insoluble en el líquido (Treybal, 2008). Para el caso de la foto-reducción de CO<sub>2</sub>, la absorción y la conversión aumentarán si la presión lo hace.

- **Solubilidad**

La solubilidad y viscosidad son variables que participan en la absorción de manera conjunta. La solubilidad de un gas depende de la temperatura y este fenómeno es descrito por la ley de van't Hoff para el equilibrio móvil, que menciona que si se aumenta la temperatura de un sistema de equilibrio, el sistema absorberá calor. En este tipo de sistemas, si aumenta la temperatura, la solubilidad disminuye. Se hace uso de las constantes de la ley de Henry para expresar las solubilidades de los gases en líquidos donde la cantidad de gas que es disuelta en una cantidad de solvente es directamente proporcional a la presión parcial que ejerce el gas sobre la solución.

$$P_A = Hx_A \quad (1.9)$$

Donde  $H$  es la constante de la ley de Henry en unidades de presión/-fracción mol. La constante de la ley de Henry para  $\text{CO}_2$  en  $\text{H}_2\text{O}$  a  $25^\circ\text{C}$ , tiene un valor de:  $H \approx 0.164 \times 10^{-4} \text{ atm/fracción mol}$  (Hines & Maddox, 1987).

La solubilidad del  $\text{CO}_2$  incrementa conforme la temperatura baja y decrece si la temperatura aumenta (Brown, 2009).

- **Disolvente**

El medio o disolvente debe de contar con ciertas características que lo hagan ser considerado para el proceso de absorción. El  $\text{H}_2\text{O}$  es el disolvente universal por excelencia, es barato y diluye una cantidad considerable de compuestos, aunque deben de considerarse otros aspectos.

Los disolventes deben de tener una naturaleza química similar al soluto a absorber. Con frecuencia, la reacción química entre el soluto y el disolvente produce una mayor solubilidad, aunque, si se quiere recuperar el disolvente para volverlo a utilizar, la reacción debe ser reversible (Treybal, 2008).

La volatilidad es importante, por lo que se requiere que el disolvente tenga una presión de vapor baja, esto debido a que el  $\text{CO}_2$  que sale del sistema puede estar saturado con el disolvente y hay pérdidas considerables del gas que no es absorbido en el medio. Se requiere que el  $\text{H}_2\text{O}$  pueda volver a utilizarse en más procesos.

Debido a la acidificación que genera el ácido carbónico ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ) formado en el equilibrio de la reacción, el material del sistema de reacción debe de ser químicamente inerte, resistente a la corrosión, accesible y de bajo costo.

- **Densidad**

La densidad es una magnitud importante en ambas fases para la operación de absorción (fase líquida y fase gas). Nos ayuda a determinar flujos molares, máscos y volumétricos. Se aprovecha la baja densidad que tienen los gases, por lo que, el gas en un sistema de absorción ascenderá. La moderada a alta densidad de los líquidos es aprovechada para que descienda en el sistema y de esta forma poner en contacto íntimo a ambas fases para la absorción y reacción, ya sea a contracorriente, en flujo cruzado o mediante burbujeo desde el fondo del tanque. Para determinar algunos parámetros importantes, en algunos casos, se define que la densidad del medio de absorción y de reacción es constante.

- **Viscosidad**

La viscosidad debe de ser baja para garantizar una mayor rapidez en la absorción. Para el caso de un tanque agitado donde el sistema de burbujeo se encuentra en el fondo del tanque, este puede tener problemas en la dispersión del gas debido a que la presión y el flujo del gas no son suficientes para romper la fuerza de interacción con el líquido, haciendo que el gas no fluya; altas caídas de presión en el bombeo y gran trabajo de compresión requerido por el gas.

## 1.2.2. ABSORBEDORES

El fenómeno de la absorción tiene una amplia variedad de aplicaciones que resultan bastante útiles en operaciones industriales, el mecanismo de absorción es una operación unitaria y se puede escalar para delimitar procesos que generan un alto valor agregado y que son importantes para la industria química. El diseño de equipos para la absorción de gases como CO<sub>2</sub> incluye parámetros importantes como: disolvente, flujo de gas, caudal del disolvente, geometría del equipo, temperaturas y otros efectos térmicos, presiones de operación, diseño mecánico de los equipos, entre otros. Existen equipos que son mayormente utilizados para el proceso de absorción, aunque algunos también pueden ser utilizados para otras operaciones como la destilación.

### 1.2.2.1. TORRES EMPACADAS

Las torres empacadas son columnas de contacto gas-líquido que tienen en su interior empaques o dispositivos que tienen como características: el tener un área superficial considerable, ser inertes a los compuestos que se pondrán en contacto y ser económicamente accesibles y costeables. Estos empaques constituyen el lecho empacado del equipo y pueden tener una cierta configuración dependiendo del arreglo (triangular, cuadrangular) o pueden ser colocados de manera aleatoria (al azar) a lo largo de la torre, además los flujos de las corrientes pueden ir tanto en flujo a contracorriente como a corriente paralela. Los materiales de estos dispositivos son variados y dependiendo de las condiciones de operación, encontramos materiales como cerámica, plástico, acero, cristal, entre otros (Treybal, 2008).

Estos equipos son utilizados para evitar altas caídas de presión, en procesos donde la presión de operación es baja, para evitar problemas de espuma y elevada pérdida de carga.

### **1.2.2.2. COLUMNAS DE PLATOS**

Las columnas o torres de platos son cilindros verticales que tienen en su interior platos con cierta configuración que permite que el gas y el líquido se encuentren en contacto íntimo para llevarse a cabo la absorción. Los platos pueden ser perforados y tener un arreglo para permitir el flujo ascendente de la corriente gaseosa y, en consecuencia, la generación de espuma debido al burbujeo. El proceso ocurre en cada uno de los platos que contiene el equipo y en la mayoría de los casos se espera un contacto en contracorriente (Treybal, 2008).

Las ventajas de estos equipos son su facilidad de limpieza y su mayor retención y capacidad de enfriamiento del líquido.

### **1.2.2.3. TORRES DE PAREDES MOJADAS**

Este tipo de tecnología hace uso de un cilindro vertical, como en las torres empacadas y las columnas de platos. El sistema consiste en la generación de una película delgada, que por efecto de gravedad, desciende por las paredes internas de la torre y se genera un contacto íntimo que garantiza la correcta difusión del gas hacia el disolvente. La caída de presión del gas en estas torres es probablemente menor que en cualquier otro equipo de contacto gas-líquido, para un conjunto dado de condiciones de operación (Treybal, 2008).

### **1.2.2.4. USO DE MEMBRANAS**

El uso de membranas para la absorción de CO<sub>2</sub> tiene ventajas novedosas al utilizar membranas de polímeros microporosos, que actúan como una barrera física no selectiva entre el gas y un absorbente líquido selectivo que mejora la velocidad de transferencia de masa (Rezaei et al., 2015). La desventaja del uso de estos materiales es el poco estudio que se ha hecho respecto a esta tecnología, ya que la membrana produce una resistencia extra a la transferencia de masa. El proceso se ve limitado al

tamaño de poro para la trayectoria libre media del CO<sub>2</sub>, esto lleva a la adecuación constante de las características de la membrana, el flujo de CO<sub>2</sub> y las dimensiones del equipo que las contienen.

#### **1.2.2.5. TANQUES AGITADOS DE BURBUJEO**

Los tanques o columnas de burbujeo son equipos de proceso que pueden estar agitados para la mezcla de fases homogéneas y heterogéneas. La finalidad de estos equipos radica en poner en contacto íntimo las 2 fases de los fluidos para que ocurra la transferencia de materia interfacial. En este tipo de equipos pueden llevarse a cabo reacciones químicas; si esto ocurre el dispositivo es llamado reactor. En una columna de burbujeo se pone en contacto íntimo al gas y al líquido mediante la inyección del gas con el uso de un burbujeador que puede estar localizado en el fondo del tanque o el gas puede inyectarse por la parte de arriba (columna de burbujeo de flujo descendente). Este tipo de dispositivos pueden ser operados en flujo continuo, con recirculación, o por lotes (discontinuo), este último opera de forma no estacionaria y es el reactor en el que su composición varía con el tiempo y su contenido está perfectamente agitado, aunque en cada instante de tiempo su concentración es uniforme en todos los puntos del reactor (**Levenspiel, 2004**).

El uso de estos dispositivos tiene aplicaciones variadas y consideraciones que lo hacen una opción viable para utilizarse en la foto-reducción de CO<sub>2</sub> debido a su uso en la dispersión de gases en un líquido y en conjunto suspender las partículas sólidas (reactor multifásico). Además, debido a su hidrodinámica, pueden requerir menos condiciones de diseño, haciendo que el diámetro del tanque sea importante; si el diámetro del tanque es pequeño, el burbujeador, localizado en el fondo del tanque, puede ser un simple tubo abierto a través del cual el gas llegue hasta el líquido (**Treybal, 2008**). No es recomendable el uso de otros dispositivos como las torres de platos, las torres empacadas, membranas, etc., para operaciones que incluyan sólidos en suspensión, para estos casos, la opción viable es el uso de tanques con agitación.

Un tanque agitado ha sido un equipo utilizado para reacciones catalizadas por sólidos, como lo es la hidrogenación catalítica de compuestos orgánicos. En este caso, el gas hidrógeno se dispersa a través del líquido en el cual se suspenden las partículas sólidas del catalizador, promoviendo la transferencia de masa entre el líquido y las partículas suspendidas (McCabe et al., 2007).

Este tipo de tanques puede ser utilizado para la foto-reducción de CO<sub>2</sub>. En este equipo se implementa agitación que prevea las mejores condiciones para la transferencia de masa convectiva (además de la difusión molecular) del CO<sub>2</sub> en el medio y así poder obtener el CO<sub>2</sub> acuoso que será de vital importancia para las reacciones posteriores. La agitación también nos garantiza la correcta dispersión del catalizador sólido a lo largo de todo el reactor, al mantener suspendido el material sólido requerido en la reacción de foto-reducción. En cuanto al dispositivo que inyecte al CO<sub>2</sub>, se hace uso de un difusor que es de un material inerte y que cuenta con varios orificios que regulan la cantidad de burbujas y el tamaño de estas; este difusor se encuentra en el fondo del tanque y garantiza que el gas ascienda a lo largo del reactor para poder absorber la cantidad requerida de CO<sub>2</sub>.

Las ventajas del uso de estos tanques son:

- Control del diámetro de las burbujas.
- El burbujeador puede funcionar como un medio de agitación.
- En particular, este es el caso cuando se requiere una reacción química entre el gas disuelto y un componente del líquido.
- Cuando se requiere una caída de la presión del gas muy baja.
- Cuando hay sólidos suspendidos (catalizador). En otros equipos como una torre empacada, la torre se verá obstruida por estos sólidos.
- Los tanques en agitación mantienen, con mayor facilidad, suspendidos a los sólidos.
- El agitador proporciona turbulencia que nos produce altos coeficientes de transferencia de masa.

- La agitación mecánica que se provee al tanque es útil para generar una mayor área interfacial que promueva la transferencia del soluto a la fase líquida.
- La agitación puede causar que el diámetro de las burbujas disminuya hasta que estas puedan romperse.
- El uso de impulsores pequeños a velocidades altas son adecuados para dispersar gases y líquidos.
- Tanques agitados profundos para garantizar un mayor tiempo de absorción y reacción. La coalescencia de las burbujas del gas en el líquido disminuye por la agitación y por la disminución del diámetro de las burbujas.

### 1.2.3. CORRELACIONES DE SHERWOOD CON REYNOLDS

Es importante mencionar que existen medios externos que nos ayudarán a promover la transferencia de masa para obtener un fenómeno derivado llamado transferencia de masa convectiva. Los equipos que existen para operaciones gas-líquido utilizan y requieren información sobre coeficientes de transferencia de masa moleculares y coeficientes de transferencia de masa convectivos.

Existen analogías para determinar algunos parámetros y la interacción entre éstos, pero son difíciles de determinar por sí solos, por lo que se hace uso de la relación entre la transferencia de momentum, la transferencia de calor y la transferencia de masa. Podemos tener la certeza de conocer algunos parámetros de la transferencia de masa y desconocer algunos otros valores que pueden ser fácilmente determinados con datos para la transferencia de calor, de igual forma, podemos desconocer valores que pueden ser fácilmente determinados por la transferencia de masa. Algunas variables relacionadas a la transferencia de masa convectiva son: velocidad ( $V$ ), viscosidad ( $\mu$ ), densidad ( $\rho$ ), coeficiente de difusividad del soluto en el líquido ( $D_L$ ), coeficiente de transferencia de masa convectiva ( $k_C$ ), entre otras. Estas analogías son el resultado de estudios acerca de la mecánica de fluidos y de la transferencia de calor y masa, donde el número de Sherwood ( $Sh$ ) referido a la transferencia de masa es análogo al número de Nusselt ( $Nu$ ) referido a la transferencia de calor convectiva; el número de

Schmidt ( $Sc$ ) admite la misma relación para el momentum y la transferencia de masa que el número de Prandtl ( $Pr$ ) para el momentum y la transferencia de calor (**Hines & Maddox, 1987**). Algunos de los números adimensionales mencionados anteriormente se definen de la siguiente manera:

$$Pr = \frac{\mu/\rho}{k/\rho C} = \frac{\nu}{\alpha} = \frac{\text{difusividad de momentum}}{\text{difusividad térmica}} \quad (1.10)$$

$$Sc = \frac{\nu}{D_{AB}} = \frac{\text{difusividad de momentum}}{\text{difusividad de masa}} \quad (1.11)$$

$$Re = \frac{\rho dV}{\mu} = \frac{dV}{\nu} \quad (1.12)$$

Donde  $\nu$  es la viscosidad cinemática,  $k$  es la conductividad térmica,  $\rho$  la densidad,  $C$  es el calor específico a presión constante y  $\alpha$  la difusividad térmica.

El número de Sherwood se define como la relación entre la transferencia de masa convectiva y la difusividad de masa, y se define de la siguiente manera:

$$Sh = \frac{k_C d}{D_L} \quad (1.13)$$

(**Treybal, 2008**).

Donde  $k_C$  es el coeficiente de transferencia de masa convectiva [=] m/s.

$d$ = Diámetro de la columna o tubo [=] m.

$D_L$ = Coeficiente de Difusividad del soluto en la fase líquida [=] m<sup>2</sup>/s.

Puede realizarse una estimación de los coeficientes de transferencia individuales utilizando una correlación. En la literatura se presentan diferentes correlaciones determinadas por diferentes autores y cada una de ella tiene sus limitaciones y su aplicación para sistemas específicos.

El número de Reynolds (Re) es adimensional y puede tener variaciones respecto a la forma de calcularse, en gran parte estas variaciones dependen del sistema utilizado.

Para tanques agitados tenemos que el número de Reynolds del agitador (impulsor) se define por,

$$Re = \frac{D^2 N \rho}{\mu} \quad (1.14)$$

**(Baffles & Whitaker, 2019).**

Donde:

$D$ =Diámetro del impulsor [=] m

$N$ =Velocidad del agitador [=] rev/s

$\rho$ =Densidad del fluido [=] kg/m<sup>3</sup>

$\mu$ =Viscosidad [=] kg/ (m · s)

Para poder considerar las analogías entre transferencia de momentum, calor y masa es necesario tener en cuenta los siguientes aspectos que limitan su uso:

- Las condiciones de flujo y la geometría deben ser las mismas.
- Muchos de los números no consideran el caso en el que se lleve a cabo una reacción química. La mayoría de los datos de transferencia de calor están basados en situaciones en donde no interviene la transferencia de masa. Para esta situación se consideran coeficientes que adecuan los datos.
- Las condiciones de frontera deben de ser las mismas; la transferencia de calor debe de empezar en un mismo valor que la transferencia de masa.

Las consideraciones anteriores corresponden a un régimen de flujo turbulento en donde se consideran a las difusividades turbulentas o de “remolino” **(Treybal, 2008)**, que son denotadas por  $E_v$ ,  $E_H$  y  $E_D$  para transferencia de momentum, calor y masa, respectivamente. A causa de la alta velocidad de transferencia debida al movimiento de los elementos del fluido en esta región, causada por la turbulencia, la difusión molecular contribuye poco al proceso de transporte global, por lo que se puede despreciar.

El coeficiente de transferencia de masa convectivo se puede determinar mediante el uso de la correcta correlación que pueda adecuarse al sistema. Para este caso tenemos la correlación (1.15).

$$Sh_L = \frac{F_L d_p}{c D_L} = 2 + b' Re_G^{0.779} Sc_L^{0.546} \left( \frac{d_p g^{1/3}}{D_L^{2/3}} \right)^{0.116} \quad (1.15)$$

*Burbujas de gas aisladas:*  $b' = 0.061$

*Enjambre de burbujas:*  $b' = 0.0187$

**(Treybal, 2008).**

Donde  $Sh_L$  corresponde al número de Sherwood,  $F_L$  es el coeficiente de transferencia de masa dado en  $\text{Kmol/m}^2 \cdot \text{s}$ ,  $d_p$  es el diámetro de burbuja,  $c$  es la densidad molar,  $D_L$  es el coeficiente de difusividad del soluto en el líquido,  $b$  es un coeficiente específico que toma valores dependiendo del sistema de burbujeo,  $Re_G$  corresponde al número de Reynolds para la fase gas,  $Sc_L$  es el número de Schmidt en la fase líquida y  $g$  es la aceleración de la gravedad. El número de Sherwood también puede considerarse de la forma en la ecuación (1.13) con unidades en m/s del coeficiente de transferencia de masa  $k_C$ .

La correlación (1.15) es utilizada si tenemos las siguientes consideraciones:

- La resistencia de la fase líquida es la que controla al proceso de transporte de materia.
- Los coeficientes para la fase gaseosa se consideran despreciables.

El número de Reynolds para el gas debe de calcularse con la velocidad de deslizamiento  $V_s$ , como se muestra en la ecuación (1.16).

$$Re_G = \frac{d_p V_s \rho_L}{\mu_L} \quad (1.16)$$

Donde  $d_p$  corresponde al diámetro de burbuja,  $V_S$  es la velocidad de ascensión o deslizamiento de las burbujas,  $\rho_L$  la densidad del líquido y  $\mu_L$  la viscosidad del líquido.

Si la velocidad del líquido es grande, el tamaño de la burbuja será alterado por la turbulencia producida por el impulsor del tanque y la coalescencia de las burbujas. La coalescencia de las burbujas aumenta en donde el líquido se mueve más lentamente, ocasionando el aumento del diámetro de las burbujas y la disminución del área local.

Se tienen algunas otras correlaciones simplificadas para la determinación de los valores de los números adimensionales antes mencionados. Tenemos la siguiente correlación (1.17), que similar a la correlación (1.15), considera que la mayor resistencia a la transferencia de masa se encuentra en la fase líquida (Treybal, 2008).

$$Sh_L = 2.0 + 0.31Ra^{1/3} \quad (1.17)$$

Donde  $Ra$  es el número de Rayleigh.

$$Ra = \frac{d_p^3 \Delta \rho g}{D_L \mu_L} \quad (1.18)$$

Esta correlación es independiente de la potencia del agitador. Esto se debe a que  $\Delta \rho$  es tan grande para mezclas gas-líquido que el movimiento de las burbujas determina la rapidez de la transferencia de masa (Treybal, 2008).

### 1.3. REDUCCIÓN DE CO<sub>2</sub>

El CO<sub>2</sub>, en la forma en que lo conocemos, es considerado un componente en exceso y un gas de efecto invernadero (GEI) que ha tenido un considerable aumento en estos últimos años y ha ocasionado que el efecto invernadero, del cual es partícipe, ocasione el aumento en la temperatura del planeta, convirtiéndolo en una problemática conocida como calentamiento global. Existen diferentes investigaciones acerca de cómo mitigar los efectos que está causando el exceso de CO<sub>2</sub> en la atmósfera. La reducción del

dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) en productos químicos y combustibles que contienen carbono, es de gran importancia en nuestra sociedad con respecto a la sostenibilidad industrial y la protección del medio ambiente (Dai & Sun, 2019). Se busca la conversión de  $\text{CO}_2$  en combustibles útiles y de nueva generación como el metano ( $\text{CH}_4$ ), metanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ), ácido fórmico ( $\text{HCOOH}$ ), entre otros.

La reducción química del  $\text{CO}_2$  consiste en la disminución en el número o estado de oxidación, para este caso tenemos a la molécula de  $\text{CO}_2$  como una molécula neutra, en donde el carbono del dióxido de carbono tiene un número de oxidación de +4, para el carbono del ácido fórmico se tiene un número de oxidación de +2. El número de oxidación se determina considerando que el oxígeno unido por doble enlace tiene un número de oxidación de -2 y el átomo de Hidrógeno de +1.

Es necesario aclarar que si el número o estado de oxidación disminuye, el compuesto de interés se está reduciendo; el proceso contrario es llamado oxidación. A continuación se muestran algunas moléculas orgánicas con un solo átomo de carbono y se muestra la tendencia hacia la oxidación o reducción según el átomo enlazado al carbono. El  $\text{CO}_2$  es la molécula a la cual todos los compuestos orgánicos de la Figura 1.2 se oxidan. El proceso inverso es la reducción de las moléculas de  $\text{CO}_2$  hasta compuestos orgánicos de valor agregado.

Para la transferencia de electrones que se requieren en la reducción del  $\text{CO}_2$  se necesita que estos se encuentren en niveles altos de energía, lo cual se logra con el uso de algún material, en donde, desde su superficie se excitan electrones que pueden moverse desde su banda de valencia hasta su banda de conducción. Lo anterior hace uso de una fuente de luz (fotones) y es un proceso que complementa a la reducción de  $\text{CO}_2$ . Desde los huecos que se encuentran entre la banda de conducción y de valencia ocurre también la oxidación de las moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  presentes en el medio (Sharma & Lee, 2017).

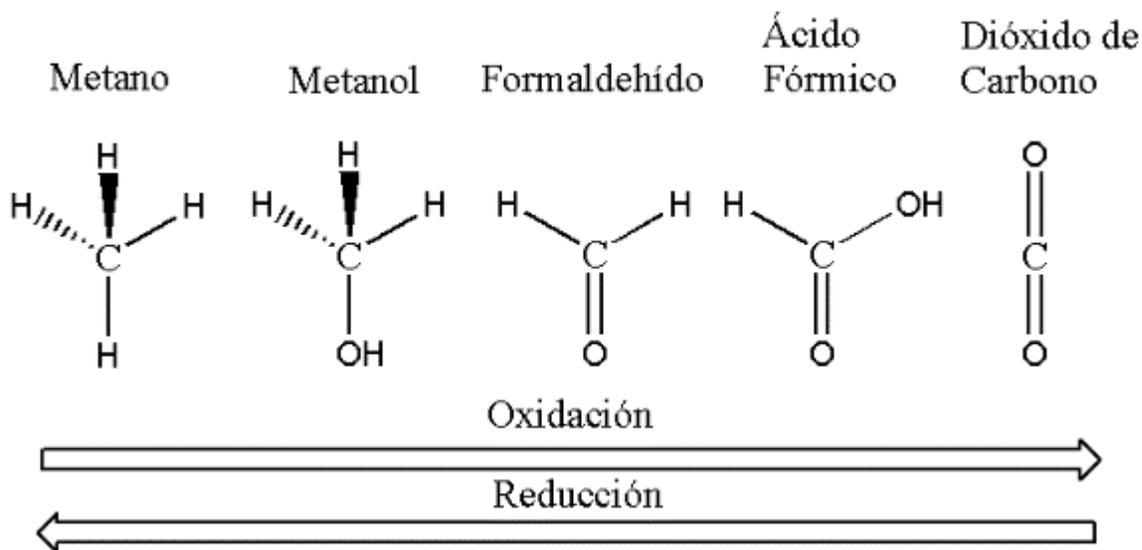


Figura 1.2. Oxidación de moléculas con un solo átomo de Carbono hasta  $\text{CO}_2$ , y reducción de  $\text{CO}_2$  a moléculas orgánicas

La reducción de  $\text{CO}_2$  es parecida a otros procesos que ocurren en la naturaleza, como lo es la fotosíntesis, en donde el  $\text{CO}_2$  es captado por las plantas y, con la ayuda de la luz solar, se obtienen carbohidratos como glucosa y  $\text{O}_2$  que es regresado al ambiente. El proceso de reducción también da la formación de productos que puedan tener un valor agregado o no tenerlo. Para llevar a cabo procesos de reducción se requiere una cantidad grande de energía por lo que, es posible que podamos utilizar alternativas viables de energía para el proceso de reducción de  $\text{CO}_2$ , además del desarrollo de materiales capaces de ser lo selectivamente útiles para formar los compuestos de interés, y de igual forma los equipos y sistemas de reacción para la foto-reducción, que deben diseñarse para las condiciones a las que se obtienen los mejores resultados.

### 1.3.1. REDUCCIÓN TERMOQUÍMICA

En la reducción termoquímica se hace uso de una fuente de calor externa, aumentando la temperatura del sistema y llegando a la energía necesaria para que ocurra la reacción química. Sin embargo, el  $\text{CO}_2$  es altamente estable y la molécula no puede

ser fácilmente activada debido a su inherente inercia termodinámica y cinética (Zhao, Teng, & Dong, 2020). En algunas reacciones no siempre se necesita adicionar energía para que esta se lleve a cabo (reacción endotérmica), por lo que en la mayoría de las reacciones conocidas el sistema libera energía en forma de calor o de luz (reacción exotérmica) ocasionando el aumento en la temperatura del sistema.

La mayor parte de los estudios de reducción termoquímica de CO<sub>2</sub> se llevan a cabo a altas temperaturas, mayores a 1000 °C, que incrementan la eficiencia del proceso de producción de combustibles derivados del CO<sub>2</sub>. También, los procesos de reducción de CO<sub>2</sub> son asistidos con catalizadores de distintos materiales donde la energía térmica se transforma en energía química. El principal proceso conducido por reducción termoquímica de CO<sub>2</sub> es el gas de síntesis (generación de monóxido de carbono e hidrógeno), el cual se lleva a cabo mediante la oxidación de CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O en presencia de luz y calor. El gas de síntesis producido se puede convertir posteriormente en combustibles líquidos mediante el proceso de Fischer-Tropsch o utilizarse para sintetizar productos químicos y otros materiales (Pearlman & Chen, 2012).

Es importante mencionar que en el sistema de foto-reducción de CO<sub>2</sub> es posible percibir un aumento de la temperatura debido a la liberación de energía en forma de calor, esta liberación de energía es debida a la ruptura y formación simultánea de enlaces, lo cual es una manera cualitativa de identificar un cambio en el sistema.

### 1.3.2. ELECTRO-REDUCCIÓN

La electroquímica ha tenido un alto impacto en los procesos de reducción de CO<sub>2</sub> con el uso de altas densidades de corriente, el uso de electrodos (sólidos metálicos), partículas metálicas dispersadas (electrocatalizadores), así como de compuestos de coordinación que ocurren en fase homogénea. Los electrodos tienen como característica importante una elevada área activa y permiten que se aporte constantemente gas CO<sub>2</sub> a los sitios activos del electrodo.

La conversión electroquímica de CO<sub>2</sub> a productos a base de carbono, que pueden usarse directamente como combustibles o indirectamente como precursores de combustibles, permite el uso de energías renovables y el CO<sub>2</sub> emitido por el proceso de consumo puede reciclarse en combustibles **(Kim et al., 2017)**.

Este proceso es llevado a cabo con el uso de electrodos donde la oxidación se efectúa en el ánodo y la reducción en el cátodo. La celda electrolítica está compuesta por el ánodo y el cátodo. Son utilizados electrodos metálicos debido a su excelente rendimiento, entre estos electrodos metálicos, el electrodo de Cobre (Cu) es un electrodo de uso común para la reducción electroquímica de CO<sub>2</sub> **(Y. Wang et al., 2016)**. Procesos de oxidación-reducción ocurren simultáneamente y dan la formación de diferentes compuestos en los dos electrodos. Los electrones se transfieren de manera espontánea, ya sea de manera directa o con el uso de una celda voltaica, donde los electrones fluyen desde el ánodo hasta el cátodo (electrodo con el potencial eléctrico más positivo) debido a la diferencia de energía potencial que proporciona una fuerza impulsora que empuja a los electrones, llamada fuerza electromotriz (fem), esta depende de la concentración de los reactivos y productos, la temperatura, entre otras variables **(Brown, 2009)**.

La principal desventaja que presenta el proceso de electro-reducción de CO<sub>2</sub> en medio acuoso, se debe a que las densidades de corriente máxima están fuertemente limitadas por la baja solubilidad del CO<sub>2</sub>. El aumento de la presión de gas y el descenso de la temperatura de la disolución, son medios utilizados para aumentar la densidad de corriente. Se utilizan principalmente electrodos de plata (Ag), indio (In), cobre (Cu), estaño (Sn), entre otros, para obtener productos como el monóxido de carbono (CO), el ácido fórmico (HCOOH) y el metano (CH<sub>4</sub>). Existen pruebas de reducción electroquímica de CO<sub>2</sub> con electrodo de paladio (Pd) y platino (Pt), el cual es capaz de reducir el ion bicarbonato, sin mencionar que convierte el CO<sub>2</sub> de forma reversible en ácido fórmico **(Kortlever et al., 2014)**.

También se hace uso de materiales porosos, debido a su estructura y a su alta área superficial, teniendo eficiencias alrededor del 90%. La eficiencia y selectividad de la

electro-reducción de CO<sub>2</sub> se atribuye a la estructura mesoporosa con más sitios activos (Ge et al., 2018). Estos sistemas facilitan la adsorción de las moléculas de CO<sub>2</sub> en los sitios activos interfaciales facilitando la reacción.

Las reacciones habituales que ocurren en el ánodo y cátodo son las siguientes (Lu et al., 2014):



Donde (1.19) ocurre en el cátodo y (1.20) en el ánodo.

Es necesario resaltar la importancia del uso del disolvente en la reacción electroquímica y también del catalizador (sitios activos), ya que, dependiendo de las condiciones se podrán obtener mejores resultados con uno u otro catalizador o el medio en el que ocurre la reacción. La actividad del catalizador para la reducción electroquímica es selectiva y cambia dependiendo de las propiedades de cada metal. Los disolventes utilizados principalmente en el proceso de reducción de CO<sub>2</sub> destacan por la alta solubilidad del CO<sub>2</sub> en ellos: dimetilformamida (DMF), dimetilsulfóxido (DMSO), son algunos ejemplos. El uso del disolvente se restringe debido a su toxicidad y al alto costo que genera el proceso, por lo que los resultados que se han obtenido en diferentes estudios han sido pruebas significativas con agua (H<sub>2</sub>O) y metanol (CH<sub>3</sub>OH), que son de un menor costo y con un bajo impacto al medio ambiente.

Algunas reacciones utilizan compuestos de cobre (Cu) para reacciones de acoplamiento Carbono-Carbono (C-C) en la formación de compuestos como el etano (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>), eteno (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) y etanol (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH), mediante el uso de nanopartículas de cobre densamente empaquetados (NP), donde la estructura catalítica en forma de cubo forma los compuestos mencionados anteriormente durante la electrólisis por la transformación estructural del conjunto Cu-NP (Kim et al., 2017).

La electroquímica también es importante para la generación de gas de síntesis (H<sub>2</sub>/CO) y existen diferentes maneras de la obtención de estos gases, que bien pueden ser

utilizados en la generación de combustibles y de otros productos, así como en la reducción del CO<sub>2</sub>. La proporción de hidrógeno y monóxido de carbono en el gas de síntesis puede modificarse por medio de una reacción posterior, que consume CO y genera H<sub>2</sub>, y pueden utilizarse una gran variedad de catalizadores, normalmente se lleva a cabo usando óxidos de hierro como catalizador **(Ford, 1981)**.

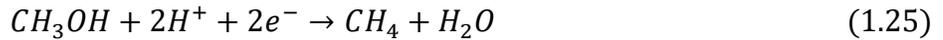
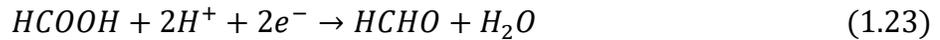
### 1.3.3. FOTO-REDUCCIÓN

La reducción de CO<sub>2</sub> también puede ser asistida por la incidencia de luz o energía radiante. Hemos visto que átomos y moléculas absorben radiación en la forma de un cuanto/quantum de energía y si esta energía es lo suficientemente grande, puede activar una molécula. La absorción de la luz por un átomo o molécula lleva a la excitación de esta (activación), si esto resulta en una activación muy grande, podemos llevar a cabo una reacción química **(Maron & Prutton, 2001)**. Una de las opciones viables para la foto-reducción es que la reacción puede ocurrir a temperaturas bajas y moderadas, si la fuente de luz es lo suficientemente intensa.

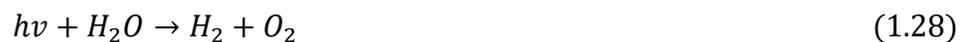
La foto-reducción puede ir acompañada por algún material sólido que promueva la reacción de reducción de la molécula de CO<sub>2</sub>. Estos materiales ayudan a catalizar la reacción y podemos mencionar algunos como: óxidos metálicos, materiales semiconductores como el TiO<sub>2</sub> (puede estar dopado con algún otro elemento) y arcillas pilareadas (aluminosilicatos con óxidos metálicos interlaminares), este último es el material de interés para el desarrollo de la investigación del presente trabajo. Se sabe que la foto-reducción catalítica de CO<sub>2</sub> mediante el uso de varios semiconductores, puede producir sustancias orgánicas como el ácido fórmico (HCOOH), metano (CH<sub>4</sub>), metanol (CH<sub>3</sub>OH), formaldehído (HCHO), entre otros **(Sharma & Lee, 2017)**.

Existen esquemas de reacción, como el que a continuación se muestra para la foto-reducción catalítica de CO<sub>2</sub> con agua **(Sharma & Lee, 2017)**:





Donde  $e^-$  representa a los electrones excitados y, si la foto-reducción ocurre en un semiconductor,  $h^+$  se refiere al hueco en la banda de valencia del semiconductor que en presencia de  $H_2O$  oxida la molécula para formar oxígeno ( $O_2$ ) y protones ( $H^+$ ) para una posterior formación de hidrógeno ( $H_2$ ). En la interacción entre el  $CO_2$  acuoso y el  $H_2O$  ocurren reacciones que son de particular interés. Para las moléculas de  $H_2O$ , en donde se producen dos reacciones básicas, tenemos que la primera reacción es el agua fotoinducida que se oxida en hidrógeno y oxígeno, reacción (1.28), y la segunda es la combinación de la activación fotoinducida de  $CO_2$  y la oxidación del agua en la reacción (1.29), **(Nikokavoura & Trapalis, 2017)**:



En donde la reacción (1.28) produce hidrógeno que es una ruta viable para la formación del ácido fórmico, esto mediante el uso de materiales con sitios activos en su superficie para que ocurra la hidrogenación catalítica en moléculas que son intermediarias en la reacción de  $CO_2$  acuoso con  $H_2O$  o en medio básico ( $-OH$ ); principalmente con iones como el bicarbonato ( $HCO_3^-$ ) y carbonato ( $CO_3^{2-}$ ). También la foto-reducción puede llevarse a cabo con el uso de energía solar para la conversión de este tipo de energía a energía química, haciendo de este un proceso más

sustentable y rentable. En la Figura 1.3 se muestra la ecuación química general simplificada de la foto-reducción de CO<sub>2</sub> a compuestos orgánicos.

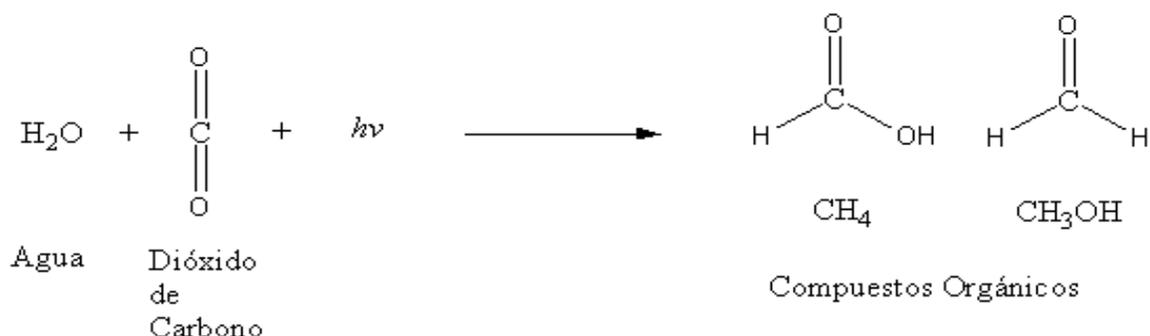


Figura 1.3. Principales compuestos orgánicos de la foto-reducción de CO<sub>2</sub>

#### 1.3.4. FOTO-ELECTRO REDUCCIÓN

Además de los procesos antes mencionados de reducción química de CO<sub>2</sub> entre los que se incluyen la reducción termoquímica, electro-reducción y foto-reducción, podemos encontrar procesos híbridos, uno de estos procesos alternos es la foto-electro reducción de CO<sub>2</sub>. Cada proceso tiene sus ventajas y desventajas en cuanto a su operación y a los resultados de la conversión de CO<sub>2</sub> a otros compuestos de valor agregado, es por ello que puede emplearse un proceso modificado que complementa a uno ya estudiado y propuesto.

Los resultados en la foto-electro reducción de CO<sub>2</sub> pueden promover mejoras en la operación y conversiones elevadas del reactante a compuestos orgánicos, esto mediante la transferencia de electrones o carga desde el foto-electrodo para el sistema electroquímico, complementando al proceso mediante catálisis en materiales modificados asistidos con radiación UV.

El empleo de este proceso híbrido requiere del desarrollo de semiconductores, co-catalizadores y el diseño de una interfaz eficiente de semiconductores co-catalizadores que facilite el aumento en la rapidez de la transferencia de carga. Se hace uso de foto-electrodos como foto-cátodos que obtienen de la radiación (principalmente radiación

UV) una alta densidad de foto-corriente, en lugar del empleo de densidad de corriente eléctrica convencional.

Los catalizadores mayormente empleados en investigaciones previas para este proceso incluyen el uso de metales como plata (Ag), oro (Au), cobre (Cu), estaño (Sn), entre algunos otros. Además del empleo de silicio (Si) para la generación de una interfaz metal-Si (el metal puede ser bismuto (Bi)), al dar estabilidad a la interfaz requerida y así promover la afinidad física de estos materiales. Aunque el mayor problema está en integrar a los semiconductores y a los co-catalizadores y lograr una interfaz eficaz para la transferencia rápida de carga. Los resultados de [\(Ding et al., 2019\)](#) muestran una estabilidad en el foto-cátodo de Si-Bi y de un contra-electrodo de varilla de grafito en el ánodo, ocurriendo la reducción de la molécula de CO<sub>2</sub> a ion formiato (HCOO<sup>-</sup>) en el fotocátodo y la generación de O<sub>2</sub> en el ánodo a partir de iones hidroxilo (OH<sup>-</sup>).

#### 1.4. ÁCIDO FÓRMICO

El ácido fórmico es el ácido carboxílico más simple, con un solo átomo de carbono (Figura 1.4). Es producido de forma natural por algunos seres vivos, como puede ser en el veneno del aguijón de las abejas y las picaduras de algunas hormigas. Es ampliamente utilizado en la industria química como conservador, es agente antibacteriano y disolvente polar prótico. El ácido fórmico es un líquido incoloro a temperatura ambiente con un olor acre agresivo al olfato, además de ser corrosivo para metales y tejidos [\(PCS, 2021\)](#).

El HCOOH es obtenido de forma natural y también existen procesos químicos para su producción industrial a partir del gas de síntesis. El gas de síntesis puede producirse *in-situ* a partir de CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O asistida con un catalizador de óxidos metálicos [\(Ford, 1981\)](#), o bien emplearse los reactivos principales que corresponden al gas de síntesis, los cuales son: monóxido de carbono (CO) e hidrógeno (H<sub>2</sub>) para la producción de compuestos orgánicos, entre los cuales se encuentra el HCOOH. Entre otros de los procesos industriales de obtención del HCOOH se encuentra la reacción entre

monóxido de carbono y metanol (CH<sub>3</sub>OH) en presencia de un catalizador bajo condiciones de reacción y operación específicas para la formación de formiato de metilo y su posterior hidrolización. El gas de síntesis (CO/H<sub>2</sub>) es necesario para la reacción entre CO y CH<sub>3</sub>OH y una posterior hidrólisis del formiato de metilo resultante, para dar por último la formación del HCOOH (Rumayor et al., 2018).

La importancia del HCOOH radica, además de los usos antes mencionados, en el empleo de este compuesto para su uso en celdas o pilas de combustibles. El HCOOH es usado como fuente de hidrógeno, lo que facilita su transporte y resguardo a comparación del uso de H<sub>2</sub> gas, además puede llevarse a cabo la combustión de HCOOH en presencia de O<sub>2</sub> hasta oxidarse químicamente a CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O. De forma general, en una celda de combustible ocurren reacciones electroquímicas, donde en el ánodo ocurre la oxidación del HCOOH en presencia de un catalizador y los electrones residuales son transferidos hasta el cátodo en presencia de un catalizador para reaccionar con el O<sub>2</sub> e H<sup>+</sup> con formación de H<sub>2</sub>O. Las características únicas que presenta una celda de combustible de HCOOH incluyen: una mayor densidad de energía y potencial de circuito abierto, menor toxicidad, mejor cinética de oxidación, mayor eficiencia de conversión de energía y su operación segura a comparación de pilas de combustibles tradicionales de H<sub>2</sub> y CH<sub>3</sub>OH (El Nagar et al., 2017).

## ÁCIDO FÓRMICO

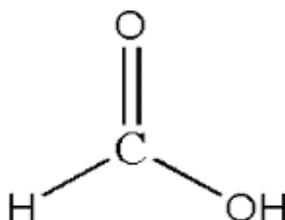


Figura 1.4. Molécula de ácido fórmico (HCOOH)

## 1.5. ARCILLAS PILAREADAS

En la naturaleza podemos encontrar infinidad de compuestos con amplio uso, como lo son las arcillas, las cuales son de bajo costo, accesibles y cuentan con propiedades fisicoquímicas importantes, ya sea en su estado natural o como arcillas modificadas. Estas arcillas tienen una composición diferente y única dependiendo de la región. Las arcillas desde el punto de vista geológico, se definen como minerales inorgánicos con tamaños de partícula igual o menor a  $2\mu\text{m}$  (Martínez & Carbajal, 2012). La arcilla sin tratamiento tiene como tal una composición química variada, dependiendo de la región de donde es extraída, su composición química es de todo tipo, destacando los aluminosilicatos hidratados, de forma cristalina con una configuración laminar. Los minerales de arcilla son aluminosilicatos laminares resultantes de la asociación de entidades tetraédricas de silicatos y capas octaédricas en las cuales un catión  $\text{Al}^{3+}$  o  $\text{Mg}^{2+}$  está rodeado por seis grupos hidroxilo o átomos de oxígeno con posibles sustituciones isomórficas tanto en la capa octaédrica como en la capa tetraédrica (Guerrero, 2007).

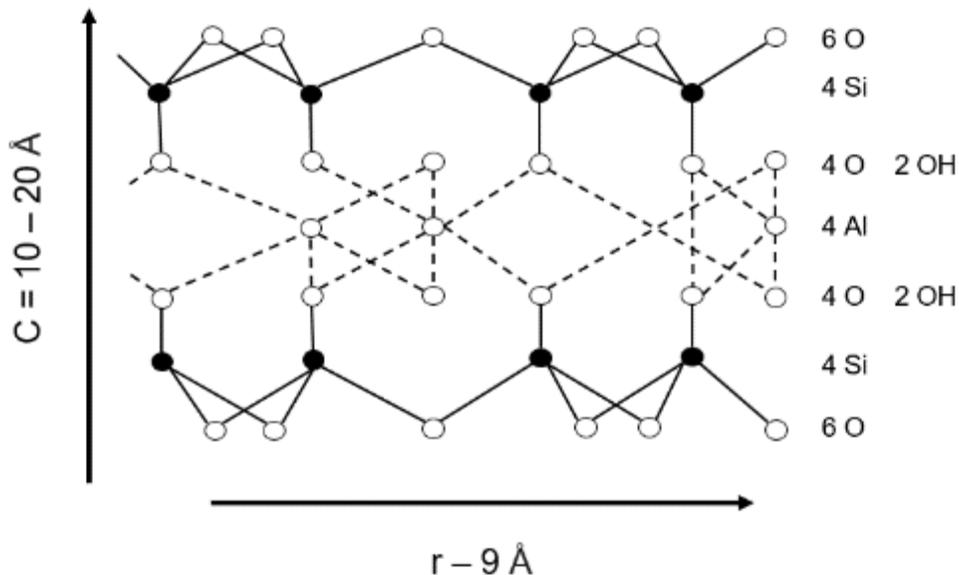


Figura 1.5. Estructura de la Montmorillonita (Estado Natural) (Sun Kou, 2000).

La bentonita es una arcilla común y ampliamente usada en su forma natural o modificada, la bentonita contiene una cantidad considerable de montmorillonita (no menor de 85%), ver Figura 1.5; beidellita; otros minerales arcillosos como illita y caolinita (5-10% del total), cristobalita en menor proporción y a veces micas, feldespatos, cuarzo, piroxenos y en general minerales pertenecientes a rocas ígneas y minerales dendríticos **(Sun Kou, 2000)**.

Entre los tratamientos utilizados en la modificación de arcillas se destaca el pilareado, al cual fue introducido por Brindley y Sempels (1977) y Lahav et al. (1978). El proceso de pilareado se basa en el intercambio de los cationes del espacio interlaminar de la arcilla por polioxicationes metálicos voluminosos y su posterior tratamiento térmico. El tratamiento de pilareado da como resultado materiales microporosos que cuentan entre su espacio interlaminar con una elevada área específica, esto es a lo que se le conoce como pilares de óxidos formados entre laminas (PILC's). Los polioxicationes permiten que la estructura de la arcilla permanezca abierta tras un tratamiento térmico: calcinación en donde los policationes se transforman en óxidos metálicos que se encuentran en el espacio interlaminar, los cuales dan estabilidad a las láminas de arcilla. Estos óxidos formados por tratamiento térmico, que se encuentran entre láminas de la arcilla, evitan que la estructura colapse tras procesos térmicos de deshidratación y deshidroxilación **(Gil, 2012)**.

Existen diversos métodos en la modificación de las arcillas, los cuales están en función de las propiedades minerales de las arcillas. Algunos de estos métodos son la activación ácida, el intercambio iónico y la pilarización **(Gil, 2012)**, como se muestra en la Figura 1.6. Las condiciones de síntesis que afectan a la formación de pilares de óxidos metálicos son: concentración del metal en la disolución pilareante, pH, temperatura de preparación y temperatura y tiempo de envejecimiento. **(“Universidad autónoma de madrid facultad de ciencias,” 2007)**.

Las arcillas pilareadas son sintetizadas por inserción mediante intercambio iónico de los cationes  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{K}^+$  (cationes débilmente ligados en el espacio laminar), presentes en el espacio interlaminar de la arcilla sin tratamiento, por policationes

metálicos que pueden o no tener un volumen considerable y que se encuentran en el espacio interlaminar de la arcilla modificada, lo que aumenta el espacio basal y el espacio interlaminar.

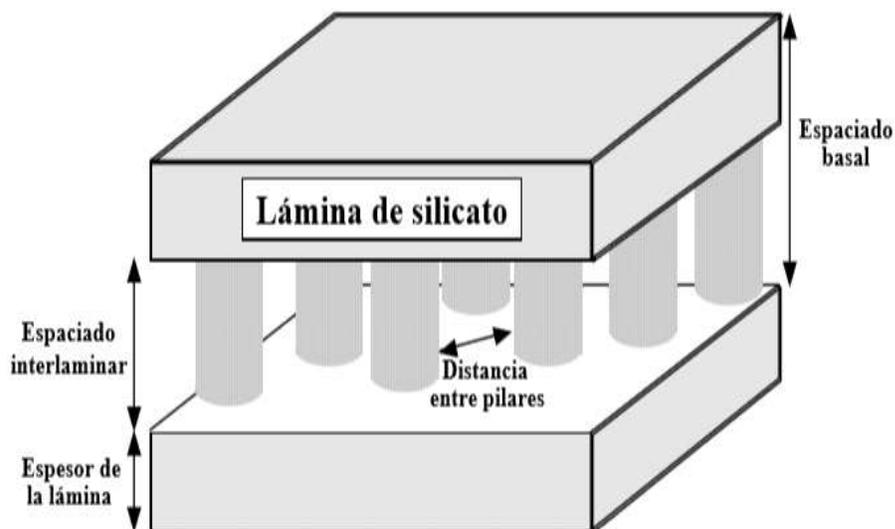


Figura 1.6. Representación simplificada de una arcilla pilareada (Gil, 2012).

Dada su composición y estructura, estos materiales fueron utilizados inicialmente en reacciones de craqueo (Gil, 2012). Algunos productos de alta tecnología incorporan a las arcillas como los convertidores catalíticos en los escapes de automóviles, para lodos de perforación de los pozos petroleros, moldes de fundición y por supuesto, su uso como catalizadores en reacciones químicas. Actualmente el uso de estos materiales han ido aumentando conforme continúa la investigación de sus características con nuevas aplicaciones, asimismo este tipo de materiales tienen aplicaciones que van desde su uso como catalizador en síntesis de compuestos orgánicos, degradación de contaminantes, adsorbentes específicos para descontaminación ambiental, tamices moleculares, aislantes térmicos, entre algunos otros (Vicente et al., 2013).

Las arcillas modificadas poseen importantes propiedades físicas y químicas, algunas de estas son:

- Mayor área superficial específica (debida al espacio interpilar).

- Mayor tamaño de poro.
- Habilidad para adsorber iones en su interfaz.
- Estabilidad térmica.
- Elevada acidez, lo que da como resultado mayor potencial catalítico.
- Capacidad de almacenamiento debida a microporos.

## 1.6. ARCILLAS PILAREADAS CON HIERRO

Los materiales como las arcillas pilareadas (PILC, Pillared Interlayer Clays) de algún polioxidación de metales como el hierro (Fe), son materiales química y térmicamente estables. Una arcilla sin modificar tiene ciertas propiedades que la hacen útil en procesos de adsorción y catálisis; sin embargo, este tipo de materiales también puede albergar sitios activos en su espacio interlaminar, por lo que por los métodos adecuados podemos soportar en este tipo de materiales a diferentes cationes e incluso a iones orgánicos. Los iones metálicos mayormente utilizados pueden provenir de metales como el Al, Fe, Cu, Cr, Zr, etc.

Las arcillas pilareadas de hierro Fe-PILC's son sintetizadas mediante el uso de agentes pilareantes, para un caso práctico se hace uso de compuestos que tengan al hierro con un número de oxidación 3+ ( $\text{Fe}^{3+}$ ) y que los iones residuales que se tienen del reactivo fuente de hierro sean fácilmente detectables y cuantificables para el proceso de lavado de estos materiales. Algunas características esenciales que podemos notar en una arcilla modificada (Pilareada) son el aumento en el área superficial específica, el tamaño de los microporos, el volumen de poro, el contenido de Fe que tienen en su espacio interlaminar, entre otras. Se han hecho comparaciones entre los materiales que tienen en su interior hierro (Fe-PILC's) y una combinación de cobre-hierro (Cu/Fe-PILC's), donde la inserción de cobre por intercambio iónico en la Fe-PILC conduce a una disminución de la superficie y del volumen de poros. Esto puede deberse a un bloqueo parcial de la matriz de columnas por las especies metálicas ubicadas en las áreas interlaminares ([Hurtado et al., 2019](#)).

Las arcillas sintetizadas, incluyendo las Fe-PILC's, tienen microporos y mesoporos los cuales son debido a las interacciones que tiene el Fe con la arcilla a modificar.

Entre las aplicaciones de este tipo de materiales modificados podemos encontrar un uso amplio en catálisis heterogénea, donde estos materiales funcionan como catalizador y como soporte de la fase activa. Las reacciones catalizadas que incluyen el uso de las Fe-PILC's son,

- Procesos de oxidación avanzados para la depuración de aguas residuales.
- Oxidación completa de compuestos orgánicos volátiles (COV).
- Reducción selectiva de óxidos de nitrógeno (NO<sub>x</sub>).
- Reacciones de oxidación verde.
- Producción de combustibles.

Para esta última aplicación se necesita que los materiales, en este caso las arcillas pilareadas, sean altamente activos para conseguir buenos rendimientos, selectivos para producir ciertos productos de interés y estables para su uso en equipos de reacción. El uso de las arcillas pilareadas puede ser particularmente interesante porque la dispersión que se consigue de las fases activas mediante pilarización favorece tanto la actividad y la estabilidad, así como el control de la selectividad del proceso (Gil, 2012).

La estructura de esta arcilla modificada con hierro (Fe-PILC's) comparte todas las características que tienen estos materiales; sin embargo, los óxidos metálicos interlaminares son los que los diferencian de otras arcillas modificadas. Los cationes polioximetálicos se agregan para formar oligómeros catiónicos en solución y el tamaño de estos oligómeros parece controlar el tamaño de las aberturas de poros en la arcilla (Valverde et al., 2005). Un paso importante en la síntesis de estos materiales es la calcinación, que permite el aumento en el espacio basal (distancia entre lámina y lámina), si se calcina la arcilla sin modificar la estructura puede colapsar, por lo que, para la Fe-PILC es necesario que los óxidos de hierro (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) estén presentes y garanticen el acceso a la superficie interlaminar. Después del proceso de deshidratación y deshidroxilación se pueden obtener especies poliméricas de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

que dan estabilidad al material al unir permanentemente las capas adyacentes. La apertura de la lámina de arcilla y las propiedades físicas y químicas de las Fe-PILC's dependen de la cantidad del complejo de Fe insertado.

Diversos estudios se han hecho a las arcillas pilareadas de hierro (Fe-PILC's), aunque podemos encontrar que existen variables de síntesis por las cuales se obtienen mejores propiedades físicas y químicas de este tipo de materiales, estas propiedades se muestran en la Tabla 1.2.

Podemos ver que el proceso de pilareado es eficiente para la obtención de estos materiales, ya que las propiedades de las arcillas son ampliamente mejoradas y las hacen un buen catalizador sólido para su uso en diferentes tipos de reacciones.

En este estudio, la arcilla de partida utilizada fue una bentonita de grado purificado suministrada por Fischer Scientific, con una capacidad de intercambio catiónico de 94 meq/100 g de arcilla y la siguiente composición química (% masa Wt): SiO<sub>2</sub>, 52.22; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 16.81; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 3.84; Na<sub>2</sub>O, 1.26; MgO, 0.88; CaO, 0.74; K<sub>2</sub>O, 0.80 (Valverde et al., 2005).

Tabla 1.2. Comparación de diferentes propiedades de una arcilla natural y una arcilla modificada Fe-PILC's (Valverde et al., 2005).

Material	Área de superficie (m <sup>2</sup> /g)	Área de superficie de microporos (m <sup>2</sup> /g)	Volumen de poro (cm <sup>3</sup> /g)	Volumen de microporo (cm <sup>3</sup> /g)	Acidez (mmol NH <sub>3</sub> /g)	Fe (Wt. %)
Arcilla sin modificar	36	15	0.060	0.003	0.132	2.7
Fe-PILC	285	247	0.187	0.126	0.317	18.0

### 1.6.1. APLICACIONES EN FOTOCATÁLISIS

En estudios de investigación recientes se ha hecho uso de este tipo de materiales como catalizadores para el tratamiento de contaminantes y para síntesis de biocombustibles. Estos materiales también son una fuente de iones hierro en la obtención del reactivo de Fenton para procesos de oxidación avanzada (POA). En la Tabla 1.3 se muestran aplicaciones y resultados de las Fe-PILC's y modificadas, que han sido utilizadas en procesos de foto-Fenton y en reacciones de oxidación.

Podemos apreciar que las Fe-PILC's tienen una amplia gama de usos en catálisis heterogénea, debido a las propiedades que tienen estos materiales, ya sea en su forma natural (sin pilarear) y modificadas.

Tabla 1.3. Aplicación de las arcillas Fe-PILC's y sus modificaciones, para procesos foto-Fenton

Catalizador	Tipo de reactor	Fuente de radiación	Resultados obtenidos	Variables estudiadas	Referencia
<b>Oxidación foto-Fenton de compuestos fenólicos catalizado por Fe-PILC</b>					
Arcilla Pilareada Fe-PILC.	Recipiente de vidrio Pyrex con camisa (100 mL).	Lámpara de mercurio colocada dentro del reactor (UVP Pen-Ray).	La más alta remoción de 4-Clorofenol (94%) por degradación y mineralización.	Efecto del número de átomos de cloro sustituidos en el anillo y concentración inicial de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .	(Martin Del Campo et al., 2014).

<b>Mineralización de paracetamol por foto-Fenton catalizado por una arcilla Cu/Fe-PILC bajo condiciones neutrales de pH</b>					
Arcilla Pilareada Cu/Fe-PILC.	Reactor de vidrio Pyrex de 20 cm de largo y 2.5 cm de diámetro.	Lámpara de alta presión de mercurio (UVP-Pen Ray Model 3SC-9).	A los 180 minutos de reacción se obtuvo un porcentaje de mineralización del 80%.	Concentración inicial de paracetamol, Adición de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , Valor de pH, Longitud de onda de radiación.	(Hurtado et al., 2019).
<b>Producción selectiva de dihidroxiacetona y gliceraldehído asistida por foto-oxidación de glicerol</b>					
Arcilla Pilareada Fe-PILC.	Reactor de vidrio Pyrex (100 mL).	Lámpara de mercurio de 5.5 Watts UV light (UVP) colocado al centro.	Las Fe-PILC's son catalizadores selectivos en la foto-oxidación de glicerol a moderadas condiciones.	Concentración inicial de glicerol, masa de catalizador (Fe-PILC's).	(Mendoza et al., 2020).

Oxidación foto-Fenton de fenol sobre una arcilla Fe-pilareada dopada con Cu					
Arcilla Pilareada Cu/Fe-PILC.	Recipiente Pyrex abierto de 250 mL con camisa.	2 lámparas UV paralelas a 254 y 365 nm con 930/1350 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ .	Mineralización total de fenol después de 60 minutos de reacción en presencia de Cu/Fe-PILC como catalizador.	Influencia de pH ajustando su valor de 3.5, 5.1 a 7.1 con solución de HCl 0.1 M y NaOH 0.1 M. Influencia de $\text{H}_2\text{O}_2$ y Carga de catalizador.	(Hadjitaief et al., 2015).

Para llevar a cabo el proceso Fenton y procesos acoplados como electro-Fenton, foto-Fenton, es necesaria la participación de un catalizador, el cual es fuente de los iones  $\text{Fe}^{2+}$  que lleva a cabo la reacción. El proceso homogéneo es más eficiente y de mayor cinética que el proceso heterogéneo; sin embargo, se generan lixiviados de hierro que a la larga pueden generar lodos que requieren procesos adicionales de limpieza, además, el proceso no puede realizarse nuevamente con el mismo catalizador (Carneiro et al., 2006). En catálisis heterogénea es de mayor relevancia que el catalizador se encuentre en estado sólido, esto con la finalidad de garantizar la recuperación del catalizador para su posterior tratamiento.

### 1.7. OPTIMIZACIÓN DE LA FOTO-REDUCCIÓN

Es importante optimizar un proceso químico, esto con la finalidad de determinar aquellos factores que influyen significativamente en los resultados del sistema de

reacción, también es importante obtener los mejores resultados a partir de los parámetros establecidos. Para la foto-reducción es de vital importancia que el proceso pueda optimizarse, es decir, identificar aquellas variables que incidan directamente en los resultados, estas variables además deben de ser controlables.

Para la foto-reducción de CO<sub>2</sub> tenemos las siguientes variables:

- Flujo de CO<sub>2</sub> alimentado al sistema de reacción.
- Masa de Fe-PILC's como catalizador.
- Temperatura.
- Presión.
- Concentración en la fase líquida (H<sub>2</sub>O).
- Tiempo de reacción.
- Número de lámparas de radiación UV o Vis.

Es importante mencionar que todos estos factores influyen en el proceso, algunos pueden ser controlables y otros pueden no serlo.

Se pueden estudiar los efectos que tienen estas variables por separado, así como la relación que guardan entre sí las variables involucradas. Lo anterior nos lleva a hacer uso de la optimización mediante la implementación de herramientas como lo son el diseño de experimentos, al diseñar de esta manera un experimento que permita estimar la magnitud y dirección de los efectos de los factores, es decir, el efecto de la variable de respuesta cuando se modifica cada factor, y si la modificación de los factores en conjunto produce resultados diferentes que los obtenidos mediante el ajuste individual de factores (**Montgomery, 2004**).

Para la optimización es necesario determinar la región de los factores más importantes (optimización multi-variable) que conduzcan al mejor resultado. Se busca la función y región que maximice la concentración de los compuestos orgánicos obtenidos de la foto-reducción de CO<sub>2</sub>, entre los que se encuentra el ácido fórmico (HCOOH), esto se logra mediante un experimento donde se modifican las variables para cada replica o corrida. El objetivo es obtener la información necesaria para determinar un modelo

empírico del proceso y lograr una estimación más precisa de las condiciones de operación óptimas (**Montgomery, 2004**).

La importancia de la optimización también radica en la obtención de un modelo de regresión, ecuación (1.30), para expresar los resultados del diseño de experimentos, con el cual se puedan obtener gráficas de superficie de respuesta y adicional una gráfica de contornos; esta última es útil para visualizar de manera práctica y sencilla la dirección de mejoramiento potencial de un sistema o de un proceso.

$$\eta = \beta_0 + \beta_1x_1 + \beta_2x_2 + \dots + \epsilon \quad (1.30)$$

Donde  $\eta$  se refiere al valor de la respuesta,  $x_1$  y  $x_2$  son variables codificadas que representan a cada factor,  $\beta_i$  son los coeficientes de regresión y  $\epsilon$  es el error aleatorio (**Walpole et al., 2007**).

## JUSTIFICACIÓN

El empleo de dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) en varios procesos podría reducir su incremento sobre los gases de efecto invernadero (GEI) responsables del calentamiento global, lo cual es un problema de interés mundial actualmente.

El empleo de  $\text{CO}_2$  no sólo radica en sus usos cotidianos, también es importante como reactivo o materia prima principal para la obtención de otros compuestos; principalmente moléculas orgánicas. En años recientes, el número de investigaciones enfocadas al uso de  $\text{CO}_2$  para la obtención de combustibles de nueva generación como lo son el ácido fórmico ( $\text{HCOOH}$ ), formaldehído ( $\text{HCHO}$ ), metanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ), metano ( $\text{CH}_4$ ) y otras moléculas alifáticas de cadena larga, ha incrementado considerablemente. La foto-reducción se nos presenta como una opción de valorización del  $\text{CO}_2$ .

El ácido fórmico ( $\text{HCOOH}$ ) puede ser utilizado como combustible de nueva generación, además del  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{HCHO}$ , entre otros. La importancia de este compuesto es su uso en celdas de combustible de forma directa en la oxidación de la molécula en un sistema electroquímico, y de forma indirecta como fuente de hidrógeno ( $\text{H}_2$ ) para la generación de electricidad. El uso de  $\text{HCOOH}$  tiene ventajas notables respecto a otros combustibles similares, incluyendo el  $\text{H}_2$ , ya que el  $\text{HCOOH}$  requiere un volumen menor de almacenamiento en comparación al  $\text{H}_2$ , además disminuye el peligro de explosión debido a la alta inflamabilidad del hidrógeno, ya que el  $\text{HCOOH}$  es estable en su estado líquido y requiere temperaturas menores y bajas presiones para su almacenamiento (**JMGAV, 2019**).

Las Fe-PILC's son materiales importantes en catálisis, además de otros usos, se han empleado en procesos de oxidación avanzada (POA), mediante la generación de radicales hidroxilo ( $\cdot\text{OH}$ ) a partir del reactivo de Fenton, siendo las Fe-PILC's fuentes de iones de Fe. Esto motiva a evaluar nuevas aplicaciones de las Fe-PILC's e identificar la actividad de este material para otro tipo de reacciones como la foto-reducción química de  $\text{CO}_2$  hacia moléculas orgánicas como el  $\text{HCOOH}$ .

El valor de la investigación de materiales en catálisis heterogénea es importante para promover de manera sustentable y óptima la conversión del CO<sub>2</sub> a compuestos de valor agregado. Además de la investigación en la actividad de estos materiales, sin duda es vital estudiar, con ayuda de herramientas estadísticas y de optimización, aquellos parámetros y condiciones de operación que maximicen la concentración de compuestos orgánicos como el HCOOH o cualquier otro compuesto orgánico de forma sustentable y amigable con el medio ambiente, cumpliendo con los principios de la ingeniería verde.

En el contexto de la ingeniería verde, puedo mencionar que se cumplen los siguientes principios:

**Principio 1.** El diseño del sistema de reacción asegura que todas las entradas y salidas de materia y energía sean tan inherentemente inocuas como sea posible. Este principio aplica al hacer uso de H<sub>2</sub>O como medio de reacción y de un catalizador sólido. El proceso modificado de foto-reducción tiene la ventaja de que no se hace uso de alguna especie reductora química nociva, basta con el uso de radiación UV para lograr los resultados esperados.

**Principio 2.** El proceso de foto-reducción tiene la ventaja de que no produce desechos nocivos que requieran de un posterior tratamiento.

**Principio 12.** Las fuentes de materia y energía son renovables. En el proceso se utiliza H<sub>2</sub>O como medio de reacción y los estudios asistidos con radiación UV pueden en un futuro ser realizados con radiación solar.

Los demás principios se cumplen en mayor o menor medida, pero los anteriores son los más notables e importantes para un proceso en el que se requiere la transformación de la materia y la energía, lo cual en conjunto permitirá obtener los resultados esperados.

---

---

# **CAPÍTULO 2**

# **METODOLOGÍA**

# **EXPERIMENTAL**



## 2.1. MATERIALES Y REACTIVOS

- Parrilla de agitación.
  - Balanza analítica.
  - Centrífuga.
  - Bomba de vacío.
  - Medidor de flujo de gas.
  - Difusor de gases en forma de burbuja.
  - Lámpara UV de mercurio de 5.5 Watts que provee radiación a 254 nm.
  - Potenciómetro marca Fischer con electrodo de vidrio.
  - Micropipeta de 100 - 1000  $\mu\text{L}$  y puntas para Micropipeta.
  - Pinzas de 3 dedos y Asegurador doble nuez.
  - Agitador magnético redondo y Agitador magnético tipo barra.
  - Termómetro de -10 a 200  $^{\circ}\text{C}$ .
  - Filtros jeringa de Nylon.
  - Crisol de porcelana de 20 mL.
  - Mortero con pistilo.
  - Tubos de ensayo de 10 mL.
  - Pipetas graduadas de vidrio de 10 mL y 20 mL.
  - Vasos de precipitado Pyrex de 10 mL, 1000 mL y 2000 mL.
  - Embudo de separación marca Pyrex de 1000 mL.
  - Matraces aforados marca Pyrex de 50 mL, 500 mL y 1000 mL.
  - Reactor de vidrio Pyrex de 20 cm de largo y 2.5 cm de diámetro de 100 mL.
  - Matraz Kitasato con Filtro de membrana.
- 
- NaOH granulado con 99% de pureza facilitado por Fermont.
  - $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  granulado al 99% de pureza facilitado por Fermont.
  - HCl grado reactivo con 37% de pureza facilitado por Fermont.
  - $\text{CO}_2$  gas Extra Seco con 99.8% de pureza facilitado por Infra.
  - Bentonita en polvo de grado purificado facilitado por Fisher Scientific.

## 2.2. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LAS ARCILLAS

La síntesis del catalizador, que consiste en una arcilla pilareada con hierro, se realiza con la arcilla de bentonita en polvo de grado purificado Fischer Scientific.

El proceso comienza con la preparación de la solución pilareante, la cual está compuesta por una disolución acuosa 0.2 M de  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  y una disolución acuosa 0.2 M de NaOH. Se colocan 300 mL de la solución de Hierro 0.2 M por goteo en un recipiente de 1000 mL que contiene 600 mL de la solución de NaOH 0.2 M. El sistema se prefiere que esté totalmente hermético y libre de luz, como se muestra en la Figura 2.1.

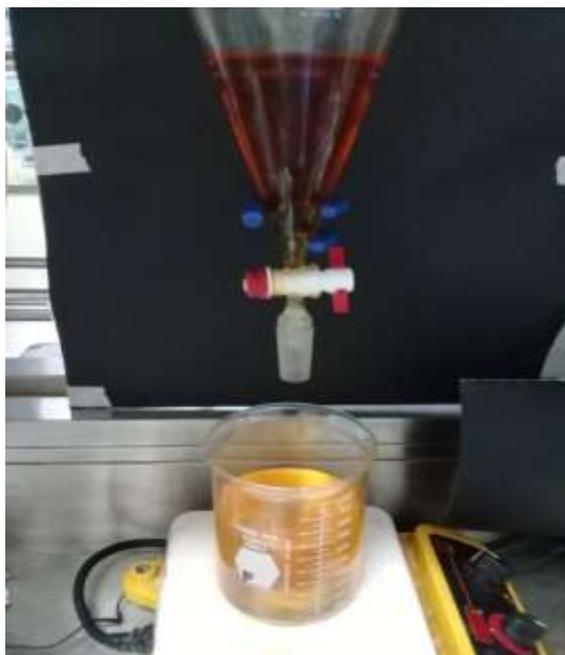


Figura 2.1. Mezcla de soluciones de NaOH y de  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (solución pilareante)

La solución pilareante se mantiene en constante agitación y se monitorea el pH de la solución para evitar la precipitación de especies de Fe. El pH se mantiene entre un valor de 1.78 - 1.8 durante 4 horas (Valverde et al., 2005), ver Figura 2.2. Para mantener ácida la solución pilareante se adiciona gota a gota una solución 5 M de HCl durante 4 horas hasta que la solución resultante quede envejecida.

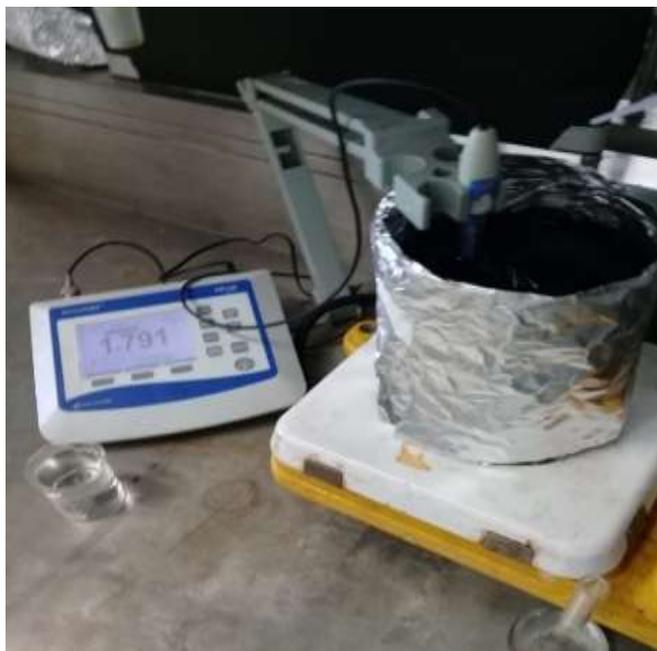


Figura 2.2. Monitoreo del valor de pH de la solución pilareante

Terminadas las 4 horas de reacción, se procede a colocar la solución resultante en un recipiente que nos permita el goteo uniforme de la solución pilareante final a un vaso de precipitado de 2000 mL que contiene un 0.1 % en suspensión de arcillas; 1 g de Bentonita en 1000 mL de agua desionizada. La solución final se deja en agitación durante 12 horas una vez terminado el goteo de la solución pilareante, esto con la finalidad de que ocurra el intercambio iónico.

Una vez ocurrido el intercambio iónico, el material resultante se lava por filtración a vacío con agua desionizada hasta que la conductividad del agua de lavado sea menor a 6  $\mu\text{S}$  (microsiemens).

Terminado el lavado, el material se coloca en un recipiente y se dispone al secado en estufa entre 75 - 200  $^{\circ}\text{C}$  durante una noche. Las arcillas perfectamente secas se colocan en un crisol de porcelana y se calcinan a una temperatura de 400  $^{\circ}\text{C}$  durante 2 horas para garantizar la formación y fijación de los óxidos de hierro interlaminares. Finalmente, se tritura el material resultante en un mortero evitando romper los pilares formados de hierro y así obtener un tamaño de partícula más uniforme.

El material de arcillas pilareadas (Fe-PILC's) es caracterizado por difracción de rayos X (DRX), espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS), espectroscopía de absorción atómica (AA) y fisorción de nitrógeno, esto con la finalidad de determinar los pilares con hierro formados ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$  interlaminar), las especies de óxidos de hierro presentes, el contenido de hierro y el área superficial específica, respectivamente.

### **2.3. ANÁLISIS DE CARBONO ORGÁNICO TOTAL, CARBONO INORGÁNICO Y CARBONO TOTAL**

El análisis de carbono orgánico total (COT) suele utilizarse como indicador no específico de la calidad del agua. La determinación rápida de COT por colorimetría es un proceso sencillo que garantiza excelentes resultados. Por lo que es una opción viable para la cuantificación de absorción de  $\text{CO}_2$  y la conversión de este a compuestos orgánicos.

La medición del COT es realizada en un analizador TOC-L marca Shimadzu con automuestreador y una interfase conectada a una computadora con el software TOC-CONTROL V para controlar el analizador TOC-L. El TOC-L funciona a una presión de  $200 \pm 10$  kPa y a una temperatura del horno de  $700$  °C. El equipo TOC-L es capaz de medir y detectar concentraciones de hasta 2500 ppm. El método para la determinación de COT es la combustión oxidativa catalítica, el cual es ampliamente recomendado y usado por los estándares analíticos internacionales. Las mediciones que realiza el equipo son de carbono inorgánico (CI), carbono total (CT) y por diferencia ente el CT y el CI obtenemos el carbono orgánico total (COT).

En este estudio se emplea un analizador TOC-L para medir la absorción de  $\text{CO}_2$  en el medio de reacción agua y en una solución 0.5 M de hidróxido de sodio (NaOH). En este trabajo se monitorea el carbono inorgánico (CI), el carbono orgánico total (COT) y el carbono total (CT).

Para lograr los análisis COT, se colocan en el automuestreador del analizador TOC-L, viales con un volumen de 9 mL de la solución que contiene los productos de la foto-

reducción de CO<sub>2</sub>. Dicha solución, debe estar libre de sólidos, en este caso del catalizador que son las arcillas pilareadas con hierro (Fe-PILC's), por lo que, las muestras deben ser previamente centrifugadas a 500 rpm durante 5 minutos y posteriormente filtradas con filtros jeringa de Nylon.

Antes de comenzar los análisis de COT se deben realizar lavados del analizador TOC-L con agua desionizada (3 a 5 lavados). También es importante realizar lavados del analizador con agua destilada al final de los análisis de COT.

## **2.4. ANÁLISIS QUÍMICO MEDIANTE UHPLC**

La determinación de los productos de la reacción de foto-reducción se lleva a cabo por cromatografía de líquidos de ultra-alta resolución (UHPLC). En este proceso se determina el tiempo de retención dado por el pico característico del compuesto resultante de la reacción de foto-reducción, en este caso el ácido fórmico (HCOOH). Posteriormente, se realiza un análisis cuantitativo a partir del área característica del pico (señal) del HCOOH para confirmar su presencia y su concentración mediante una curva de calibración que relaciona el área del pico y la concentración del compuesto resultante, de acuerdo al estándar de HCOOH proporcionado por Fermont.

El equipo de cromatografía de líquidos de ultra-alta resolución (UHPLC) Marca Thermo Scientific Modelo Vanquish está equipado con Detector de matriz de Diodo (DAD) y UV, usando un método específico para ácidos carboxílicos. Además del uso de una columna Bio Rad Aminex HPX-87H de 300 x 7.8 mm utilizada para la separación y detección de los compuestos a 205 nm de longitud de onda, con un tamaño de partícula de 9 µm y compartimento de columna con control de temperatura a 35 °C, asimismo automuestreador a 4 °C con bomba cuaternaria, teniendo un tiempo en la corrida de cada muestra de 20 minutos. Además, se hace uso de una solución de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> con una concentración de 3 mM como fase móvil que fue previamente filtrada y desgasificada, donde el flujo de la fase móvil fue de 0.6 mL/min y un volumen de inyección de la muestra de 20.0 µL. El software utilizado por el equipo UHPLC para el análisis de los datos fue Chromeleon 7.

Para las muestras tomadas del sistema de foto-reducción de  $\text{CO}_2$  en medio básico con  $\text{NaOH}$  0.5 M, se toma una alícuota de 500  $\mu\text{L}$  y se afora a 25.0 mL para su posterior lectura por cromatografía UHPLC y TOC-L, esto con la finalidad de no dañar los equipos de medición debido a la solución básica de  $\text{NaOH}$ .

Este equipo de análisis cuantitativo se encuentra en el Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable UAEM-UNAM.

## 2.5. ABSORCIÓN DE $\text{CO}_2$

El sistema de absorción consiste en un recipiente de vidrio Pyrex con un volumen de 100 mL, el difusor de gas se coloca al fondo y en el centro del recipiente. El sistema se mantiene cerrado, libre de luz y se lleva a cabo a condiciones estándar de 25 °C y presión atmosférica (alrededor de 1 atm). En la Figura 2.3, se muestra el sistema de absorción del  $\text{CO}_2$  en el líquido, para las pruebas correspondientes del sistema de absorción no se hace uso de luz UV ni de las arcillas pilareadas con hierro Fe-PILC's.



Figura 2.3. Sistema de absorción de  $\text{CO}_2$

El flujo de CO<sub>2</sub> proporcionado al sistema mediante burbujeo es de 10 mL/min. Se utiliza una barra magnética para mantener la agitación del sistema y promover la transferencia de masa convectiva del CO<sub>2</sub> gas al medio y así obtener CO<sub>2</sub> en solución acuosa. El pH sólo es medido al inicio y al final de la absorción. El tiempo total de la absorción del CO<sub>2</sub>, en donde el medio es sólo H<sub>2</sub>O, es de 2 horas.

## 2.6. REDUCCIÓN DE CO<sub>2</sub>

El sistema de reacción es un reactor agitado operado de forma discontinua, donde la fase líquida permanece en el recipiente y en agitación vigorosa, mientras que la fase gas (CO<sub>2</sub>) es suministrada en el fondo del reactor con la ayuda de un dispositivo de burbujeo, el CO<sub>2</sub> asciende a lo largo del tanque en forma de pequeñas burbujas, y sale del sistema por la parte superior. El proceso de absorción y reacción ocurren de forma simultánea en el reactor.

El sistema de reacción es parecido al sistema de absorción que consiste en un reactor de vidrio Pyrex con un volumen de reacción de 100 mL, el difusor de gas se coloca al fondo del recipiente y en el centro del mismo. Para mantener al catalizador suspendido se hace uso de una barra de agitación magnética y, como fuente de luz para la foto-reducción, una lámpara de mercurio UV de 5.5 Watts colocada a un lado del reactor a 1 cm de distancia de forma paralela al recipiente. El sistema se mantiene cerrado para lograr la mayor cantidad de fotones en el sistema de reacción, y para llevar a cabo su operación de forma segura.

La configuración del reactor se muestra en la Figura 2.4, y su esquema de operación en la Figura 2.5. Su configuración fue diseñada para evitar la formación de vórtices, los cuales no son favorables en procesos de alta transferencia de masa en la reacción de foto-reducción.

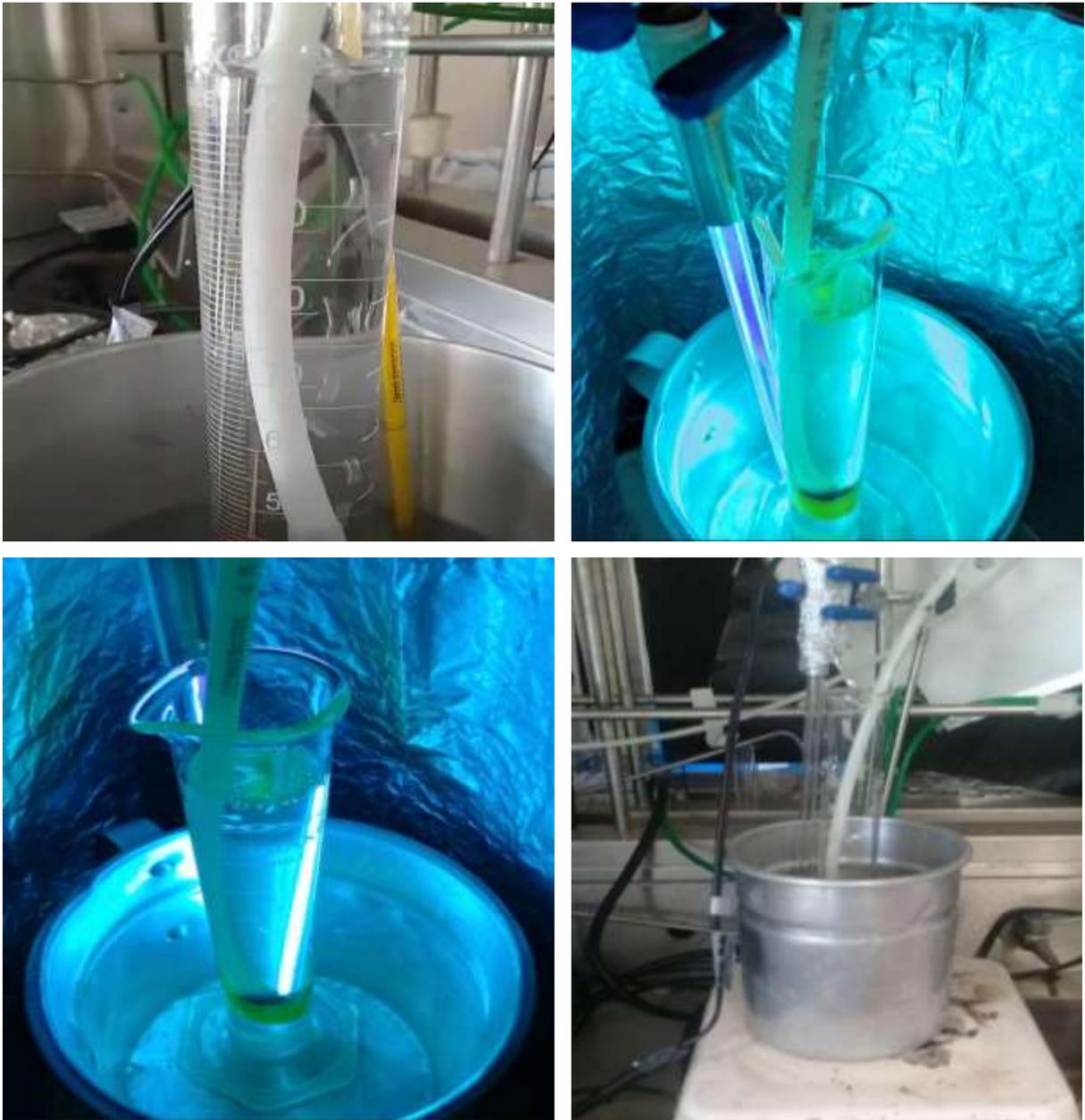


Figura 2.4. Sistema de reacción de la foto-reducción de  $\text{CO}_2$

El flujo de  $\text{CO}_2$  proporcionado al sistema de reacción se lleva a cabo con la ayuda de un difusor de gas. Se utiliza un nivel bajo de flujo de gas a 9 mL/min, un nivel alto de 11 mL/min y el flujo estándar de 10 mL/min para cada una de las pruebas del diseño experimental.

La masa de catalizador proporcionada al sistema de reacción es de 50 mg/L (5.0 mg en 100 mL de volumen de reacción) para cada una de las 12 corridas del diseño experimental con un nivel bajo de 4.5 mg, un nivel alto de 5.5 mg y la masa de catalizador estándar de 5.0 mg.

El tiempo total de reacción, donde el medio de reacción es agua o solución de NaOH 0.5 M, es de 2 horas. Las muestras para su posterior análisis por cromatografía de líquidos UHPLC y TOC-L fueron recolectadas al finalizar la reacción.

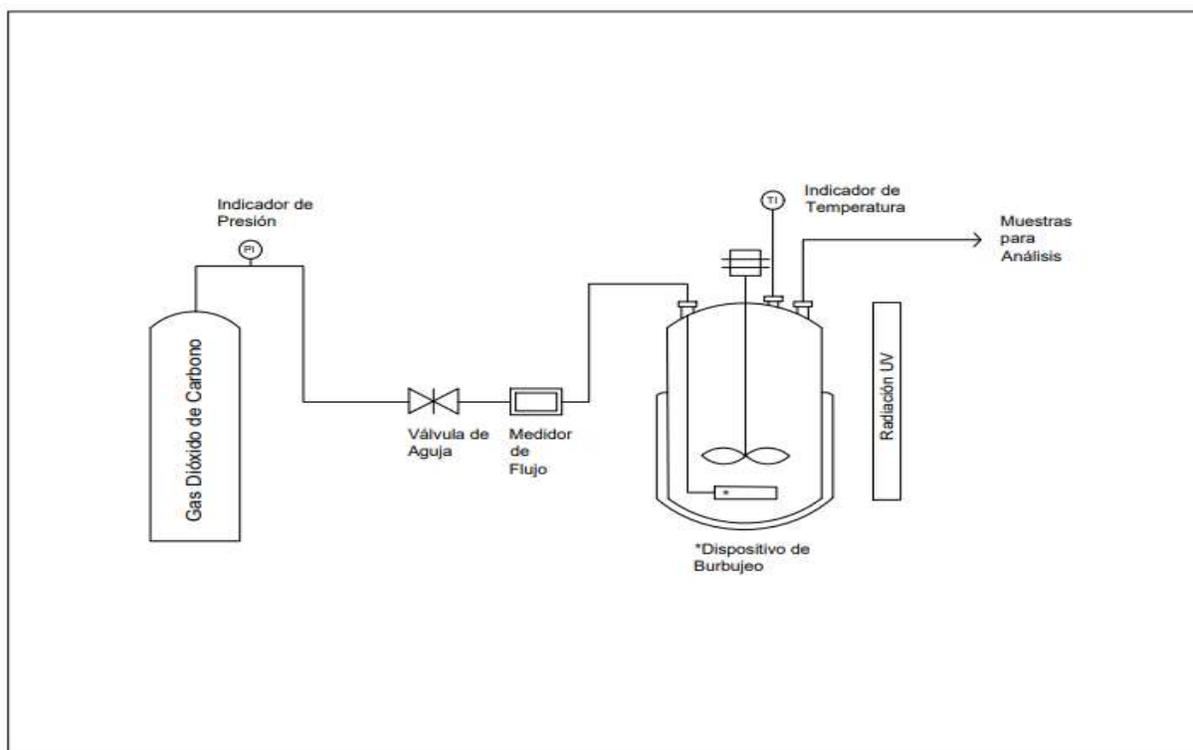


Figura 2.5. Representación esquemática del sistema de reacción de la foto-reducción de CO<sub>2</sub>

## 2.7. DISEÑO EXPERIMENTAL (2<sup>K</sup>)

El diseño experimental fue realizado en la reacción de foto-reducción de CO<sub>2</sub> en H<sub>2</sub>O asistida con arcillas pilareadas con hierro (Fe-PILC's). Se realizaron pruebas adicionales con una solución 0.5 M de NaOH, manteniendo un nivel bajo en el flujo de

CO<sub>2</sub> (9.0 mL/min), y un nivel alto de masa de catalizador (5.5 mg de catalizador en 100 mL de volumen de reacción), durante un tiempo de reacción de 2 horas. El diseño experimental está basado en un diseño central compuesto centrado en sus caras (DCCCC). Por la metodología de superficie de respuesta (MSR) empleada para la optimización del sistema de foto-reducción, se analizan las variables estudiadas para obtener las respuestas de cada una de las corridas, y su posterior análisis y optimización mediante la determinación de un polinomio cúbico de la forma en que se muestra en la ecuación 2.1. El número de experimentos, así como la combinación de niveles alto, bajo y central para ambos factores que corresponden a los criterios de optimización (Tabla 2.1), es determinado de forma directa con la ayuda del software Design Expert de Stat Ease®, obteniéndose un total de 12 experimentos con diferente configuración para ambos factores (K). De la Ecuación 2.1 tenemos que  $\beta_i$  son los coeficientes de regresión para cada factor y sus combinaciones, y  $\varepsilon$  es el error aleatorio.

$$\eta = \beta_0 + \sum_{i=1}^n \beta_i x_i + \sum_{i=1}^n \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n \beta_{ij} x_i x_j + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n \beta_{ij} x_i^2 x_j + \varepsilon \quad (2.1)$$

Tabla 2.1. Valores altos, bajos y estándares para los factores del diseño factorial 2<sup>K</sup>

Factores	Niveles		
	-1	0	+1
Masa de catalizador (W) en mg/ 100 mL de volumen	4.5	5.0	5.5
Flujo de CO <sub>2</sub> (Q) en mL/min	9.0	10.0	11.0

Los experimentos del diseño experimental se realizan de forma aleatoria para poder evitar un error en la tendencia de dispersión de los datos. El número de experimentos

totales es de 12, con 4 puntos centrales, 4 puntos factoriales y 4 puntos no centrales, los cuales se resumen en la Tabla 2.2.

Tabla 2.2. Experimentos para el diseño factorial  $2^K$ , variando W y Q

<b>Std</b>	<b>Run</b>	<b>Factor 1 A: Masa de Catalizador (W) en mg</b>	<b>Factor 2 B: Flujo de CO<sub>2</sub> (Q) en mL/min</b>
05	01	4.5	10.0
07	02	5.0	9.0
03	03	4.5	11.0
10	04	5.0	10.0
12	05	5.0	10.0
04	06	5.5	11.0
09	07	5.0	10.0
08	08	5.0	11.0
02	09	5.5	9.0
06	10	5.5	10.0
11	11	5.0	10.0
01	12	4.5	9.0

---

---

# **CAPÍTULO 3**

# **RESULTADOS Y**

# **DISCUSIÓN**



### 3.1. CARACTERIZACIÓN DE LAS Fe-PILC's

La caracterización de las arcillas pilareadas con hierro, fue llevada a cabo. El material sintetizado corresponde a una arcilla modificada, que mediante el proceso de pilareamiento por intercambio iónico favorece sus propiedades fisicoquímicas, lo que las hace un excelente catalizador. Algunas de estas propiedades pueden observarse en la Tabla 1.2, y se muestran los valores de la caracterización para un lote en particular de Fe-PILC's en la Tabla 3.1. Mediante pruebas de Fisisorción de Nitrógeno y por ajuste con la ecuación de BET se determinó su área superficial específica. Se puede observar un incremento considerable en el área superficial específica debido al proceso de pilareamiento con las especies de hierro. De igual manera, mediante Espectroscopía de Absorción Atómica (AA) se determinó el contenido de Fe en el material en porcentaje en peso (% Peso); siendo este del 16.7% en la arcilla pilareada con Fe, en comparación con la arcilla natural con tan solo 2.7%. Con esto se confirma la incorporación de las especies de hierro dentro de la arcilla.

Análisis por Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS) fueron llevados a cabo y los resultados se muestran en la Figura 3.1. Mediante esta técnica fue posible identificar aquellas especies que sustituyeron a los iones interlaminares débilmente ligados (en este caso iones de hierro), sustituidos por compuestos metálicos que corresponden principalmente a especies de hierro como el óxido ferroso (FeO) y el óxido férrico ferroso (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), con energías de enlace de 709.6 eV y 710.4 eV, respectivamente. Identificando una mayor intensidad relativa en la especie Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, lo cual está relacionado a un mayor porcentaje de este óxido en la arcilla.

Tabla 3.1. Propiedades de una arcilla natural y una Fe-PILC sintetizada

No.	Material	Área superficial específica (m <sup>2</sup> /g)	Contenido de Fe (% Peso.)
1	Arcilla natural	34	2.7
2	Arcilla modificada Fe-PILC	282	16.7

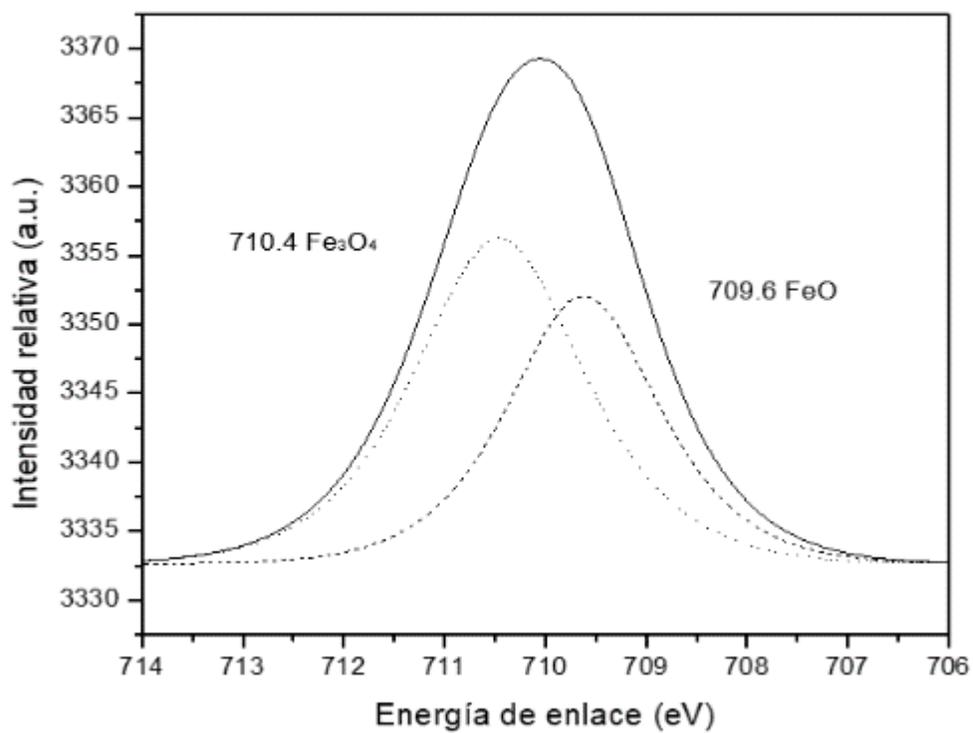


Figura 3.1. Espectra XPS de la arcilla pilareada con hierro (Fe-PILC)

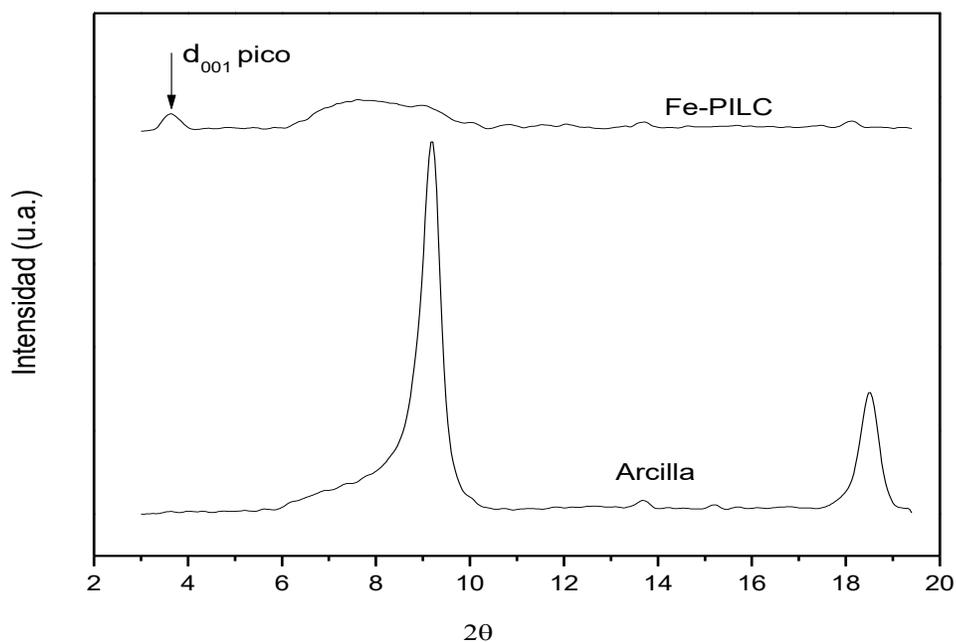


Figura 3.2. Difractograma de Rayos X de una arcilla tipo bentonita y de la arcilla modificada con hierro interlamilar (Fe-PILC)

Análisis por Difracción de Rayos X (DRX) se muestran en los difractogramas de la Figura 3.2. En el material modificado ocurre una mayor apertura en el espacio interlaminar (espacio basal), con un valor de 9.6 Å para una arcilla natural, y de 21.43 Å para una arcilla pilareada con Fe. Lo anterior es determinado debido al cambio en la reflexión angular que ocasionan los pilares interlaminares con los rayos X en comparación con el material sin modificar (arcilla sin tratamiento), siendo este desplazamiento en el plano 001 ( $d_{001}$ ) a valores de 7° - 9° para una arcilla sin tratamiento hasta a un valor de 4° para una Fe-PILC, en la escala de grados 2 $\theta$ .

### 3.2. EFECTO DE LA TEMPERATURA EN LA ABSORCIÓN DE CO<sub>2</sub>

El sistema de absorción es parecido al sistema de reacción, pero la diferencia radica en que el sistema de absorción no hace uso de radiación UV, ni de arcillas pilareadas con hierro (Fe-PILC's). Para la cuantificación de CO<sub>2</sub> absorbido en el medio (H<sub>2</sub>O) se mide el Carbono Inorgánico (CI), obteniéndose los siguientes valores de Carbono Inorgánico obtenidos en el equipo TOC-L a diferentes temperaturas,

Tabla 3.2. Carbono Inorgánico (CI) de la absorción de CO<sub>2</sub> en H<sub>2</sub>O a 25 °C

<b>Absorción</b>		
<b>Q<sub>CO<sub>2</sub></sub>=10 mL/min T= 25 °C</b>		
Muestra	tiempo (min)	CI (mg/L)
1	0	2.91
2	120	146

Tabla 3.3. Carbono Inorgánico (CI) de la absorción de CO<sub>2</sub> en H<sub>2</sub>O a 30 °C

<b>Absorción</b>		
<b>Q<sub>CO<sub>2</sub></sub>=10 mL/min T= 30 °C</b>		
Muestra	tiempo (min)	CI (mg/L)
1	0	6.856
2	120	114

Tabla 3.4. Carbono Inorgánico (CI) de la absorción de CO<sub>2</sub> en H<sub>2</sub>O a 35 °C

<b>Absorción</b>		
<b>Q<sub>CO<sub>2</sub></sub>=10 mL/min T= 35 °C</b>		
Muestra	tiempo (min)	CI (mg/L)
1	0	2.782
2	120	19.73

En la literatura se reporta que los gases que se absorben en un medio acuoso, se absorben más fácilmente si la presión aumenta y la temperatura disminuye. El CO<sub>2</sub> se absorbe a bajas temperaturas por medio del proceso de carbonatación. La mayor cantidad de CO<sub>2</sub> absorbido en los océanos se concentra cerca de los polos donde la temperatura del agua es menor.

De las Tablas 3.2, 3.3, y 3.4, se observa una variación del Carbono Inorgánico (CI) final que corresponde al CO<sub>2</sub> absorbido. Esta cantidad disminuye conforme aumenta la temperatura y de esta forma se comprueba que el CO<sub>2</sub> es mayormente absorbido a temperaturas menores, por lo que la temperatura seleccionada durante las reacciones de foto-reducción de CO<sub>2</sub> fue de 25 °C. Calculando la solubilidad en el equilibrio del CO<sub>2</sub> en agua a una temperatura de 25 °C del valor del CI de la Tabla 3.2, se determina un valor de 3.3174 mol/m<sup>3</sup> (ver cálculo en la sección de Anexos).

Por otra parte, la foto-reducción de CO<sub>2</sub> puede llevarse a cabo a temperaturas mayores, siempre y cuando la absorción de CO<sub>2</sub> en el medio no sea la etapa controlante en el proceso. Esto puede garantizar el aumento en la conversión de CO<sub>2</sub> hacia HCOOH si la etapa controlante es la reacción. El hecho de que la reacción controla el proceso de foto-reducción de CO<sub>2</sub> se analiza y comprueba en secciones posteriores con base en la información obtenida y en un análisis del efecto que tienen las variables estudiadas: masa de catalizador y flujo volumétrico de CO<sub>2</sub>, así como la interacción que tienen ambos factores en el sistema de foto-reducción.

### 3.3. RESULTADOS DE CARBONO ORGÁNICO TOTAL (COT)

Llevando a cabo los experimentos del diseño experimental DCCCC, manteniendo la temperatura y la presión constantes (a condiciones estándar de 25 °C y presión atmosférica) y utilizando radiación UV, se obtuvieron valores de COT de cada uno de los experimentos, los cuales se muestran en la Tabla 3.5.

Tabla 3.5. Carbono Orgánico Total (COT) obtenido para cada uno de los experimentos

Std	Run	Factor 1	Factor 2	Respuesta COT
		A: Masa Catalizador (W) en mg	B: Flujo de CO <sub>2</sub> (Q) en mL/min	(mg/L)
05	01	4.5	10.0	74.03
07	02	5.0	9.0	54.45
03	03	4.5	11.0	62.84
10	04	5.0	10.0	70.70
12	05	5.0	10.0	72.49
04	06	5.5	11.0	56.94
09	07	5.0	10.0	71.19
08	08	5.0	11.0	71.45
02	09	5.5	9.0	79.67
06	10	5.5	10.0	73.49
11	11	5.0	10.0	71.48
01	12	4.5	9.0	56.67

Es primordial indicar que para cada una de las corridas del diseño de experimentos se determinó Carbono Total (CT), Carbono Inorgánico (CI) y Carbono Orgánico Total (COT) de los blancos, los cuales no contienen CO<sub>2</sub> inicial ni tampoco el producto principal buscado de la reacción que es el ácido fórmico (HCOOH). Es importante mencionar que en el medio de reacción (agua desionizada), no es posible medir valores de COT iniciales, ya que la relación entre Carbono Total, Carbono Inorgánico

y Carbono Orgánico Total, resulta en valores de COT negativos, lo cual se sobrentiende que en los blancos no hay contenido inicial de COT. Los blancos se muestrearon antes de iniciar la reacción y antes de que el CO<sub>2</sub> fuera suministrado de forma continua en el reactor mediante un sistema de burbujeo.

En la Tabla 3.5 se observa que el COT si es función de las variables estudiadas, y que se obtiene un máximo cuando se emplea la máxima carga de catalizador (5.5 mg) y el mínimo flujo de CO<sub>2</sub> (9 mL/min). Esto prueba que efectivamente, las arcillas pilareadas son un catalizador de este proceso.

Con base en la relación (3.1) podemos hacer la conversión de la concentración COT en mg/L a concentración de COT en mol/m<sup>3</sup>, tomando en cuenta que la concentración de COT obtenida corresponde a la concentración del carbono de los compuestos orgánicos formados, entre los cuales se halla el HCOOH.

$$\text{Conc. COT} \frac{\text{mg}}{\text{L}} * \frac{1 \text{ g TOC}}{1000 \text{ mg TOC}} * \frac{1 \text{ mol C}}{12.0107 \text{ g Carbono}} * \frac{1000 \text{ L}}{1 \text{ m}^3} \quad (3.1)$$

Así obtenemos las concentraciones en mol/m<sup>3</sup> de COT en cada una de las corridas del diseño experimental, las cuales se muestran en la Tabla 3.6.

La Figura 3.3, es la forma simplificada de la foto-reducción de CO<sub>2</sub> hacia compuestos orgánicos como el ácido fórmico, siendo la relación estequiométrica 1:1 (una molécula de CO<sub>2</sub> reacciona para formar una molécula de ácido fórmico).

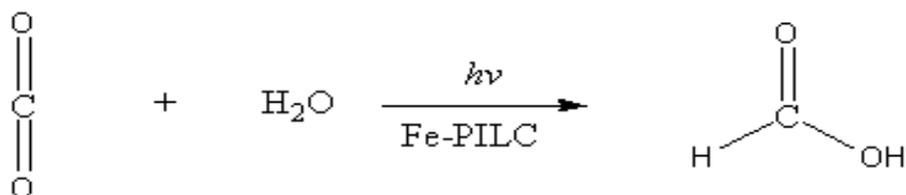


Figura 3.3. Ecuación química simplificada de la foto-reducción de CO<sub>2</sub>

Tabla 3.6. Concentración del COT en mol/m<sup>3</sup> para cada uno de los experimentos del Diseño Experimental

<b>Std</b>	<b>Run</b>	<b>Factor 1 A: Masa Catalizador (W) en mg.</b>	<b>Factor 2 B: Flujo de CO<sub>2</sub> (Q) en mL/min.</b>	<b>Respuesta COT (mg/L)</b>	<b>Concentración de COT dada en mol/m<sup>3</sup></b>
05	01	4.5	10.0	74.03	6.1637
07	02	5.0	9.0	54.45	4.5335
03	03	4.5	11.0	62.84	5.2320
10	04	5.0	10.0	70.70	5.8864
12	05	5.0	10.0	72.49	6.0355
04	06	5.5	11.0	56.94	4.7408
09	07	5.0	10.0	71.19	5.9272
08	08	5.0	11.0	71.45	5.9489
02	09	5.5	9.0	79.67	6.6333
06	10	5.5	10.0	73.49	6.1187
11	11	5.0	10.0	71.48	5.9514
01	12	4.5	9.0	56.67	4.7183

Para el caso en el que se empleó una solución 0.5 M de NaOH, se realizaron las pruebas correspondientes para determinar la cantidad de CO<sub>2</sub> absorbido y su posterior conversión a moléculas orgánicas, medido por el CI y por COT, respectivamente.

Fue necesario el realizar una dilución para determinar el valor de COT y para su medición por cromatografía de líquidos (UHPLC), ya que estos equipos son sensibles a muestras ácidas y básicas. Se tomaron 500 µL de la solución original y se llevó a un volumen de 25.0 mL hasta su aforo. Por la relación (3.2) es posible determinar la concentración de la muestra original para valores de COT y CI dada en mg/L. Donde COT<sub>1</sub> y COT<sub>2</sub> corresponden a la concentración de la muestra original y a la concentración de la dilución, respectivamente.

$$COT_1 = \frac{[COT_2][25.0 \text{ mL}]}{[0.5 \text{ mL}]} \quad (3.2)$$

En la Tabla 3.7 se muestran los valores del COT (por duplicado) obtenidos para las pruebas hechas en una solución 0.5 M de NaOH a las mismas condiciones de operación que las pruebas del diseño experimental (25 °C, presión atmosférica, radiación UV, 600 rpm con agitación, con un nivel alto de masa de catalizador y un nivel bajo de flujo volumétrico de CO<sub>2</sub>), donde es posible observar un aumento en el valor del COT.

Tabla 3.7. Carbono Orgánico Total (COT) en una solución 0.5 M de NaOH después de la reducción de CO<sub>2</sub>

No.	Masa Catalizador (W) en mg	Flujo de CO <sub>2</sub> (Q) en mL/min	Respuesta COT (mg/L)	Concentración del COT en mol/m <sup>3</sup>
01	5.5	9.0	790.0	65.77
02	5.5	9.0	606.5	50.50

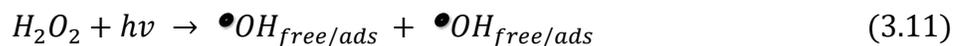
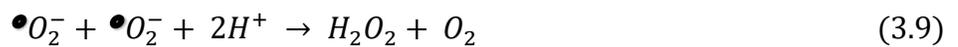
El aumento en la respuesta del COT para pruebas hechas en una solución 0.5 M de NaOH, hace alusión al empleo de soluciones de hidróxido de metales alcalinos que promueven el aumento en la absorción de CO<sub>2</sub>, que para este caso en particular, además de aumentar la absorción del gas, promueve la conversión del gas absorbido a moléculas orgánicas entre las que se encuentra el ácido fórmico.

### 3.4. POSIBLE RUTA DE REACCIÓN

La obtención de HCOOH o de cualquier otro compuesto orgánico como el formaldehído, metanol, entre otros, a partir de la foto-reducción de CO<sub>2</sub> con H<sub>2</sub>O y arcillas pilareadas con hierro, puede atribuirse a la disociación del H<sub>2</sub>O ya sea por un hueco energético en la banda de valencia generado por la migración de un electrón

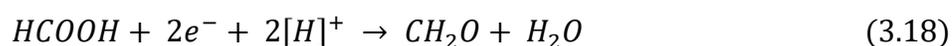
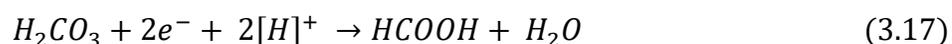
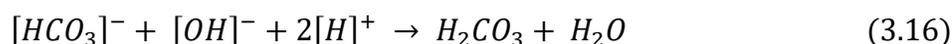
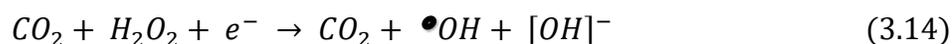
desde la banda de valencia a la banda de conducción, o bien por el rompimiento con fotones lo suficientemente energéticos, como pueden ser los de luz UV. De esta manera se generan aniones y protones que son de particular interés como intermediarios para la interacción con la molécula de CO<sub>2</sub> hasta reducirla a compuestos orgánicos como el HCOOH. Es importante hacer notar, que el electrón que se observa en la reacción (3.4), puede ser el electrón excitado por un fotón en un semiconductor o bien puede ser el electrón que pierde el ion ferroso (Fe<sup>2+</sup>) en la arcilla pilareada para convertirse en ion férrico (Fe<sup>3+</sup>).

**Karamian & Sharifnia (2016)**, nos muestran el esquema de la oxidación del agua en los huecos de la banda de valencia y las posteriores reacciones para la formación de intermediarios que son importantes en el proceso de foto-reducción catalítica en materiales que presentan propiedades de un semiconductor. Como se menciona arriba y debido a que las arcillas pilareadas no son materiales con propiedades de un semiconductor, las reacciones (3.3) a (3.13) pueden estar ocurriendo por acción de la luz, del agua y del ion ferroso. De hecho, **Mendoza et al. (2020)**, demostraron la formación de peróxido de hidrógeno en un sistema similar al estudiado aquí, pero sin CO<sub>2</sub>.





Existen mecanismos propuestos y demostrados como el de Castro (**Castro-Ocampo et al., 2022**), donde la activación del CO<sub>2</sub> en especies de Fe como el α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, para modelar la producción de HCOOH a partir de la formación de iones bicarbonato ( $HCO_3^-$ ) como intermediarios, y por la interacción con iones hidroxilo (OH<sup>-</sup>) para promover la formación del ácido carbónico ( $H_2CO_3$ ), en donde su formación no es favorecida por la reacción química del CO<sub>2</sub> con H<sub>2</sub>O, pero si lo es por diversas rutas como en la reacción (3.16), y con la reacción con intermediarios de H<sup>+</sup> y mediante una transferencia de electrones para la formación del HCOOH y H<sub>2</sub>O. La ruta de reacción a partir de la activación del CO<sub>2</sub> con especies de Fe en la superficie del material se muestra a continuación,



### 3.5. IDENTIFICACIÓN DEL HCOOH POR CROMATOGRAFÍA DE LÍQUIDOS (UHPLC)

Mediante el uso de un cromatógrafo de líquidos de ultra-alta resolución (UHPLC) se identificaron diferentes compuestos orgánicos obtenidos de la foto-reducción de CO<sub>2</sub>, entre los cuales se encuentra el HCOOH. Además se pudo identificar la formación de algunos otros compuestos como el ácido oxálico (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) y el ácido acético (CH<sub>3</sub>COOH), aunque estos compuestos no se encontraron en todas las muestras

analizadas por cromatografía, siendo su concentración relativamente baja en comparación con el producto de interés formado durante la foto-reducción de CO<sub>2</sub>, el cual corresponde al ácido fórmico. Estos compuestos distintos del ácido fórmico pueden ser otros intermediarios, resultado de la reacción de foto-reducción de CO<sub>2</sub>.

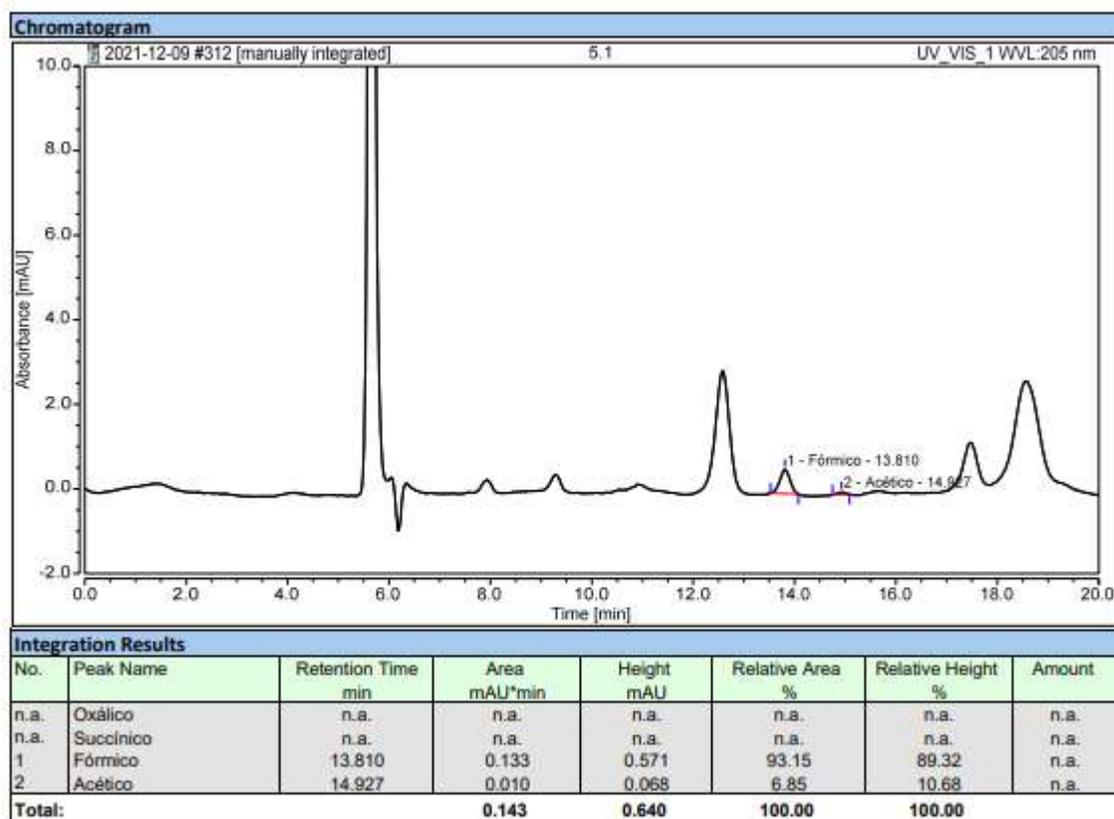


Figura 3.4. Cromatograma característico de ácido fórmico y ácido acético, obtenido en el equipo de cromatografía de líquidos (UHPLC) Thermo Scientific Vanquish

El pico característico del HCOOH se encuentra a un tiempo de retención de 13.810 minutos, y el área del pico es proporcional a la concentración del ácido fórmico en el medio, obtenida mediante la curva de calibración correspondiente. La Figura 3.4 pertenece al cromatograma dado por el equipo, obtenido a condiciones óptimas de operación (5.5 mg de masa de catalizador y 9.0 mL/min de flujo de CO<sub>2</sub>) en agua a 25 °C y presión atmosférica. Es importante mencionar que antes de analizar la muestra obtenida del sistema de reacción, se analizaron blancos (agua desionizada) para

limpieza y así descartar que el HCOOH o cualquier otro compuesto estuviera presente en el medio al inicio de la reacción. De esta manera se confirma que uno de los picos identificados en mayor proporción pertenece a uno de los compuestos formados al final de la foto-reducción de CO<sub>2</sub>, en este caso del HCOOH.

Con la ecuación (3.20) obtenemos la concentración de la muestra original, para el caso en el que se realizó una dilución en pruebas hechas con una solución 0.5 M de NaOH, donde M<sub>1</sub> es la concentración de la muestra original dada en molaridad (moles/Litro), M<sub>2</sub> es la concentración obtenida por la lectura de la dilución en molaridad (moles/L), considerando la alícuota tomada de 0.5 mL (500 microlitros) y aforada a un volumen final de 25.0 mL. Los valores de concentración en molaridad para las muestras en H<sub>2</sub>O y en medio básico de NaOH 0.5 M dados por cromatografía de líquidos se muestran en la Tabla 3.8.

$$M_1 = \frac{[M_2][25.0 \text{ mL}]}{[0.5 \text{ mL}]} \quad (3.20)$$

Tabla 3.8. Datos de concentración del HCOOH obtenidos por cromatografía a condiciones óptimas de operación

No.	Medio	Área Promedio mAU*min	Concentración en Molaridad (moles/L) x10 <sup>6</sup>	Concentración de HCOOH dada en moles/m <sup>3</sup> x10 <sup>2</sup>
1.0	H <sub>2</sub> O Desionizada	0.130	13.8658	1.3865
2.0	H <sub>2</sub> O Desionizada	0.120	5.9526	0.5952
3.0	NaOH 0.5 M	0.084	421.6420	42.1642
4.0	NaOH 0.5 M	0.075	368.4940	36.8494

Como se puede observar en la Tabla 3.8 y con base en los resultados mostrados en la Tabla 3.6 y Tabla 3.7, la concentración de ácido fórmico obtenida al final de la foto-

reducción de CO<sub>2</sub> empleando agua o solución de NaOH como medio de reacción, difiere mediante su identificación por análisis en el contenido de COT y a través de análisis por cromatografía de líquidos (UHPLC). La diferencia de concentración entre el carbono orgánico total y el resultado por cromatografía de líquidos de concentración de HCOOH, nos indica que hay más compuestos orgánicos formados, los cuales no fueron identificados por UHPLC. Por otra parte, se observa mediante ambas técnicas analíticas, un incremento considerable en la concentración de HCOOH formado cuando se utiliza un medio básico, lo cual ha sido mencionado anteriormente.

### 3.6. EFECTO EN LA CONDUCTIVIDAD DURANTE LA FOTO-REDUCCIÓN DE CO<sub>2</sub>

Adicionalmente a los datos obtenidos del COT, en la Tabla 3.9 se reportan los valores del cambio de conductividad ocurridos antes y después de la foto-reducción en algunas de las corridas del DCCCC. Lo cual sugiere que en el sistema, tanto en la reacción como en la absorción, ocurren cambios químicos y físicos importantes.

Tabla 3.9. Valores de Conductividad (dada en microsiemens) para algunos experimentos del Diseño Experimental

Run	Conductividad (μS)	
	Tiempo Inicial	Tiempo Final
01	1.17	205.00
02	2.10	261.10
03	1.22	206.30
06	2.12	201.60
07	1.52	196.10
08	1.67	223.30
09	1.19	218.60
10	1.38	257.10
12	3.33	191.60

De la Tabla 3.9, se observa que la conductividad aumenta a valores cercanos o mayores a 200  $\mu\text{S}$  (microsiemens), por lo que la cantidad de iones va en aumento. Dichos iones son principalmente bicarbonato ( $\text{HCO}_3^-$ ) y carbonato ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) que por mecanismos diferentes pudieran ayudar en la conversión de estos hacia moléculas orgánicas, tales como el  $\text{HCOOH}$ . En la Figura 3.5 es posible visualizar de manera práctica el aumento en la conductividad de algunas pruebas del DCCCC.

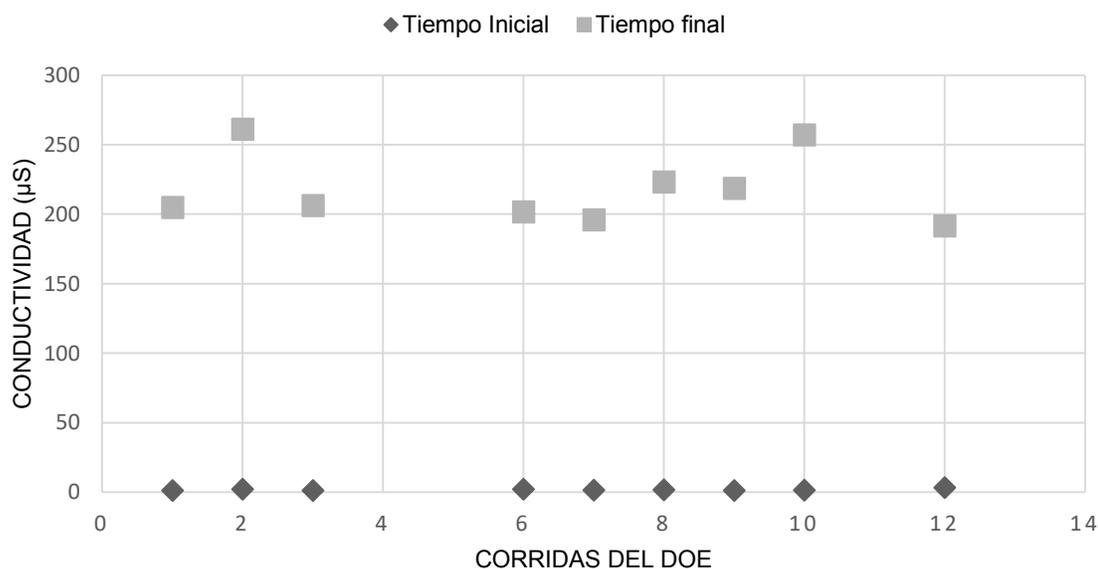


Figura 3.5. Tendencia en el aumento de la conductividad para corridas del Diseño de Experimentos (ver Tabla 3.5)

### 3.7. EFECTO EN EL pH DURANTE LA FOTO-REDUCCIÓN DE $\text{CO}_2$

Para el caso del pH, en la Figura 3.6 podemos apreciar que el valor de este disminuyó al finalizar la reacción, por lo que el sistema pasó de ser neutro (pH alrededor de 7) a ácido, obteniéndose valores alrededor de pH 5 en un tiempo de reacción relativamente bajo. Es importante mencionar que en el sistema existen cambios que son bastante apreciables en un tiempo cero y en un tiempo final de reacción. Por la disminución del pH podemos afirmar que el sistema es cada vez más ácido debido a la presencia del ácido carbónico ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ) y al  $\text{HCOOH}$  formados durante la reacción. Esta acidez es

debida a los protones ( $H^+$ ) proporcionados por los iones bicarbonato, carbonato y por el  $HCOOH$ .

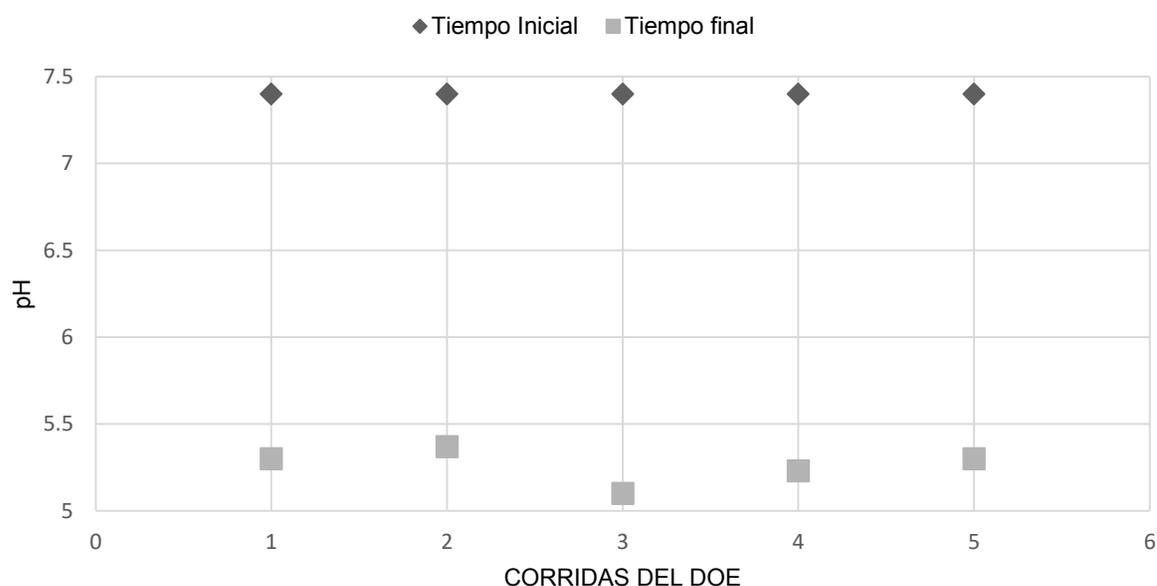


Figura 3.6. Valores iniciales y finales de pH de algunas de las corridas del Diseño de Experimentos durante la foto-reducción de  $CO_2$  (ver Tabla 3.5)

### 3.8. OPTIMIZACIÓN

El diseño central compuesto centrado en sus caras (DCCCC) con  $2^K$  puntos factoriales,  $2^K$  puntos centrales y  $2^K$  puntos axiales da un total de 12 experimentos, con 2 factores (K): masa de catalizador y flujo volumétrico de  $CO_2$ . La utilidad del DCCCC fue el poder realizar la optimización del proceso de foto-reducción de  $CO_2$  al determinar aquellos factores (variables) que son significativos para mejorar las condiciones de operación del sistema. Es importante realizar el “tamizado” del sistema, que se refiere a identificar aquellos factores que son críticos, primordiales y que cambian de manera significativa la respuesta, en este caso el valor del COT.

Para tal caso, comenzamos estudiando e identificando factores significativos en niveles alto, bajo y central, que nos proporcionen una maximización en la concentración final de compuestos orgánicos, principalmente de  $HCOOH$ . Los

métodos por los cuales podemos concretar la optimización se muestran a continuación.

### 3.8.1. MÉTODOS DE OPTIMIZACIÓN

En este apartado es importante mencionar a detalle aquellos métodos de optimización que nos ayudan a validar nuestros datos y a hacer generalizaciones acerca del sistema. Estos resultados son obtenidos de acuerdo a los dos factores estudiados: masa de catalizador ( $W$ ) y flujo volumétrico de  $CO_2$  ( $Q$ ), ambos en el intervalo de valor bajo y alto, para una respuesta máxima en el valor del COT. Entre los instrumentos de optimización se encuentran la gráfica de paridad, ANOVA, gráfico de curvas de nivel y figura 3D, región óptima (Overlay Plot), diagrama de deseabilidad, gráfica de perturbación y el polinomio que se ajusta.

Es importante representar el comportamiento de un proceso por un modelo matemático, este modelo está dado por un polinomio cúbico. El polinomio se muestra en la ecuación (3.21).

$$\begin{aligned} COT = & 6618.37 - 4070.45X_1 - 91.80X_2 + 309.35X_1X_2 \\ & + 512.35X_1^2 - 54.57X_2^2 - 50.56X_1^2X_2 + 9.09X_1X_2^2 \end{aligned} \quad (3.21)$$

Donde

$COT$ : Concentración de Carbono Orgánico Total en  $\frac{mg}{L}$

$X_1$ : Masa de catalizador en  $mg$

$X_2$ : Flujo volumétrico de  $CO_2$  en  $mL/min$

El modelo cúbico dado por la ecuación (3.21), es un modelo jerárquico, ya que contiene términos simples y también contiene las interacciones entre ambos factores, además de que no excluye términos. En la literatura se reporta que un modelo jerárquico es ideal para la superficie de respuesta, ya que el comportamiento es más estable y moderado para explorar la superficie (Gutiérrez et al., 2012).

El modelo matemático en términos de factores codificados se muestra de la forma en la ecuación (3.22). Donde  $a$  se refiere a la masa de catalizador y  $B$  al flujo volumétrico de CO<sub>2</sub> con valores de  $a$  y  $B$  de -1, 0 y 1, para niveles bajos, centrales y altos, respectivamente.

$$COT = 71.67 - 0.27a + 8.50B - 7.22aB + 1.69a^2 - 9.12B^2 - 12.64a^2B + 4.54aB^2 \quad (3.22)$$

De acuerdo con el modelo cúbico en términos codificados (ecuación 3.22) y con el análisis del ANOVA (Tabla 3.10), el factor y las interacciones que influyen de forma significativa en la respuesta de COT son  $B$ ,  $aB$ ,  $a^2$ ,  $B^2$ ,  $a^2B$  y  $aB^2$  que se refieren al flujo volumétrico de CO<sub>2</sub>, la interacción de la masa de catalizador con el flujo volumétrico de CO<sub>2</sub>, el cuadrado de la masa de catalizador, el cuadrado del flujo volumétrico de CO<sub>2</sub>, la interacción del cuadrado de la masa de catalizador con el flujo volumétrico de CO<sub>2</sub>, y la interacción de la masa de catalizador con el cuadrado del flujo volumétrico de CO<sub>2</sub>, respectivamente. De acuerdo al  $p$ -value del ANOVA de la Tabla 3.10, podemos afirmar que la masa de catalizador ( $a$ , en términos codificados) es el único término que no es significativo por sí solo, al tener un valor mayor que el nivel de significancia de 0.05. Por lo anterior, es notable la importancia que tiene la interacción de ambos factores para la optimización de la concentración de compuestos orgánicos cuantificados por COT. Además, el factor de flujo volumétrico de CO<sub>2</sub> ( $B$ ),  $a^2$ , y  $aB^2$  contribuyen de forma positiva en la respuesta como factor e interacciones protagonistas. La masa de catalizador ( $a$ ), así como las interacciones  $aB$ ,  $B^2$  y  $a^2B$ , contribuyen de forma desfavorable en la respuesta; interacciones antagonistas. Lo anterior puede interpretarse de forma gráfica por un diagrama de Pareto (Figura 3.7) para indicar que factores e interacciones, en términos codificados, cambian con mayor magnitud el valor de la respuesta de COT, ya sea de forma favorable o desfavorable.

Las ecuaciones (3.21) y (3.22), en término de esos factores, pueden ser utilizadas para hacer predicciones acerca de la respuesta (COT) para cada nivel dado de cada factor.

### Diagrama de Pareto de Factores Codificados.

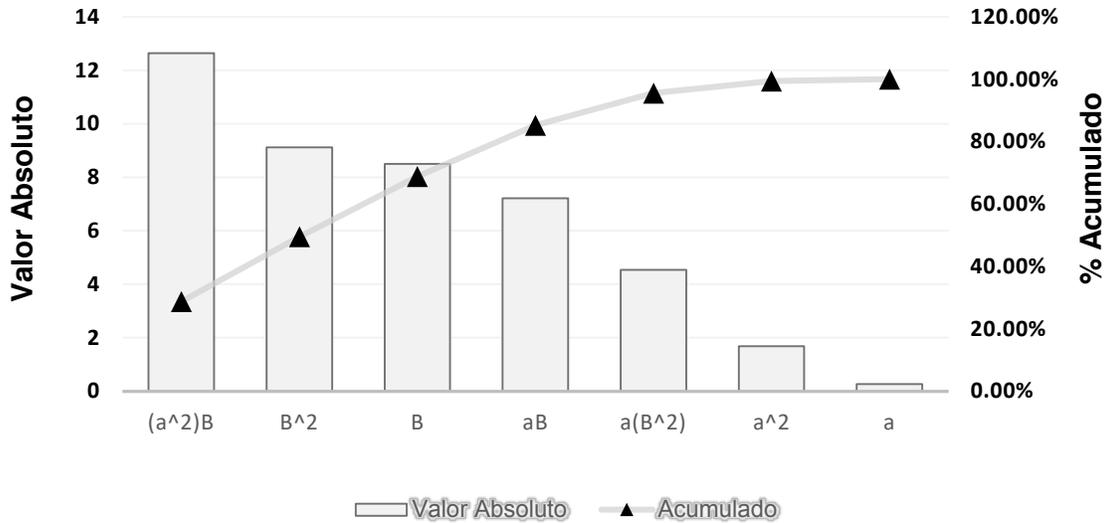


Figura 3.7. Diagrama de Pareto de Factores codificados del polinomio cúbico

Realizados cada uno de los experimentos se llevó a cabo un análisis de varianza (ANOVA) en el software Design Expert de Stat Ease®. Adicionalmente, se obtuvo la gráfica de paridad para el polinomio cúbico, la gráfica de contornos y la gráfica de superficie de respuesta. Esta última importante para el diseño experimental empleado, ya que es uno de tipo superficie de respuesta para el proceso de optimización de la foto-reducción de CO<sub>2</sub>.

En la Tabla 3.10, se presenta el análisis de varianza (ANOVA) del modelo cúbico de la foto-reducción de CO<sub>2</sub>, donde  $X_1$  y  $X_2$  son los factores que corresponden a la masa de catalizador ( $W$ ) y al flujo volumétrico de CO<sub>2</sub> ( $Q$ ), respectivamente. Con base en los resultados del ANOVA, donde tenemos un valor estadístico  $F$  de 153.15, se puede afirmar que el modelo es significativo con un valor bajo de  $p$  igual a 0.0001 que se traduce en un 0.01% de probabilidad de que exista ruido entre los datos. Los valores de  $p$  que son menores al nivel de significancia ( $\alpha$ ) de 0.05 denotan que los términos del modelo son significativos. También, es importante aclarar que el  $p$ -value de la falta de ajuste (Lack of fit) de 0.2805 no es significativo para el error puro, ya que es mayor

a 0.05, lo cual es perfecto para el ajuste del modelo, lo cual se refiere a la significancia del ajuste de datos.

Tabla 3.10. Análisis de varianza (ANOVA) del modelo de foto-reducción de CO<sub>2</sub>

Source	Sum of squares	df	Mean Square	F-value	p-value	
<b>Model</b>	722.52	7	103.22	<b>153.15</b>	0.0001	Significativo
X <sub>1</sub>	0.1458	1	0.1458	0.2163	0.6660	
X <sub>2</sub>	144.50	1	144.50	214.40	0.0001	
X <sub>1</sub> X <sub>2</sub>	208.80	1	208.80	309.81	<0.0001	
X <sup>2</sup> <sub>1</sub>	7.59	1	7.59	11.27	0.0284	
X <sup>2</sup> <sub>2</sub>	221.92	1	221.92	329.28	<0.0001	
X <sup>2</sup> <sub>1</sub> X <sub>2</sub>	213.03	1	213.03	316.08	<0.0001	
X <sub>1</sub> X <sup>2</sup> <sub>2</sub>	27.54	1	27.54	40.87	0.0031	
<b>Residual</b>	2.70	4	0.6740			
Lack of fit	0.9841	1	0.9841	<b>1.72</b>	0.2805	No significativo
Pure error	1.71	3	0.5706			
<b>Cor Total</b>	725.22	11				

Es importante mencionar que del análisis de varianza ANOVA se contempla de forma implícita la aceptación o rechazo de la hipótesis nula H<sub>0</sub> (la media poblacional ( $\mu_i$ ) de cada conjunto de datos es el mismo). En este caso, se rechaza esa hipótesis nula de acuerdo al valor del estadístico *F* de 153.15 y al *p-value* del modelo de 0.0001, ya que este valor es menor al nivel de significancia ( $\alpha$ ), y por ende se acepta la hipótesis alternativa H<sub>1</sub> (la media poblacional de cada conjunto de datos es diferente una de otra). Los conjuntos de datos a los que se refiere la prueba de hipótesis corresponden a 2<sup>k</sup> puntos factoriales, 2<sup>k</sup> puntos centrales y 2<sup>k</sup> puntos axiales; un total de 12 datos del experimento, y cada grupo de datos con diferencia estadística uno de otro. Asimismo, de acuerdo al análisis de estos datos podemos optimizar el proceso de foto-reducción de CO<sub>2</sub>, ya que de haberse comprobado que las medias poblacionales son

estadísticamente iguales, se hubiera podido afirmar que los factores elegidos (masa de catalizador y flujo volumétrico de CO<sub>2</sub>) no tienen relevancia estadística, por lo que, puede decirse que el aumento o decremento de la masa de catalizador y del flujo volumétrico de CO<sub>2</sub> afectan de manera significativa la respuesta del valor de la concentración final de carbono orgánico dada por el contenido de COT. Del *F-value* podemos apreciar que el efecto del flujo volumétrico de CO<sub>2</sub> es importante, al igual que la interacción entre ambos factores al tener valores de *F-value* de 214.40 y 309.81 respectivamente, comparado con el *F-value* para el factor de masa de catalizador de 0.2163. El efecto del flujo de CO<sub>2</sub> tiene una importancia mayor que el efecto de la masa de catalizador sin interacción, y de igual forma la interacción de ambos factores tiene una importancia mayor que sólo la masa de catalizador. Por ello, para maximizar la cantidad de COT obtenido durante la foto-reducción es necesario operar en un factor bajo de flujo volumétrico de CO<sub>2</sub> y en un nivel alto de masa de catalizador, ya que la cantidad de CO<sub>2</sub> gas que se absorba en el medio llegará a ser constante debido a las condiciones de operación del sistema, por lo que un aumento en el flujo volumétrico del gas sólo disminuirá el tiempo de residencia del CO<sub>2</sub> que ocasionará que el gas salga más rápidamente del sistema sin absorberse y por ende sin reaccionar. Por otro lado, la importancia del flujo volumétrico es imprescindible aún en bajos valores debido a que de no existir moléculas de CO<sub>2</sub> en el medio, no ocurrirá reacción alguna, aun habiendo catalizador presente que maximice los valores deseados.

Tabla 3.11. Estadísticas del ajuste para el polinomio

<b>Std. Dev.</b>	0.8210		<b>R<sup>2</sup></b>	0.9963		<b>Predicted R<sup>2</sup></b>	0.8330
<b>Mean</b>	67.95		<b>Adjusted R<sup>2</sup></b>	0.9898		<b>Adeq Precision</b>	38.5310
<b>C.V.%</b>	1.21						

Los valores de los coeficientes del polinomio fueron obtenidos directamente por el software utilizado, así como las estadísticas del ajuste del mismo, mostrados en la Tabla 3.11. Para el caso de estudio, tenemos un coeficiente R<sup>2</sup> de 0.9963 y un R<sup>2</sup>

ajustado y predicho de 0.9898 y 0.8330, respectivamente, lo cual nos garantiza un buen ajuste de los datos del polinomio cúbico obtenido.

Los demás estadísticos no son de importancia menor, teniendo una desviación estándar inferior a 1 y un coeficiente de variación alrededor del 1%, los cuales son valores más que aceptables estadísticamente para el análisis de los datos. De igual forma se tiene el diagrama de paridad (Figura 3.8), el cual nos muestra el buen ajuste que hay entre los valores de las respuestas experimentales y las respuestas predichas, mostrando una tendencia lineal.

El análisis estadístico de los datos obtenidos del diseño experimental es fundamental para validar o rechazar el diseño y los datos obtenidos para la optimización durante la foto-reducción de CO<sub>2</sub> hacia el compuesto de interés. Con base en estos datos, se puede validar y afirmar la importancia que tienen los dos parámetros o variables de estudio para la optimización del proceso de obtención del ácido fórmico.

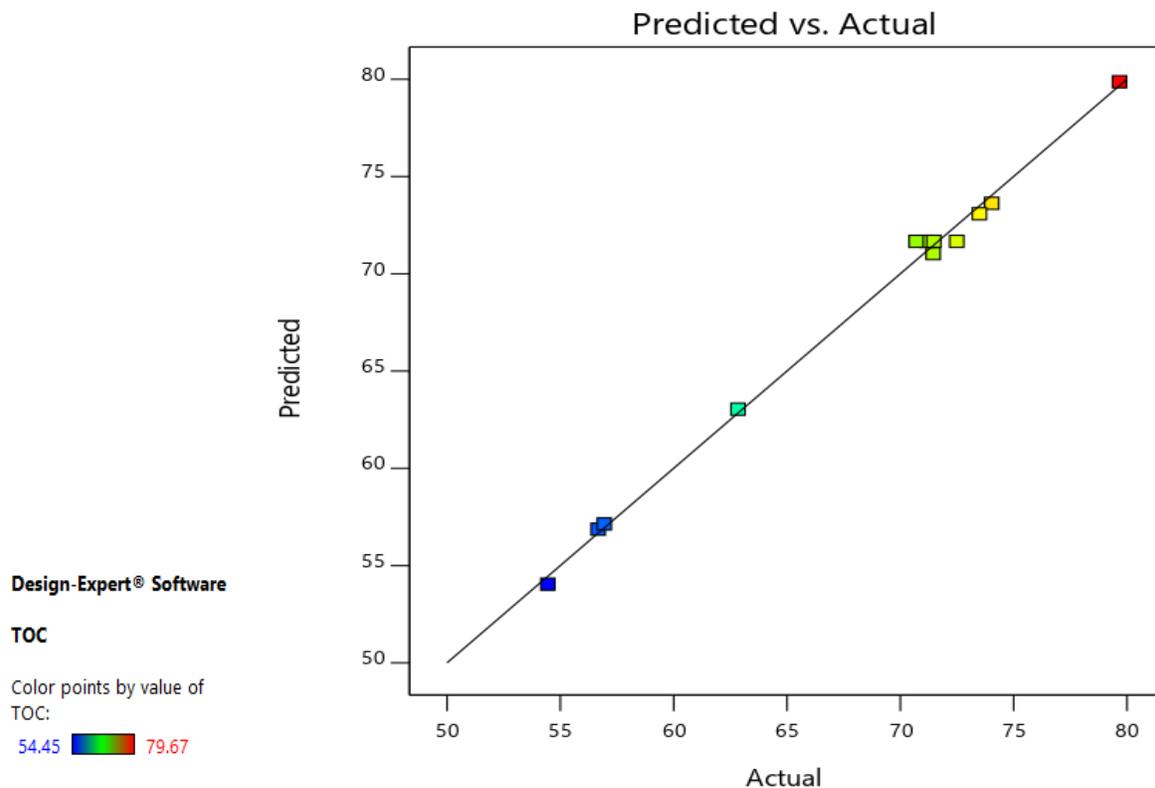


Figura 3.8. Diagrama de paridad del ajuste cubico del polinomio

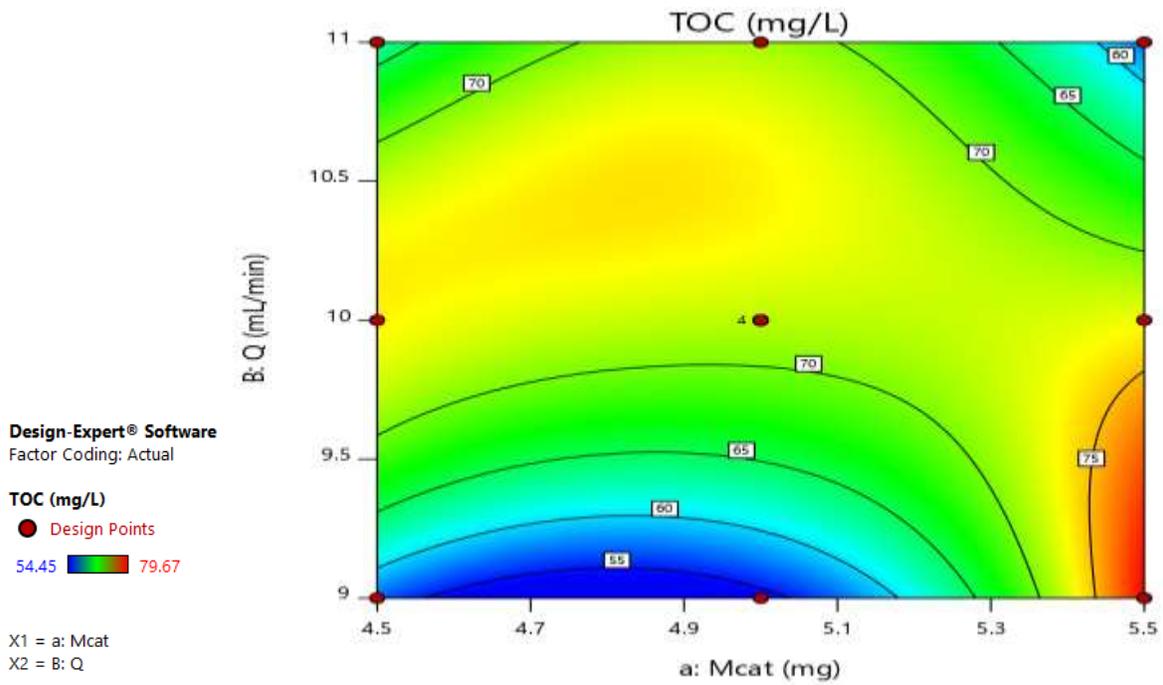


Figura 3.9. Gráfica de contornos del Diseño experimental  $2^k$  de la foto-reducción de  $\text{CO}_2$

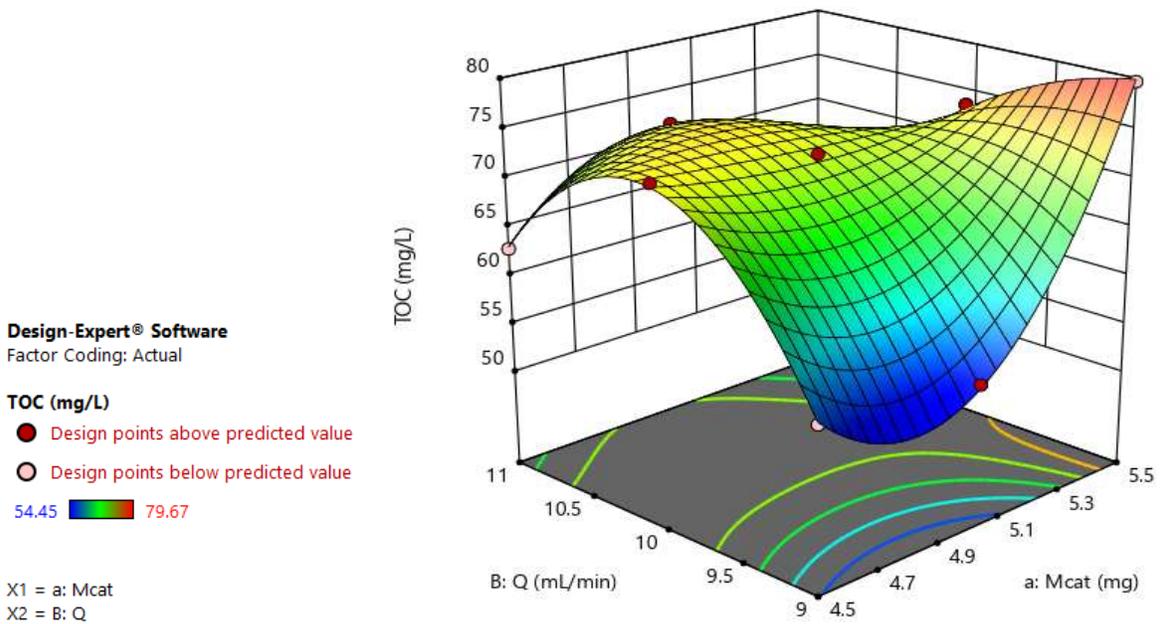


Figura 3.10. Gráfica 3D de superficie de respuesta del Diseño experimental  $2^k$  de la foto-reducción de  $\text{CO}_2$

La gráfica de contornos (Figura 3.9) señala la proyección de la región masa de catalizador ( $W$ ) y Flujo de  $\text{CO}_2$  ( $Q$ ) sobre el contenido de COT. Esta nos muestra las curvas de nivel o isolíneas, las cuales indican el comportamiento real-experimental del proceso y por el cual podemos encontrar la región óptima de operación y el punto óptimo de operación. Este último término se refiere a aquella combinación de factores que nos garantiza el mayor o menor valor en la respuesta; maximización (zona en color rojo) o minimización (zona en color azul). Es importante mencionar que el punto óptimo del proceso de foto-reducción de  $\text{CO}_2$ , se encuentra en los límites de la región experimental a un nivel alto de masa de catalizador y un nivel bajo de flujo volumétrico de  $\text{CO}_2$ .

La gráfica 3D de superficie de respuesta (Figura 3.10) es de vital importancia, ya que, podemos afirmar que el sistema no es lineal y por ende el aumento o disminución de los valores de alguna de las variables, como el flujo de  $\text{CO}_2$  ( $Q$ ), no se traduce en un aumento proporcional y significativo en la respuesta de COT. También nos muestra el comportamiento y la interacción que tienen ambos factores en la optimización de la variable de respuesta. La forma que toma la superficie de respuesta está dada por una superficie con punto de silla, su forma depende de los signos y magnitudes de los coeficientes del modelo. Cabe mencionar que el punto óptimo de maximización no se encuentra en un nivel central debido a su forma de punto de silla.

De acuerdo con la Figura 3.11, se comprueba que se cumplen todos los criterios de la optimización del proceso de foto-reducción de  $\text{CO}_2$ , con un valor de deseabilidad de 1 para ambos factores, para su combinación y para la maximización de la respuesta (aumento de la concentración de  $\text{HCOOH}$  dada por el contenido de COT).

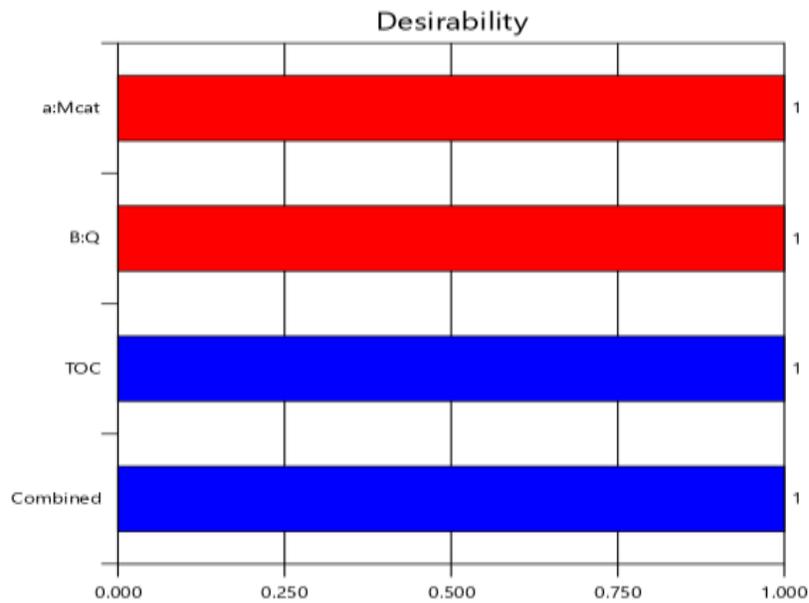


Figura 3.11. Diagrama de barras de deseabilidad

Tabla 3.12. Soluciones de la optimización de la foto-reducción de CO<sub>2</sub>

Número	W Cat (g)	Q (mL/min)	TOC	Valor Ideal
1	5.500	9.000	79.873	1.000
2	5.500	9.051	79.742	1.000
3	5.499	9.044	79.699	1.000
4	5.499	9.010	79.771	1.000
5	5.500	9.029	79.768	1.000
6	5.498	9.021	79.700	1.000
7	5.500	9.117	79.552	0.995
8	4.837	10.448	74.068	0.778
9	4.500	10.113	73.799	0.767

El análisis de los datos del diseño de experimentos, con la ayuda del software Design Expert de Stat Ease®, propone soluciones que nos garantizan, de acuerdo con el comportamiento de cada parámetro de forma individual y en conjunto, el aumento en la respuesta; llegando a diversas soluciones que garantizan resultados adecuados, los datos son mostrados en la Tabla 3.12. De acuerdo con estas soluciones, es

imprescindible elegir una de las 6 soluciones factibles con valor ideal de 1, por lo que, se elige aquella solución que brinde la mayor respuesta en el valor de COT.

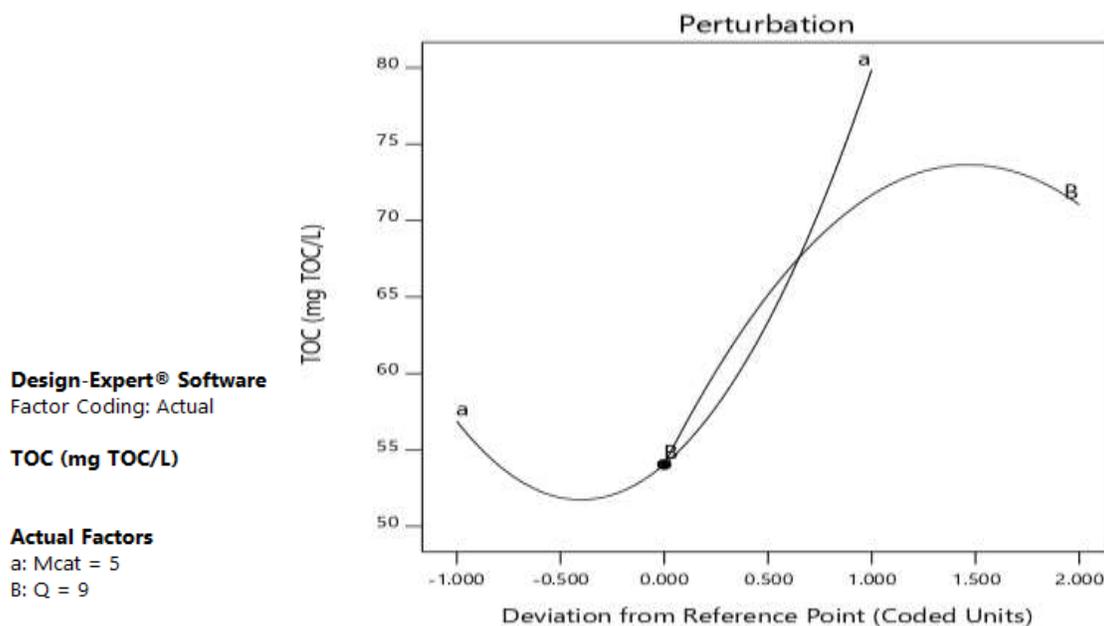


Figura 3.12. Gráfica de perturbación

De la Figura 3.12, que corresponde a la gráfica de perturbación, tenemos que la interacción entre ambos factores es importante y significativa, destacando la importancia del factor *a* que corresponde a la masa de catalizador, en su nivel alto de 55 mg/L (5.5 mg en 100 mL de volumen de reacción) y un flujo volumétrico de CO<sub>2</sub> en su nivel bajo de 9.0 mL/min. El factor *a* (masa de catalizador) por sí solo no tiene importancia significativa en el aumento del COT, pero sí la tiene en la interacción con el factor *B* (Flujo volumétrico de CO<sub>2</sub>). Lo anterior puede explicarse más fácilmente al notar que si en el sistema no hay flujo de CO<sub>2</sub>, no ocurrirá la absorción del gas en el medio, y por ende no habrá reacción alguna, aún si hay Fe-PILC's, ya que estas no tendrán reactivo con cual interactuar y no habrá por lo tanto reacción que catalizar.

El flujo volumétrico de CO<sub>2</sub> no es un parámetro en donde su aumento se vea reflejado en un incremento de la variable respuesta, como se ha mencionado anteriormente, por lo que es ideal manejar flujos bajos del gas ya que la cantidad de CO<sub>2</sub> que será absorbida en el medio, y por ende reaccionará para formar compuestos orgánicos, no

se verá afectada por la velocidad de su flujo volumétrico. Con esta condición podemos mencionar que el proceso no está controlado por la transferencia de masa de  $\text{CO}_2$  al medio de reacción.

En la Figura 3.13 se muestra la región de operabilidad con las condiciones y combinaciones de ambos factores (masa de catalizador y flujo volumétrico de  $\text{CO}_2$ ), donde el proceso de foto-reducción puede ser efectuado y operado en la región experimental. Esta información y respuestas son útiles para un posible escalado del proceso de foto-reducción de  $\text{CO}_2$ .

En ocasiones puede llegar a encontrarse un punto óptimo que se encuentre fuera de las condiciones de operación experimental. Para este caso en particular, el punto óptimo no se encuentra en niveles externos de la región experimental, aunque sí en uno de los extremos de esta región estudiada. Esta región se encuentra en un punto límite, que es el caso cuando la masa de catalizador ( $W$ ) es 5.5 mg y el flujo volumétrico de  $\text{CO}_2$  ( $Q$ ) es 9.0 mL/min.

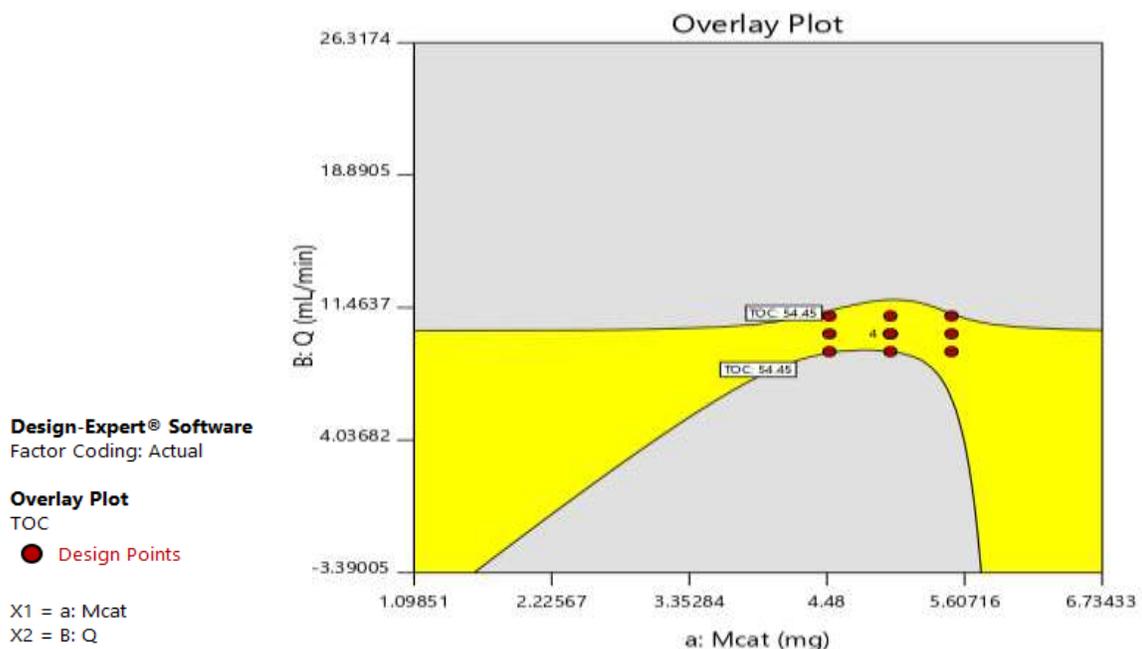


Figura 3.13. Gráfico de superposición de la región de operación óptima de la foto-reducción de  $\text{CO}_2$

### **3.8.2. EFECTO DEL FLUJO DE CO<sub>2</sub>**

El incremento en el flujo de CO<sub>2</sub> suministrado al sistema no presenta un efecto significativo hacia el aumento de la concentración final de COT. De acuerdo a la Figura 3.9, que corresponde a la gráfica de contornos, podemos observar que un incremento hacia valores grandes en el flujo de CO<sub>2</sub> (parámetro B) no promueve el incremento en la conversión de CO<sub>2</sub> hacia compuestos orgánicos, con respecto al valor obtenido del COT. Por otra parte, flujos pequeños de CO<sub>2</sub> (9 mL/min) presentan un efecto negativo hacia la concentración del COT. El proceso no está controlado por la transferencia de masa para flujos altos de CO<sub>2</sub> con bajas cargas de catalizador durante el proceso de foto-reducción, ya que el resultado esperado no necesariamente muestra un incremento en el valor final de concentración de compuestos orgánicos, dado por el incremento en el valor del COT. De acuerdo con la gráfica de contornos, flujos altos y bajos de CO<sub>2</sub> no promueven el aumento de la conversión hacia compuestos orgánicos entre los niveles de 9.0 a 11.0 mL/min, por lo que es preferible manejar niveles intermedios entre ambos valores de flujo volumétrico para obtener una respuesta favorable en el valor del COT; sin embargo, la interacción entre ambos factores influye en una respuesta favorable. Por lo tanto, se requiere que manejemos flujos bajos de CO<sub>2</sub>, y por la interacción con la masa de catalizador, manejar niveles altos de este otro parámetro, identificando la zona marcada en color rojo de la Figura 3.9, como la óptima para el aumento en la respuesta del TOC.

### **3.8.3. EFECTO DE LA CARGA DE CATALIZADOR**

La carga de catalizador en el sistema de foto-reducción es de vital importancia para la obtención de compuestos orgánicos. Esta variable es imprescindible para el diseño de experimentos. De acuerdo a la Figura 3.9, que corresponde a la gráfica de contornos, un aumento en la masa de catalizador (parámetro A), se traduce en un aumento en la concentración de COT cuando se utilizan flujos bajos de CO<sub>2</sub> (zona en color rojo). Así mismo, es posible determinar que la masa de catalizador es un parámetro importante,

y si este parámetro se mantiene constante a flujos intermedios de CO<sub>2</sub>, la respuesta en el valor de COT se mantiene invariable (zona en color verde). Por lo anterior, es necesaria la interacción de ambos factores para el aumento en la respuesta, llegando a los niveles altos para la masa de catalizador y bajos para el flujo volumétrico de CO<sub>2</sub> (zona en color rojo). Por lo tanto, si se quiere hacer un cambio notable en el aumento de la respuesta, debería hacerse en la dirección del aumento de la masa de catalizador y en la dirección de la reducción del flujo volumétrico de CO<sub>2</sub>.

Identificando el factor y las combinaciones que contribuyen de forma considerable en el aumento de la concentración de COT, es de vital interés realizar una prueba adicional a las condiciones que maximizan la respuesta una vez identificando el punto óptimo de operación del proceso de foto-reducción de CO<sub>2</sub>, el cual es el caso en donde la masa de catalizador es 5.5 mg en 100 mL de volumen de reacción y un flujo volumétrico de CO<sub>2</sub> de 9.0 mL/min. Como se puede observar en la Tabla 3.13, es posible notar la poca o casi nula variabilidad que existe en los valores de COT obtenidos en condiciones óptimas, aunque en una de las pruebas hechas nos da un valor máximo de COT que es mayor que el valor esperado de 79.873 mg/L.

Tabla 3.13. Valores de COT medidos a condiciones óptimas de operación en medio H<sub>2</sub>O

<b>No.</b>	<b>Masa Catalizador (W) en mg.</b>	<b>Flujo de CO<sub>2</sub> (Q) en mL/min.</b>	<b>Respuesta TOC (mg/L)</b>
1	5.5	9.0	68.12
2	5.5	9.0	68.16
3	5.5	9.0	83.00

### 3.9. CÁLCULO DE NÚMEROS ADIMENSIONALES: Re, Sc

Para el cálculo del Número de Reynolds del agitador (impulsor) en el líquido, se tiene la ecuación (1.4).

$$Re = \frac{D^2 N \rho}{\mu} \quad (1.4)$$

(Baffles & Whitaker, 2019).

Obteniéndose un número de Reynolds de (ver cálculo en la sección de Anexos):

$$Re = 5318$$

Este valor del número de Reynolds del impulsor es un número mayor a 3000, por ello podemos mencionar un flujo turbulento para la agitación en nuestro sistema de reacción, siendo además el diámetro del reactor lo bastante pequeño para que el sistema permanezca perfectamente agitado.

Otro número adimensional importante es el número de Schmidt, el cual está definido por la relación entre la difusividad de momentum y la difusividad de transporte de masa (ecuación 1.1).

$$S_c = \frac{\mu}{\rho D_L} \quad (1.1)$$

(Treybal, 2008).

Obteniéndose un número de Schmidt de (ver cálculo en la sección de Anexos):

$$S_c = 383.8$$

Donde el número de Schmidt relaciona la difusividad de momentum y la difusividad de transferencia de masa, que se refiere físicamente a la relación entre la capa límite de transferencia de masa con el espesor de la capa hidrodinámica (Geankoplis, 1998).

Determinando el valor del número de Schmidt, se observa un valor alto que es típico para la difusión en líquidos, por lo cual podemos afirmar que existe el mezclado ideal

que nos garantiza la correcta transferencia de momentum y de masa simultáneamente, desde la capa hidrodinámica del fluido hasta la capa límite del transporte de materia, llegando al régimen de transferencia de masa deseado para un correcto mezclado, bajo condiciones ideales de transporte.

La difusividad de CO<sub>2</sub> en H<sub>2</sub>O a 25 °C y 1 atmósfera o cercano es de:

$$D_L = 1.96 \times 10^{-9} \frac{m^2}{s}$$

(Perry, 2012).

Se revisan diferentes trabajos de absorción y reducción química de CO<sub>2</sub> con la finalidad de comparar distintos parámetros cinéticos estimados a diferentes condiciones de operación y el empleo de diferentes materiales como catalizadores.

En las Tablas 3.17 y 3.18 se muestran constantes cinéticas de absorción y de reducción química de CO<sub>2</sub>, donde se utilizan distintos materiales a condiciones de reacción específica. Esto en sistemas de reducción electroquímica, foto-reducción, entre otros.

Tabla 3.14. Comparación de parámetros cinéticos estimados en absorción y reducción de CO<sub>2</sub>

Sistema de absorción de CO <sub>2</sub>	Constantes de reacción y absorción	Referencia
Absorción de CO <sub>2</sub> en soluciones de Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> y NaHCO <sub>3</sub> en columnas capilares.	$1450 \frac{m^3}{kmol \cdot s}$	(Benadda, Prost, Ismaily, Bressat, & Otterbein, 1994).
Absorción de gas CO <sub>2</sub> en flujo pistón y reacción química de orden cero.	$0.56 \frac{1}{s}, a 293^{\circ}K$	(Elperin & Fominykh, 2003).

Transferencia de masa en el flujo G-L a través de un microcanal rectangular.	$0.86 \frac{1}{s}$	(Yue, Chen, Yuan, Luo, & Gonthier, 2007).
Absorción G-L durante Flujo de Taylor en reactores de mini/ microcanal.	$125 \frac{m^3}{kmol \cdot s}$	(Ganapathy, Al-Hajri, & Ohadi, 2013).

Tabla 3.15. Comparación de velocidades de reacción estimadas en reducción de CO<sub>2</sub>

Sistema de reducción de CO <sub>2</sub>	Velocidades de reacción	Referencia
Síntesis electroquímica de HCOOH a partir de CO <sub>2</sub> catalizado por un biocatalizador de células enteras <i>Shewanella oneidensis</i> MR-1.	$3.8 \frac{mM}{h \cdot g \text{ whole Cell.}}$	(Le, Kim, & Kim, 2018).
Foto-reducción de CO <sub>2</sub> con fotocatalizadores a partir de calcogenuros metálicos mediante la combinación de Mo-Bi-Cd.	$3208 \frac{\mu mol}{g \cdot h}$	(Zhou et al., 2018).
Reducción del gas CO <sub>2</sub> a HCOOH con formiato deshidrogenasa (FDH).	$56 \mu M \text{ en } 4 \text{ horas}$	(Tsujiho et al., 2006).
Foto-reducción de CO <sub>2</sub> con Fe-PILC's	$13.86 \mu M \text{ de HCOOH en } 2 \text{ horas}$	El presente trabajo.

## CONCLUSIONES

- La síntesis de arcillas pilareadas fue lograda exitosamente siguiendo la metodología descrita, sin observar variación física del material en cada uno de los lotes sintetizados, lo que comprueba su buena reproducibilidad. El agua de lavado del material fue menor a 6  $\mu$ Siemens, lo que garantizó la extracción de la mayor cantidad de iones  $\text{Cl}^-$  y de cualquier otro ion que no fue participe del pilareado en el material modificado. Las Fe-PILC's exhibieron áreas superficiales específicas superiores en comparación con la arcilla natural, asimismo se corroboró el pilareamiento por difracción de rayos X debido a la incorporación del 16.7% en peso de hierro en la estructura. Especies de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  fueron predominantes en la arcilla sintetizada.
- Se comprobó que las arcillas pilareadas con hierro (Fe-PILC's) son materiales que catalizan a la reacción de foto-reducción de  $\text{CO}_2$  en un reactor discontinuo de tanque agitado, por lo que se comprueba la hipótesis planteada.
- El incremento del flujo de  $\text{CO}_2$  sobre el sistema de reacción no es favorable para el aumento en la concentración del COT.
- Para el caso del uso de las Fe-PILC's, se requiere un aumento en la carga de este material en el sistema para obtener una respuesta mayor en el valor del COT.
- En el rango estudiado, la maximización de la foto-reducción de  $\text{CO}_2$  ocurrió bajo las condiciones de concentración de catalizador de 55 mg/L y un valor bajo de flujo volumétrico del gas  $\text{CO}_2$  de 9.0 mL/min.
- Para el caso en el que se hizo uso de una solución 0.5 M de NaOH como medio de reacción, se determinó que además de aumentar la absorción de  $\text{CO}_2$ , también promueve de forma significativa la conversión del  $\text{CO}_2$  absorbido a moléculas orgánicas como el ácido fórmico, obteniéndose altos valores en el contenido del COT y alta concentración por cromatografía de líquidos (UHPLC).

## RECOMENDACIONES

Un reactor por suspensión discontinuo fue de vital importancia para conocer a fondo la foto-reducción de  $\text{CO}_2$  y evaluar la actividad del catalizador para este proceso en específico.

Cabe mencionar, que en particular el sistema de foto-reducción de  $\text{CO}_2$  no está controlado por el transporte de materia de la fase gas a la fase líquida;  $\text{CO}_2$  gas al medio de reacción  $\text{H}_2\text{O}$ . Por este caso, no se sugiere cambiar el difusor de gas por uno más eficiente, ya que la resistencia es considerada despreciable y un cambio en el sistema de burbujeo no promoverá de manera significativa el aumento en la variable respuesta (concentración de ácido fórmico generado), lo anterior es comprobado al determinar el bajo efecto del flujo volumétrico de  $\text{CO}_2$  en el aumento de la variable de respuesta, en este caso de la concentración del COT. Aun así, una mejora al sistema de absorción puede permitirse si cambiamos el área de la interfase gas-líquido, controlando y disminuyendo el diámetro de las burbujas de gas y aumentando el área local de difusión interfacial, así evitando la coalescencia de estas y aumentando el tiempo de residencia del  $\text{CO}_2$  para su absorción en el sistema y su posterior difusión al catalizador para su reacción y obtención de  $\text{HCOOH}$ .

El incremento en la temperatura y la presión de operación podría incrementar la conversión de  $\text{CO}_2$  absorbido hacia productos deseados, entre los cuales se encuentra el  $\text{HCOOH}$ . A altas temperaturas podremos esperar una menor absorción de  $\text{CO}_2$ , sin embargo el sistema podría ser más eficiente hacia una mayor conversión de  $\text{CO}_2$  a  $\text{HCOOH}$  o hacia algún otro compuesto orgánico de interés, ya que, el principal inconveniente que se tiene al trabajar con temperaturas menores es la poca reactividad del  $\text{CO}_2$  disuelto en la reducción fotocatalizada para la obtención de moléculas orgánicas.

Comprobando la significancia que tiene uno de los factores de operación, como lo es la masa de catalizador, podemos seguir “tamizando el sistema”, es decir, seguir proponiendo y comprobando, mediante pruebas experimentales, diferentes condiciones de operación o el estudio de más variables que puedan ser controlables,

un ejemplo de ello, es determinar la efectividad que pudiera tener una arcilla sin modificar, o una arcilla modificada con dos o más metales (Cu/Fe, Al/Fe,...). De igual forma, el estudiar a fondo el uso de soluciones de NaOH como medio de absorción y reacción.

Asimismo, el sistema de reacción puede modificarse o cambiarse totalmente por algún otro sistema que mantenga en contacto íntimo al CO<sub>2</sub> con el medio, y así evitar el mayor gasto del gas que sale del sistema sin absorberse y por ende sin reaccionar. Un sistema de reacción clave que cumple con las características mencionadas anteriormente, es el reactor capilar, el cual puede reducir el gasto de CO<sub>2</sub> que sale del sistema sin reaccionar. Un reactor capilar podría ser mucho más eficiente para el proceso de reducción de CO<sub>2</sub>, aunado a esto podemos modificar su operación y hacer uso de las Fe-PILC's y de radiación UV-Visible para promover el aumento en la conversión del reactante a HCOOH.

Identificar mediante técnicas e instrumentos de análisis, como: cromatografía de líquidos, cromatografía de gases, espectrometría de masas, entre otras, los compuestos orgánicos formados del proceso de foto-reducción de CO<sub>2</sub>, además del ácido fórmico y del ácido acético, los cuales ya fueron identificados.

Si así se requiere, el producto de la reacción de foto-reducción de CO<sub>2</sub> podría ser extraído mediante alguna técnica de separación y posterior purificación, o en su caso, utilizado como reactivo hacia otra reacción de interés en el mismo sistema reactivo.

## REFERENCIAS

- Bafles, C. O. N., & Whitaker, S. (2019). *FRAME SIZE FOR SIMULATING A MIXING STRAIGHT-BLADE IMPELLER IN A BAFFLED STIRRED TANK*. 1143–1160.
- Benadda, B., Prost, M., Ismaily, S., Bressat, R., & Otterbein, M. (1994). Validation of the gas-lift capillary bubble column as a simulation device for a reactor by the study of CO<sub>2</sub> absorption in Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/NaHCO<sub>3</sub> solutions. *Chemical Engineering and Processing*, 33(2), 55–59. [https://doi.org/10.1016/0255-2701\(94\)85003-8](https://doi.org/10.1016/0255-2701(94)85003-8)
- Brown, T., LeMay, H., Burnsten, B., Murphy, C. Química La Ciencia Central. 11va. Ed. México: Prentice Hall PEARSON; 2009.
- Bruhl, Ch., & Crutzen, P. (1990). Ozone and Climate Changes in the light of the Montreal Protocol: A Model Study., *AMBIO*, 19(10), 6–7.
- Caballero, M., Lozano, S., Ortega, B. (2007). Efecto Invernadero, Calentamiento Global y Cambio Climático: una perspectiva desde las ciencias de la tierra. *Rev. Digit. Univ.*, 8(10), 1089-1091.
- Cambio Climático y Energía. ¿Qué es el Cambio Climático? [Internet]. Estados Unidos: WWF; [Citado en abril de 2020]. Disponible en: [https://www.wwf.org.mx/que\\_hacemos/cambio\\_climatico\\_y\\_energia/](https://www.wwf.org.mx/que_hacemos/cambio_climatico_y_energia/)
- Carneiro, P. A., Nogueira, R. F. P., & Zanoni, M. V. B. (2006). Homogeneous photodegradation of C.I. Reactive Blue 4 using a photo-Fenton process under artificial and solar irradiation. *Dyes and Pigments*, 74(1), 127–132. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2006.01.022>
- Castro-Ocampo, O., Celaya, C. A., González-Reyes, L., Hernández-Pérez, I., Garibay-Febles, V., Jaramillo-Quintero, O. A., ... Suárez-Parra, R. (2022). Understanding hydroxyl radicals addition to CO<sub>2</sub> on  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(1 1 0) surface photocatalyst for organic compounds production. *Fuel*, 310(October 2021). <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.122465>
- Cecilia, J. A., Vilarrasa-García, E., Cavalcante, C. L., Azevedo, D. C. S., Franco, F., & Rodríguez-Castellón, E. (2018). Evaluation of two fibrous clay minerals (sepiolite and palygorskite) for CO<sub>2</sub> Capture. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6(4), 4573–4587. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.07.001>
- Charlet, L., Alt-Epping, P., Wersin, P., & Gilbert, B. (2017). Diffusive transport and reaction in clay rocks: A storage (nuclear waste, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>), energy (shale gas) and water quality issue. *Advances in Water Resources*, 106, 39–59. <https://doi.org/10.1016/j.advwatres.2017.03.019>
- Cotton, F., Wilkinson, G. Química Inorgánica Avanzada. 2da. Ed. México: Limusa-Wiley; 1969.
- Dai, X., & Sun, Y. (2019). Reduction of carbon dioxide on photoexcited nanoparticles of VIII group metals. *Nanoscale*, 11(36), 16723–16732.

<https://doi.org/10.1039/c9nr05971g>

- Ding, P., Hu, Y., Deng, J., Chen, J., Zha, C., Yang, H., ... Li, Y. (2019). Controlled chemical etching leads to efficient silicon–bismuth interface for photoelectrochemical CO<sub>2</sub> reduction to formate. *Materials Today Chemistry*, *11*, 80–85. <https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2018.10.009>
- El-Nagar, G., Hassan, M., Lauermann, I., & Roth, C. (2017). Efficient Direct Formic Acid Fuel Cells (DFAFCs) Anode Derived from Seafood waste: Migration
- Elperin, T., & Fominykh, A. (2003). Model of gas absorption in gas-liquid plug flow with first-order and zero-order chemical reaction. *Heat and Mass Transfer/Waerme-Und Stoffuebertragung*, *39*(3), 195–199. <https://doi.org/10.1007/s00231-002-0333-8>
- Fogler, H. Elementos de Ingeniería de las reacciones químicas. 3ra. Ed. México: Prentice Hall; 2001.
- Ford, P. (1981). The water Gas Shift Reaction: Homogeneous Catalysis by Ruthenium and Other Metal Carbonyls. *Accounts of Chemicals Research*, *14*, 31-37.
- Gabitto, J., Custelcean, R., & Tsouris, C. (2019). Simulation of carbon dioxide absorption by amino acids in two-phase batch and bubble column reactors. *Separation Science and Technology (Philadelphia)*, *54*(13), 2013–2025. <https://doi.org/10.1080/01496395.2019.1609030>
- Ganapathy, H., Al-Hajri, E., & Ohadi, M. (2013). Mass transfer characteristics of gas-liquid absorption during Taylor flow in mini/microchannel reactors. *Chemical Engineering Science*, *101*, 69–80. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2013.06.005>
- Geankoplis, C. Procesos de Transporte y Operaciones Unitarias. 3ra. Ed. México: CECSA; 1998.
- Ge, H., Gu, Z., Han, P., Shen, H., Al-Enizi, A. M., Zhang, L., & Zheng, G. (2018). Mesoporous tin oxide for electrocatalytic CO<sub>2</sub> reduction. *Journal of Colloid and Interface Science*, *531*, 564–569. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2018.07.066>
- Gil, A. (2012). Medioambientales Y Energéticas Porous Materials Based on Pillared Clays : Structure Control for. *Avances En Ciencias e Ingeniería*, *3*(2), 137–148.
- Gómez-Pozuelo, G., Sanz-Pérez, E. S., Arencibia, A., Pizarro, P., Sanz, R., & Serrano, D. P. (2019). CO<sub>2</sub> adsorption on amine-functionalized clays. *Microporous and Mesoporous Materials*, *282*(December 2018), 38–47. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2019.03.012>
- Guerrero, A. M. J. A. (2007). Aplicada y Analítica. *Revista Colombia de Química*, *39*, 213–225.
- Hadjitaief, H. B., Zina, M. Ben, Galvez, M. E., & Da Costa, P. (2015). Photo-Fenton oxidation of phenol over a Cu-doped Fe-pillared clay. *Comptes Rendus Chimie*, *18*(10), 1161–1169. <https://doi.org/10.1016/j.crci.2015.08.004>

- Hines, A., Maddox, R. *Transferencia de Masa: Fundamentos y Aplicaciones*. 1ra. Ed. México: Prentice Hall Hispanoamericana, S.A.; 1987.
- Hurtado, L., Romero, R., Mendoza, A., Brewer, S., Donkor, K., Gómez-Espinosa, R. M., & Natividad, R. (2019). Paracetamol mineralization by Photo Fenton process catalyzed by a Cu/Fe-PILC under circumneutral pH conditions. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 373(January), 162–170. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2019.01.012>
- Inventario Nacional de Emisiones de Gases y Compuestos De Efecto Invernadero [Internet]. México: INECC; [Citado en octubre de 2021]. Disponible en: <https://cambioclimatico.gob.mx/estadosmunicipios/Emisiones.html>
- JMGAV. Uso del Ácido Fórmico en pilas de Combustible [Internet]. España: Triple Enlace; 2019. [Citado en octubre de 2021]. Disponible en: <https://triplenlace.com/2019/09/11/uso-del-acido-formico-en-celulas-de-combustible/>
- Karamian, E., & Sharifnia, S. (2016). On the general mechanism of photocatalytic reduction of CO<sub>2</sub>. *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*, 16, 194–203. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2016.07.004>
- Kim, D., Kley, C. S., Li, Y., & Yang, P. (2017). Copper nanoparticle ensembles for selective electroreduction of CO<sub>2</sub> to C<sub>2</sub>–C<sub>3</sub> products. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 114(40), 10560–10565. <https://doi.org/10.1073/pnas.1711493114>
- Kometani, N., Hirata, S., & Chikada, M. (2017). Photocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> by Pt-loaded TiO<sub>2</sub> in the mixture of sub- and supercritical water and CO<sub>2</sub>. *Journal of Supercritical Fluids*, 120, 443–447. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2016.05.031>
- Kortlever, R., Peters, I., Koper, S., Koper MTM (2015). Electrochemical CO<sub>2</sub> reduction to formic acid at low Overpotential and with high faradaic efficiency on carbon-supported bimetallic Pd-Pt nanoparticles. *ACS Catal*, 5, 3916–3923. <https://doi.org/10.1021/acscatal.5b00602>
- Le, Q. A. T., Kim, H. G., & Kim, Y. H. (2018). Electrochemical synthesis of formic acid from CO<sub>2</sub> catalyzed by *Shewanella oneidensis* MR-1 whole-cell biocatalyst. *Enzyme and Microbial Technology*, 116(April), 1–5. <https://doi.org/10.1016/j.enzmictec.2018.05.005>
- Levenspiel, O. *Ingeniería de las reacciones químicas*. 2da. Ed. México: Limusa-Wiley, 2004.
- Lu, X., Leung DY, Wang, H., Leung MKH., Xuan, J. (2014). Electrochemical reduction of carbon dioxide to formic. *ChemElectroChem*, 1, 836–849. <https://doi.org/10.1002/celec.201300206>
- Maron, S., Prutton, C. *Fundamentos de Fisicoquímica*. 1ra. Ed. México: Editorial Limusa, S.A. de C.V.; 2001.

- Martin Del Campo, E., Romero, R., Roa, G., Peralta-Reyes, E., Espino-Valencia, J., & Natividad, R. (2014). Photo-Fenton oxidation of phenolic compounds catalyzed by iron-PILC. *Fuel*, *138*, 149–155. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.06.014>
- Martínez, D. R., & Carbajal, G. G. (2012). Hidróxidos dobles laminares: Arcillas sintéticas con aplicaciones en nanotecnología. *Avances En Química*, *7*(1), 87–99.
- McCabe, W., Smith, J., Harriot, P. Operaciones Unitarias en Ingeniería Química. 7ma. Ed. México: McGraw Hill; 2007.
- Mendoza, A., Romero, R., Gutiérrez-Cedillo, G. P., López-Tellez, G., Lorenzo-González, O., Gómez-Espinosa, R. M., & Natividad, R. (2020). Selective production of dihydroxyacetone and glyceraldehyde by photo-assisted oxidation of glycerol. *Catalysis Today*. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.09.035>
- Montgomery, D. Diseño y análisis de experimentos. 2da. Ed. México: Limusa Wiley, 2004.
- Nikokavoura, A., & Trapalis, C. (2017). Alternative photocatalysts to TiO<sub>2</sub> for the photocatalytic reduction of CO<sub>2</sub>. *Applied Surface Science*, *391*, 149–174. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.06.172>
- Pearlman, H., & Chen, C.-H. (2012). Syngas production by thermochemical conversion of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O mixtures using a high-temperature heat pipe based reactor. *Solar Hydrogen and Nanotechnology VII*, *8469*(1), 84690O. <https://doi.org/10.1117/12.930753>
- Perry, R., Green, D., Maloney, J. Manual del Ingeniero Químico. 7ma. Ed. España: McGraw Hill; 2012.
- PubChem Compound Summary [Internet]. Estados Unidos: National Center for Biotechnology Information; [Citado en octubre de 2021]. Disponible en: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Formic-acid>
- Rezaei, M., Ismail, A. F., Bakeri, G., Hashemifard, S. A., & Matsuura, T. (2015). Effect of general montmorillonite and Cloisite 15A on structural parameters and performance of mixed matrix membranes contactor for CO<sub>2</sub> absorption. *Chemical Engineering Journal*, *260*, 875–885. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.09.027>
- Roger, G., Barry, and Richard, J. Chorley. Atmosphere, Weather and Climate. 8va. Ed. London: Taylor and Francis e-Library, 2004.
- Rumayor, M., Dominguez-Ramos, A., & Irabien, A. (2018). Formic Acid Manufacture: Carbon Dioxide Utilization Alternatives. *Applied Sciences*, *9*14(6). <https://doi.org/10.3390/app8060914>
- Sendula, E., Páles, M., Szabó, B. P., Udvardi, B., Kovács, I., Kónya, P., ... Falus, G. (2017). Experimental Study of CO<sub>2</sub>-saturated Water - Illite/Kaolinite/Montmorillonite System at 70-80 °C, 100-105 Bar. *Energy Procedia*, *114*(November 2016), 4934–4947. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2017.03.1635>

- Sharma, A., & Lee, B. K. (2017). Photocatalytic reduction of carbon dioxide to methanol using nickel-loaded TiO<sub>2</sub> supported on activated carbon fiber. *Catalysis Today*, 298(April), 158–167. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2017.05.003>
- Stanly, S., Jelmy, E. J., Nair, C. P. R., & John, H. (2019). Carbon dioxide adsorption studies on modified montmorillonite clay/reduced graphene oxide hybrids at low pressure. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7(5), 103344. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103344>
- Sueker, J. K. (2006). Comment on “Elevated tungsten and cobalt in airborne particulates in Fallon, Nevada: Possible implications for the childhood leukemia cluster” by P.R. Sheppard, G. Ridenour, R.J. Speakman and M.L. Witten. *Applied Geochemistry*, 21(6), 1083–1085. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2006.04.002>
- Sun Kou, M. (2000). Arcillas pilareadas : un nuevo tipo de material microporoso y sus aplicaciones en adsorción y catálisis. *Revista de Química*, 14(2), 177–189.
- Technology Partnerships Office. The Keeling Curve and the NOAA Climate Model [Internet]. Estados Unidos: NOAA; [Citado en abril de 2020]. Disponible en: <http://www.techpartnerships.noaa.gov/News-Successes/ArtMID/7817/ArticleID/625/>
- Toharia, M. Tiempo y clima. Colección Temas Clave, Madrid: Salvat Editors; 1984.
- Treybal, R. E. (2008). Azeotropes. *A-to-Z Guide to Thermodynamics, Heat and Mass Transfer, and Fluids Engineering*. <https://doi.org/10.1615/atoz.a.azeotropes>
- Tsujisho, I., Toyoda, M., Amai, Y. (2006). Photochemical and enzymatic synthesis of formic acid from CO<sub>2</sub> with chlorophyll and dehydrogenase system. *Catal Commun*, (7), 173-176. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2005.10.005>
- Universidad autónoma de madrid facultad de ciencias. (2007). *Agronomy Journal*.
- Valverde, J. L., Romero, A., Romero, R., García, P. B., Sánchez, M. L., & Asencio, I. (2005). Preparation and characterization of Fe-PILCS. Influence of the synthesis parameters. *Clays and Clay Minerals*, 53(6), 613–621. <https://doi.org/10.1346/CCMN.2005.0530607>
- Vicente, M.A., Gil, A., Bergaya, F. (2013). Pillared Clays and Clays Minerals. *Handbook of Clay Science Developments in Clay Science, Part A: Fundamentals*, 10.5(5).
- Vilarrasa-García, E., Cecilia, J. A., Azevedo, D. C. S., Cavalcante, C. L., & Rodríguez-Castellón, E. (2017). Evaluation of porous clay heterostructures modified with amine species as adsorbent for the CO<sub>2</sub> capture. *Microporous and Mesoporous Materials*, 249, 25–33. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2017.04.049>
- Voituriez, B. La atmósfera y el clima, Barcelona: Colección Conocer la Ciencia RBA Editores; 1994.
- Wang, X., Chen, Z., Zhao, X., Yao, T., Chen, W., You, R., ... Li, Y. (2018). Regulation

- of Coordination Number over Single Co Sites: Triggering the Efficient Electroreduction of CO<sub>2</sub>. *Angewandte Chemie - International Edition*, 57(7), 1944–1948. <https://doi.org/10.1002/anie.201712451>
- Wang, Y., Zhou, J., Lv, W., Fang, H., & Wang, W. (2016). Electrochemical reduction of CO<sub>2</sub> to formate catalyzed by electroplated tin coating on copper foam. *Applied Surface Science*, 362, 394–398. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.11.255>
- Yue, J., Chen, G., Yuan, Q., Luo, L., & Gonthier, Y. (2007). Hydrodynamics and mass transfer characteristics in gas-liquid flow through a rectangular microchannel. *Chemical Engineering Science*, 62(7), 2096–2108. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2006.12.057>
- Zhao, J., Teng, Y. L., & Dong, B. X. (2020). Thermal Reduction of CO<sub>2</sub> with Activated Alkali Metal Aluminum Hydrides for Selective Methanation. *Energy and Fuels*, 34(9), 11210–11218. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c01771>
- Zhou, B., Song, J., Xie, C., Chen, C., Qian, Q., Han, B. (2018). Mo-Bi-Cd ternary metal chalcogenides; highly efficient Photocatalyst for CO<sub>2</sub> reduction to formic acid under visible light. *ACS Sustainable Chem Eng*, (6), 5754–5759. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b00956>

---

---

# ANEXOS



## ANEXO A. Solubilidad de CO<sub>2</sub> en el medio

La solubilidad del CO<sub>2</sub> en el medio (H<sub>2</sub>O) es determinada por la concentración del Carbono Inorgánico (CI) de la Tabla 3.2. Obteniendo así un valor de 146 mg/L a condiciones estándar de temperatura y presión, y finalmente realizando la conversión de unidades.

$$146 \frac{\text{mg}}{\text{L}} * \frac{1\text{-g}}{1000 \text{ mg}} * \frac{1 \text{ mol } \text{CO}_2}{44.01 \text{ g}} = 0.003317 \frac{\text{mol}}{\text{L}} = 3.3174 \frac{\text{mol}}{\text{m}^3}$$

## ANEXO B. Cálculo de números adimensionales: *Re*, *Sc*

Para el cálculo del *Re* en el agitador (impulsor) y el cálculo del número de Schmidt (*Sc*), tenemos los siguientes datos de acuerdo a las condiciones de operación y haciendo los cálculos correspondientes a un diámetro del impulsor de 2 cm y a una velocidad del impulsor de 600 rpm (10 rev/s). Donde:

*D*=Diámetro del impulsor [=] 0.02 m.

*N*=Velocidad del agitador [=] 10 rev/s.

*ρ*=Densidad del fluido [=] 997.045 kg/m<sup>3</sup> (Perry, 2012).

*μ*=Viscosidad [=] 0.00075 kg / (m · s) (Perry, 2012).

*D<sub>L</sub>*=Coeficiente de Difusividad [=] 1.96x10<sup>-9</sup> m<sup>2</sup>/s (Perry, 2012).

$$Re = \frac{(0.02\text{m})^2 \left(10 \frac{\text{rev}}{\text{s}}\right) \left(\frac{997.045\text{kg}}{\text{m}^3}\right)}{\left(0.00075 \frac{\text{kg}}{\text{m} \cdot \text{s}}\right)}$$

$$Re = 5318$$

$$Sc = \frac{\left(0.00075 \frac{\text{kg}}{\text{m} \cdot \text{s}}\right)}{\left(\frac{997.045\text{kg}}{\text{m}^3}\right) \left(1.96 \times 10^{-9} \frac{\text{m}^2}{\text{s}}\right)}$$

$$Sc = 383.8$$