



CONAMA10
CONGRESO NACIONAL
DEL MEDIO AMBIENTE

COMUNICACIÓN TÉCNICA

Reciclaje de dióxido de carbono mediante reducción fotocatalítica

Autor: [Rafael Camarillo Blas](#)

Institución: [Universidad de Castilla-La Mancha](#)

e-mail: rafael.camarillo@uclm.es

Otros Autores: [Jesusa Rincón](#) (Universidad de Castilla-La Mancha); [Isaac Asencio](#) (Universidad de Castilla-La Mancha); [Fabiola Martínez](#) (Universidad de Castilla-La Mancha); [Susana Tostón](#) (Universidad de Castilla-La Mancha)

RESUMEN

En este trabajo se estudia la conversión fotocatalítica de una corriente gaseosa de dióxido de carbono en combustibles u otros productos orgánicos aprovechables. Para ello se utiliza un reactor que cuenta con una lámpara de luz ultravioleta como fuente de energía y nanopartículas de dióxido de titanio en suspensión.

Para que un proceso fotocatalítico sea eficiente debe utilizar un catalizador adecuado, lo cual implica que éste disponga de una amplia banda energéticamente prohibida, estabilidad frente a la corrosión, ser inocuo, de bajo coste y con características físico-químicas que le permitan actuar como catalizador.

Aunque hasta la fecha se han empleado gran variedad de semiconductores como TiO_2 , ZnO , ZrO_2 , CdS , MoS_2 , Fe_2O_3 , WO_3 , etc., y algunas de sus combinaciones, se ha observado que el que cumple un mayor número de las mencionadas propiedades y presenta mejor comportamiento fotocatalítico y rendimiento cuántico es el TiO_2 .

Así, el presente trabajo ha tenido como objetivo evaluar la actividad fotocatalítica del TiO_2 en la conversión del CO_2 en compuestos orgánicos. De esta manera, se ha estudiado la influencia de ciertas variables del proceso como son la concentración de fotocatalizador y el caudal de CO_2 introducido al sistema, en la obtención de productos de reacción.

Para llevar a cabo estos experimentos a escala de laboratorio, se ha utilizado un reactor fotocatalítico de vidrio equipado con un sistema interno de radiación UV y otro de refrigeración para mantener la temperatura constante durante el transcurso de la reacción.

El análisis de los productos de reacción se ha llevado a cabo por cromatografía gaseosa (GC).

Como resultados preliminares se han podido identificar ciertos compuestos en la fase líquida como son acetona, acetaldehído, acetato de etilo y metanol, siendo el primero de ellos el obtenido en mayor proporción. Además, se ha conseguido que la cantidad de CO_2 disponible en el sistema sea constante transcurrido cierto tiempo de reacción, con lo que se puede optimizar esta variable, observándose en estas condiciones un incremento continuo en la producción de acetona hasta el final de la reacción.

Por tanto, la reducción fotocatalítica del CO_2 constituye una tecnología alternativa e innovadora para disminuir las emisiones de este gas, tratándose así de un proceso de reciclaje del CO_2 que debe ser analizado en mayor profundidad de cara a establecer su viabilidad económica.

Palabras Clave: CO_2 ; conversión; dióxido de titanio; fotocatalisis; luz ultravioleta

1. ANTECEDENTES

1.1 CAPTURA Y ALMACENAMIENTO DE DIÓXIDO DE CARBONO

Las medidas destinadas a conseguir la reducción de gases de efecto invernadero deben contar con un enfoque multidisciplinar (IPCC, 2005 y 2007). Así, estas medidas deben englobar acciones como la reducción de la deforestación, la mejora de la eficiencia energética y el desarrollo de las energías renovables, además de la implementación de tecnologías de captura y almacenamiento de CO₂ y de captura y conversión del gas, que constituirían la cuarta y quinta vías de actuación, respectivamente (Figura 1).



Figura 1. Alternativas para la reducción de gases de efecto invernadero.

El objetivo de las tecnologías de captura y almacenamiento es evitar que las emisiones antropogénicas de CO₂ alcancen la atmósfera mediante su captura, aislamiento (separación) y desviación (almacenamiento) hacia lugares seguros, o mediante su conversión en productos estables y/o de alto valor añadido.

Aunque existen diversos métodos para la captura de CO₂ (absorción, adsorción y procesos de membrana, entre otros), se considera que la absorción del gas mediante disoluciones no acuosas de aminas es el método más apropiado (Figura 2). En la bibliografía se recogen numerosos trabajos de absorción con mono-etanol-amina (MEA) y nuevos absorbentes basados en otras aminas y sus mezclas. En la mayoría de ellos se alcanzan rendimientos aceptables de captura (Abu-Zahra y col., 2007).

Además, para aumentar la eficacia del proceso de absorción, recientemente se ha propuesto una tecnología que combina la absorción con aminas con el uso de

membranas inorgánicas de fibra hueca. En este proceso la membrana sólo permite el paso de CO₂ de la fase gaseosa a la fase absorbente y se consigue una mejora sustancial con respecto al proceso de absorción convencional (Van Loo y col., 2007).

Otro de los procesos empleados en la captura de CO₂ es la adsorción del gas sobre distintos materiales: arcillas (caolinita, dolomita, antracita, etc.) y materiales sintéticos (carbón activo, resinas, zeolitas, etc.). Sin embargo, parece que este proceso no es competitivo frente a la absorción (Chaffee y col., 2007).

Debe señalarse que la disminución de las emisiones puede lograrse no sólo después de la combustión, sino también actuando antes (transformando el combustible antes de su combustión en otro con menor proporción de C) o durante la misma (usando oxígeno en vez de aire para la combustión se obtiene una corriente más concentrada en CO₂ que puede ser capturado con mayor eficacia) (USDOE, 2006).

El principal inconveniente de todas estas técnicas radica en el incremento en un 30% de los costes de producción energética (Zero Emission Platform, 2007; OSTI, 2007).

Después de la captura y separación del CO₂ es necesario su almacenamiento, que puede hacerse en depósitos subterráneos (pozos agotados de gas y petróleo, depósitos salinos profundos, minas de carbón de difícil explotación, etc.), sumideros terrestres (bosques, cultivos, tierras pantanosas) y océanos (USDOE, 2006; Reiche y col., 2007).

Los principales problemas para el uso de estos sistemas están relacionados con los gastos adicionales de energía, con sus correspondientes emisiones de CO₂, su seguridad y aceptabilidad medioambiental, así como su capacidad para retener todo el CO₂ que se genera actualmente (USDOE, 2006).



Figura 2. Procedimientos de captura de CO₂.

1.2 CONVERSIÓN O RECICLAJE DE CO₂

Una alternativa a los procedimientos anteriores es la conversión, química o biológica, del CO₂ en productos inertes y estables, que pueden ser comerciales o no (RSC, 2006).

Debe destacarse que, aunque la molécula de CO₂ es muy estable, y consecuentemente sus procesos de conversión lentos, el potencial para la transformación química es inmenso. Aunque el rendimiento es cuestionable, la tecnología actual permite convertirlo en productos químicos convencionales, tales como polímeros, combustibles, etc. Sin embargo, considerando que, en términos de carbono equivalente, la industria química sólo puede absorber del 1 al 3% de las emisiones antropogénicas de CO₂ (RSC, 2006), la síntesis de combustibles se presenta como la única vía de conversión que realmente puede tener un impacto significativo sobre la reducción de las emisiones.

En este contexto de reutilización del CO₂ para producir un nuevo combustible merecen especial consideración las reacciones de gasificación del carbón hasta CO, el reformado catalítico de metano para producir gas de síntesis o la fotosíntesis mejorada (Edwards, 1995). Su principal problema es que requieren el aporte de gran cantidad de energía. Por tanto, desde el punto de vista de la reducción de emisiones, lo ideal sería utilizar fuentes de energía alternativas a los combustibles fósiles, como las renovables. En ese caso, el proceso supondría la transformación de una energía difícilmente almacenable o transportable (viento, radiación solar) en un combustible líquido o gaseoso que puede utilizarse en sistemas convencionales de producción de electricidad o calor.

Obviamente, al igual que la captura y el almacenamiento, esta tecnología va dirigida a grandes plantas de producción de energía eléctrica y otras industrias en las que la cantidad de CO₂ generado es considerable y está concentrado, quedando excluido en principio el sector de los transportes, que consta de multitud de pequeñas fuentes móviles.

En particular, la reproducción en el laboratorio de la fotosíntesis mediante procesos fotocatalíticos, en lo cual se centra este proyecto, es también el objetivo del Proyecto ELCAT (Centi, 2006; ELCAT, 2007), financiado por la Unión Europea, y en el que colaboran institutos de investigación y universidades de Francia, Italia, Alemania y Grecia. Hasta ahora estos grupos han conseguido obtener hidrocarburos de cadena corta con una eficiencia del 1% (en el caso de la fotosíntesis es del 3-5%), y se considera que en el futuro el proceso podría ser viable a escala industrial si se desarrollaran catalizadores más eficaces que los actuales y se abordaran nuevos diseños de reactores (Alexiadis y Mazarino, 2005; Song, 2006; Usubharatana y col., 2006).

1.2.1 Reducción fotocatalítica de CO₂

A. Consideraciones teóricas

Los métodos fotocatalíticos implican el uso de semiconductores para provocar reacciones en presencia de luz. A diferencia de los metales, que muestran un continuo de estados electrónicos, cuando los semiconductores se exponen a la acción de la luz presentan una región energéticamente prohibida, que se extiende desde la parte superior de la banda de valencia a la inferior de la banda de conducción (Figura 3).

Cuando un fotón interfiere con uno de estos fotocatalizadores, se generan pares electrón-hueco (e⁻-h⁺) debido a un proceso de fotoexcitación. Si la energía del fotón es igual o superior a la de la región prohibida, el electrón migrará hacia la banda de conducción, mientras que el hueco permanece en la banda de valencia.

La vida del par electrón-hueco es del orden de los nanosegundos (Bussi y col., 2002), pero es suficiente para provocar una reacción redox. Así, el electrón y el hueco formados migran separadamente hacia la superficie del conductor, ocurriendo posteriormente la transferencia de electrones a las moléculas próximas, que pueden estar adsorbidas o no al semiconductor (Linsebigler y col., 1995). En el caso de los huecos, éstos se combinan con los electrones de especies donantes. La velocidad a la que ocurre el proceso depende de la magnitud de la banda prohibida y del potencial redox de las especies adsorbidas. A veces los electrones y los huecos formados pueden recombinarse antes de alcanzar la superficie del conductor, lo cual impediría su reacción con las moléculas adsorbidas.

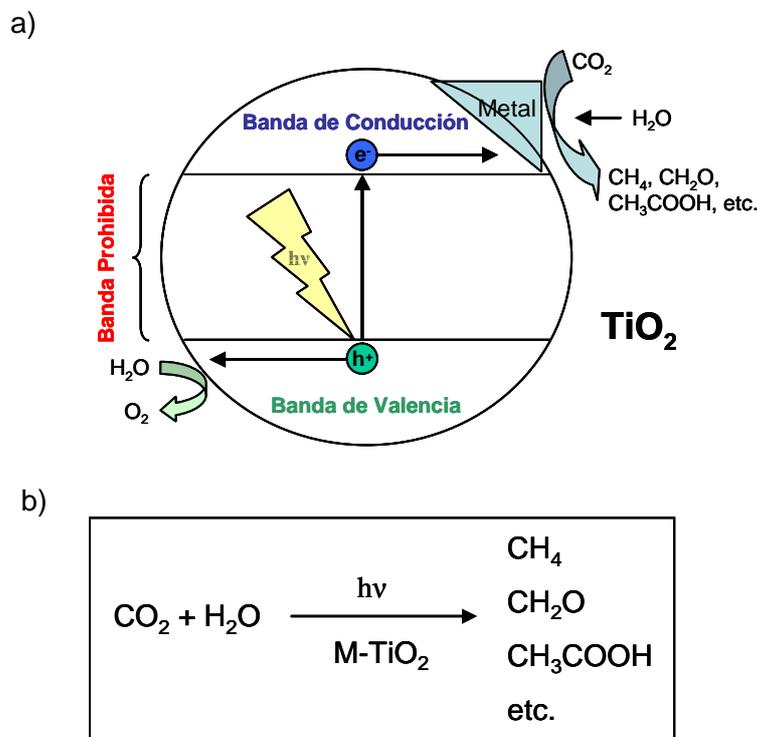


Figura 3. Representación esquemática de la banda prohibida de un semiconductor (a) y de la reacción general que tiene lugar en el proceso de reducción fotocatalítica de CO₂, cuando intervienen el TiO₂ como fotocatalizador y el H₂O como sustancia reductora (b).

De forma general, puede afirmarse que los procesos fotocatalíticos ocurren en condiciones óptimas si: 1) El potencial redox del hueco fotogenerado en la banda de valencia es lo suficientemente positivo como para actuar como aceptor de electrones; 2) El potencial redox del electrón fotogenerado en la banda de conducción es lo suficientemente negativo como para actuar como donante.

El mecanismo de reacción en la fotorreducción de CO₂ implica la formación de dos especies intermedias importantes, H· y ·CO₂⁻, producidas por transferencia de electrones desde la banda de conducción:



Un conjunto de reacciones como las que se exponen a continuación dan lugar a los posibles productos de reacción obtenidos (entre otros):



No obstante, en el proceso de fotorreducción del CO₂ se producen también reacciones secundarias consumidoras de H⁺ y e⁻, que conducen a la formación de H₂ y de H₂O₂ (Centi y col., 2009):



Comparada con la reducción química, la reducción fotocatalítica del CO₂ ocurre en condiciones relativamente suaves, con menor consumo energético, al no requerirse alcanzar unas condiciones exigentes de presión y/o temperatura (Kohno y col., 1999).

Los primeros trabajos sobre la reducción fotocatalítica de CO₂ en disolución acuosa fueron publicados entre 1978 y 1979 (Halmann, 1978; Inoue y col., 1979). Después, numerosos investigadores han estudiado el mecanismo y la eficiencia del proceso usando diferentes catalizadores (óxidos de titanio, zinc y cadmio, sulfuro de cadmio, carburo de silicio), reductores (agua, aminas, alcoholes) y fuentes de luz (lámparas de

xenón, mercurio, halógenas). Estos trabajos han mostrado que mediante el uso de semiconductores y reductores específicos pueden obtenerse gran variedad de productos (metano, metanol, formol, ácido fórmico, etanol, etano, etc.).

En cuanto a investigaciones relevantes más recientes, se ha seguido analizando la gran variedad de parámetros que afectan tanto a la selectividad como a la eficacia del proceso.

El efecto de la presión ha sido investigado en varios trabajos (Kaneko y col., 1998, Hori y col, 2003) utilizando agua y disolventes orgánicos como sustancias reductoras y, generalmente, TiO_2 como catalizador. Se ha encontrado que la conversión del CO_2 aumenta al hacerlo la presión y que la selectividad también depende de esta variable, debido a la distinta variación de la velocidad de adsorción de las especies reaccionantes al aumentar la presión.

En relación al efecto de la temperatura, la velocidad de reacción suele aumentar a elevadas temperaturas debido a que también lo hacen la frecuencia de las colisiones y las velocidades de difusión (Saladin y Alxneit, 1997). A pesar de ello, en algunas investigaciones se ha encontrado que las elevadas temperaturas pueden tener un efecto negativo sobre el tiempo de vida de los estados excitados originados tras la fotoexcitación, llegando incluso a desactivar el proceso.

También se ha estudiado el efecto de distintas sustancias reductoras sobre el mecanismo y la selectividad de la reacción. La fotorreducción del CO_2 con agua es barata y relativamente sencilla. Sin embargo, plantea ciertos problemas derivados de la baja solubilidad del CO_2 en agua y, como se ha mencionado anteriormente, de la existencia de una serie de reacciones competitivas también consumidoras de electrones y huecos. Por ello, en general, cuando se usa agua los rendimientos de productos orgánicos suelen ser bajos (Usubharatana y col., 2006).

Por este motivo, algunos investigadores han utilizado otras sustancias reductoras (trimetil-amina, trietanol-amina, dimetil forfamida y alcohol isopropílico). Han observado que la polaridad de los disolventes tiene una influencia significativa sobre el mecanismo de la reacción y que el empleo de disolventes orgánicos mejora la eficacia y la selectividad del proceso hacia los productos deseados (Liu y col., 1998).

Con relación a los reactores fotocatalíticos, prácticamente no se ha estudiado el efecto de usar diferentes tipos de reactores sobre la fotorreducción del CO_2 y la mayor parte de los estudios realizados se han llevado a cabo en reactores discontinuos.

Se debe mencionar también que un tipo especial lo constituyen los reactores solares (Alfano y col., 2000). Para su diseño deben tenerse en cuenta dos opciones: (a) usar sistemas inmobilizados o no sobre un soporte y (b) concentrar o no la luz solar. Al igual que en los reactores no solares, la ventaja de los sistemas soportados es que simplifican la etapa de separación del catalizador tras la reacción fotocatalítica. La desventaja es que suelen ser menos eficaces que los primeros. En cuanto a los sistemas que concentran o no la luz, los últimos usan tanto luz UV difusa como los rayos solares directos y, además,

capturan la luz de modo más eficiente. Sin embargo, su volumen es mucho mayor que el de los primeros para una superficie equivalente de captación de energía luminosa.

B. Fotocatalizadores

I. *Propiedades*

Los potenciales catalizadores del proceso deben ser materiales semiconductores con una amplia banda prohibida (ver Tabla 1), ya que ello se traduce en altos potenciales redox negativos y positivos en las bandas de conducción y de valencia, respectivamente. Ello implica la desventaja de necesitar un aporte energético mayor para la fotoexcitación. Sin embargo, desde el punto de vista de la fotocatalisis, éste es un problema menor. Asimismo, los materiales deben ser estables frente a la corrosión, no tóxicos, de bajo coste y con características físico-químicas que les permitan actuar como catalizadores.

El fotocatalizador que reúne un mayor número de estas características, y por tanto, un catalizador muy empleado en procesos como la fotocatalisis, es el dióxido de titanio.

Tabla 1. **Magnitud de la banda prohibida de distintos semiconductores (Kabra y col., 2004).**

Fotocatalizador	Energía de la banda prohibida (eV)	Fotocatalizador	Energía de la banda prohibida (eV)
Si	1,10	TiO ₂ rutilo	3,02
WSe ₂	1,20	Fe ₂ O ₃	3,10
α-Fe ₂ O ₃	2,20	TiO₂ anatasa	3,23
CdS	2,40	ZnO	3,20
V ₂ O ₅	2,70	SrTiO ₃	3,40
WO ₃	2,80	SnO ₂	3,50
SiC	3,00	ZnS	3,70

II. *Dopaje del fotocatalizador*

Para evitar la recombinación de los pares electrón-hueco y aumentar, por tanto, la eficiencia y la selectividad del proceso, diversos autores (Matsuoka y Anpo, 2003; Kitano y col., 2007) han analizado la posibilidad de modificar la superficie del catalizador con metales (Cu, Pt, Pd, Rh, Au, Ag y Ru). Este dopaje metálico alarga el tiempo de vida independiente de los electrones y los huecos. Se ha observado que cuando se introduce un metal la eficiencia aumenta siempre, con independencia del metal usado, y que la selectividad hacia determinados compuestos (formaldehído, metanol y metano), que consumen más electrones, aumenta apreciablemente. Esto es debido a que, como el metal y la superficie del semiconductor están en contacto, los electrones fluyen con

facilidad desde el semiconductor al metal y se distribuyen en su superficie (Figura 3). A la vez, los huecos tienen libertad para desplazarse hacia la superficie del semiconductor, donde puede tener lugar la oxidación de las especies. No obstante, la carga metálica debe optimizarse y distribuirse uniformemente sobre la superficie del catalizador. Un exceso de la misma conlleva una disminución de la superficie iluminada del catalizador y, en ese caso, los fotones no serán absorbidos como consecuencia de su reflexión.

En cuanto a la incorporación del metal al semiconductor, ésta se ha hecho por impregnación, electrodeposición de *spray* (técnica ESSD) o intercambio iónico.

III. Inmovilización

Otro factor que puede afectar de manera importante al proceso es el modo en el que se utiliza el catalizador, en forma pulverizada o inmovilizado sobre un soporte. Las investigaciones llevadas a cabo muestran que, en general, usados del primer modo son más eficientes debido a su mayor superficie activa y condiciones más favorables para la transferencia de materia (Cassano y Alfano, 2000).

Sin embargo, la aplicación a escala industrial de la primera opción presenta una dificultad intrínseca, la necesidad de incluir una etapa de separación de las pequeñas partículas de catalizador tras la fotocatalisis. Es por ello que el desarrollo de fotocatalizadores soportados, eficientes y de bajo coste, se ha presentado como una alternativa que merece especial consideración (Casano y Alfano, 2000). El mayor tamaño de partícula del catalizador soportado facilitaría la separación sólido-fluido tras la reacción fotocatalítica.

Por otra parte, en ambos casos se ha encontrado que la actividad del catalizador aumenta al disminuir el tamaño de partícula (Yamashita y col., 1994) y, en el caso de los soportados, que la reactividad y la selectividad hacia un determinado producto aumentan al hacerlo el grado de dispersión del semiconductor sobre el soporte (Yamashita y col., 1998).

En relación a los catalizadores soportados, es ampliamente aceptado (Pozzo y col., 1997) que un buen material de soporte para un fotocatalizador debe poseer las siguientes características: (a) transparencia a la radiación luminosa, (b) favorecer la formación de fuertes enlaces con las partículas de catalizador sin que ello afecte negativamente a su reactividad, (c) poseer una gran superficie específica, (d) tener una alta capacidad de adsorción de la especie a degradar, (e) permitir diseños del reactor que faciliten la transferencia de materia y (f) ser químicamente inerte.

Debido a que satisfacen los requisitos anteriores, los soportes más utilizados han sido materiales silíceos como microesferas de sílice no porosa, gel de sílice, cuarzo, vidrio, etc. Mención especial merecen los silicatos y aluminosilicatos con estructuras zeolíticas debido a sus características singulares relativas al tamaño de poro, topología de la superficie interna y capacidad de intercambio iónico (Anpo y col., 1997; Ikeue y col., 2001; Chun y col., 2004).

La fijación del catalizador sobre el soporte se ha llevado a cabo principalmente por dos métodos (Pozzo y col., 1997). En uno de ellos se realiza la fijación del catalizador sobre el soporte después de haber sintetizado el primero. El otro se basa en la generación *in situ* del catalizador mediante los procesos sol-gel, SGP (Tseng y col., 2004), o de deposición química de vapor, CVD (Shi y col., 2004).

2. TRABAJO DE INVESTIGACIÓN

2.1 OBJETIVOS

Este trabajo supone la etapa inicial de un proyecto dedicado a la conversión fotocatalítica de CO_2 en combustible líquido mediante luz solar. Para ello se ha seleccionado como primer fotocatalizador el dióxido de titanio comercial (Aeroxide® P25, Evonik), como fuente de energía una lámpara de luz UV y agua como agente reductor.

La elección de este catalizador se debe a su mayor rendimiento cuántico y mejor comportamiento fotocatalítico respecto a una gran variedad de semiconductores utilizados hasta la fecha en fines similares, ya mencionados anteriormente.

El TiO_2 puede presentarse en diversas formas alotrópicas, siendo la forma anatasa más activa que la forma rutilo (Figura 4), debido a su mayor superficie específica y mayor densidad de centros activos para la adsorción y la catálisis (Usubharatana y col., 2006). La magnitud de energía de la banda prohibida tiene un valor de 3,02 eV si el sólido está en forma de rutilo y de 3,23 eV si está en forma anatasa (Kabra y col., 2004).

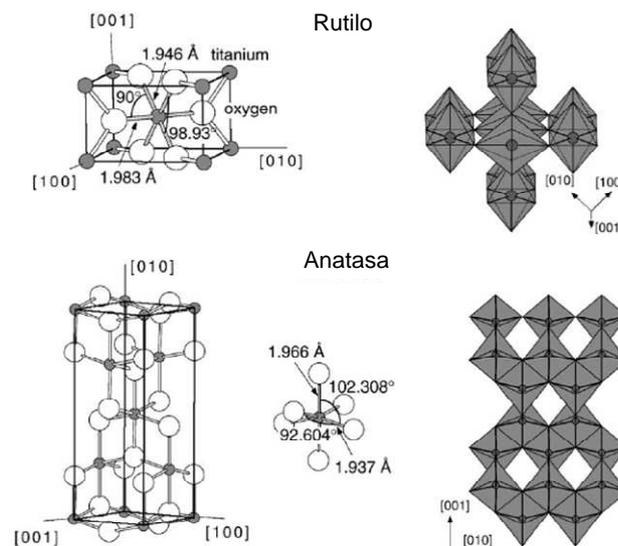


Figura 4. Estructura interna de las distintas formas alotrópicas del TiO_2 (Diebold, 2003)

Aunque este catalizador ha sido usado de forma habitual en numerosos estudios sobre reacciones fotocatalíticas, se ha creído conveniente incluir también aquí los resultados de las técnicas de caracterización que se han aplicado. De este modo, se han puesto a punto para poderlas aplicar a otros catalizadores que serán usados en futuras etapas de este proyecto.

A continuación se instaló y se puso a punto un reactor fotocatalítico discontinuo a escala de laboratorio, mediante el cual se estudió la influencia de algunas de las variables del proceso (caudal de CO₂, concentración del catalizador, tiempo de reacción) sobre las reacciones fotoquímicas propuestas.

Además, con objeto de analizar los productos de reacción se puso a punto sendos métodos cromatográficos para analizar las sustancias presentes tanto en la fase gas como en la fase líquida del reactor fotocatalítico.

2.2 RESULTADOS

Caracterización del fotocatalizador

Para obtener información relevante acerca de las propiedades físico-químicas del catalizador, se han llevado a cabo una serie de análisis mediante procedimientos analíticos habituales.

Así, se ha podido determinar la cristalinidad y la proporción de fases anatasa y rutilo mediante análisis de difracción de rayos X (Fig. 5a); la estructura del fotocatalizador mediante espectrofotometría infrarroja por transformada de Fourier (Fig. 5b); el tamaño de partícula mediante analizador láser de tamaño de partícula de alta resolución (Fig. 5c); la banda prohibida del semiconductor mediante espectrofotometría UV-vis por reflectancia difusa (Fig. 5d); y la superficie específica y distribución de tamaño de poros mediante la técnica BET (Fig. 5e).

Según muestra el difractograma de la Figura 5a, existe predominancia de la forma alotrópica anatasa (A) frente a la forma rutilo (R), observándose los picos característicos de la primera (a 2θ igual a 24.4, 38, 48, 55, 62 y 76°) (Colmenares, 2006). La forma estrecha de los picos y su altura, así como el escaso ruido de fondo, indican un buen grado de cristalinidad (Alonso y col., 2007).

Por otro lado, en el espectro de IR expuesto en la Figura 5b se observan las bandas típicas de los enlaces Ti-O a 600 y 1630 cm⁻¹ (Chhor y col., 1992; Li y col., 2006), así como una banda ancha a 3253 cm⁻¹ correspondiente a las vibraciones de los grupos -OH superficiales del catalizador (Li y col., 2009).

En relación a la distribución de tamaño de partícula, de la Figura 5c se puede estimar un diámetro de partícula medio de 0,86±0,23 μm, que es compatible con la información suministrada por Evonik, que indica que la filtración del catalizador comercial con un tamiz de tamaño 45 μm conduce a un residuo de solamente el 0,05 % en peso.

En cuanto al espectro de absorbancia del catalizador, mostrado en la Figura 5d, se encuentra ubicado dentro de la región del UV comprendida entre los 200 y 350 nm.

Por último, de la Figura 5e se ha podido extraer el valor de superficie específica del catalizador ($53,4863 \text{ m}^2/\text{g}$), el cual se encuentra dentro del rango proporcionado por el fabricante Evonik ($50 \pm 15 \text{ m}^2/\text{g}$).

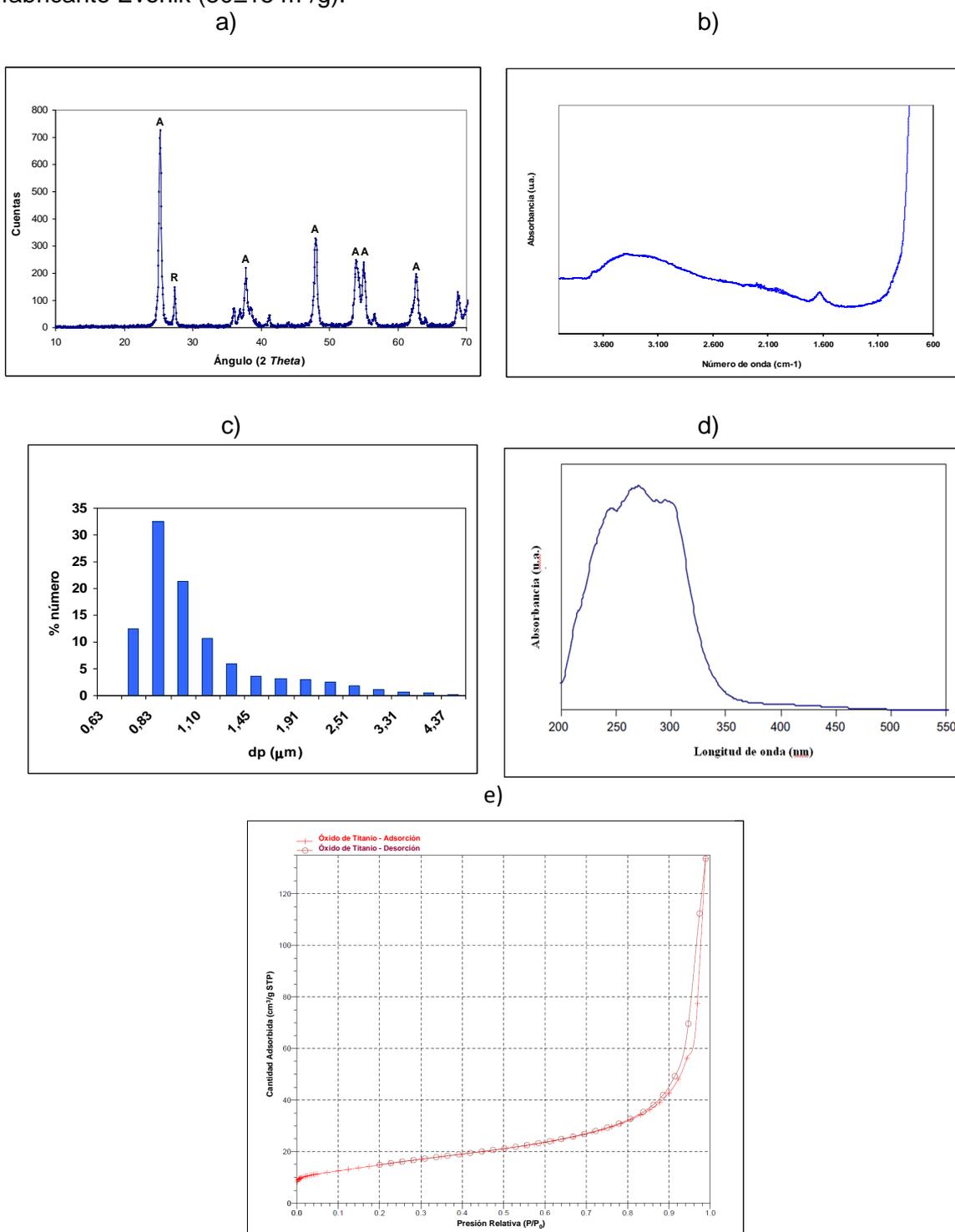


Figura 5. Resultados de la caracterización de TiO_2 comercial. Difractograma de RX (a), espectro de IR (b), distribución del tamaño de partícula (c), espectro de absorbancia (d) y gráfico de adsorción y desorción.

Reacción fotocatalítica

Tras el proceso de caracterización, se procedió a evaluar la actividad fotocatalítica del catalizador en la reducción de dióxido de carbono, utilizando como fuente de energía luz UV y agua como agente reductor.

El sistema experimental consta de un reactor fotocatalítico de vidrio (1 litro), equipado con un sistema interno de radiación UV (150 W) y otro de refrigeración para mantener la temperatura constante durante el transcurso de la reacción (Figura 6). También va provisto con sendas bocas para el muestreo de las fases gas y líquida (Sasirekha y col., 2006).

Las condiciones de ensayo consistieron en un burbujeo continuo de una corriente de CO₂ de 6 L/min en una suspensión acuosa de nanopartículas de TiO₂ Aeroxide® P25 de concentración 0,5 g/L (Slamet y col., 2005; Sasirekha y col., 2006). Durante todo el tiempo experimental, 6-7 horas (Yamashita y col., 1998; Subrahmanyam y col., 1999), la mezcla de reacción fue irradiada con luz UV procedente de la lámpara UV de media presión, cuya distribución espectral (Figura 7) se ajusta parcialmente al espectro de absorción del fotocatalizador en cuestión (Figura 5d).



Figura 6. Reactor fotocatalítico equipado con sistema interno de radiación UV.

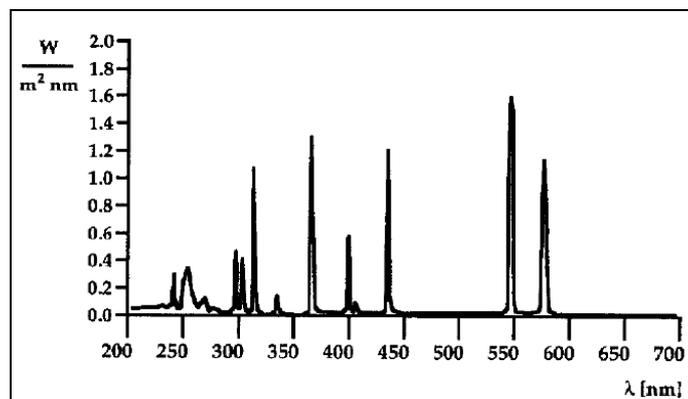


Figura 7. Distribución espectral de la lámpara UV de media presión utilizada en los experimentos (Lei y col., 1998).

Como se ha mencionado anteriormente, el objetivo final del proyecto es llevar a cabo reacciones fotocatalíticas cuyo aporte de energía provenga de la luz solar, para lo cual se empleará un reactor similar a los utilizados en la bibliografía en futuras etapas del proyecto.

Análisis de los productos de reacción

Las muestras tomadas de las fases líquida y gas a diferentes intervalos de tiempo, se han analizado en un cromatógrafo de gases (GC) con detector de ionización de llama (FID).

Para la detección de los posibles compuestos formados se dispone de una columna cromatográfica adecuada para la medición de compuestos orgánicos como alcoholes y ésteres, y otra especializada en separación y detección de hidrocarburos de bajo peso molecular.

Así, en los experimentos de fotocatalisis realizados con el catalizador comercial y las condiciones especificadas en el apartado anterior, se ha podido observar la aparición de picos o señales que se relacionan con compuestos como acetona, acetaldehído, acetato de etilo y metanol en la fase líquida (Subrahmanyam y col., 1999; Sasirekha y col., 2006; Kočí y col., 2008). Estos picos evolucionan durante la reacción, de manera que desde el inicio del ensayo se puede apreciar un incremento muy significativo en el caso de la acetona (Figura 8).

También se observa la aparición de un pico correspondiente al CO₂ absorbido. Esta señal aumenta a medida que el sistema se satura en CO₂, hasta estabilizarse, e incluso descender cuando la formación de productos de reacción como la acetona empieza a ser considerable.

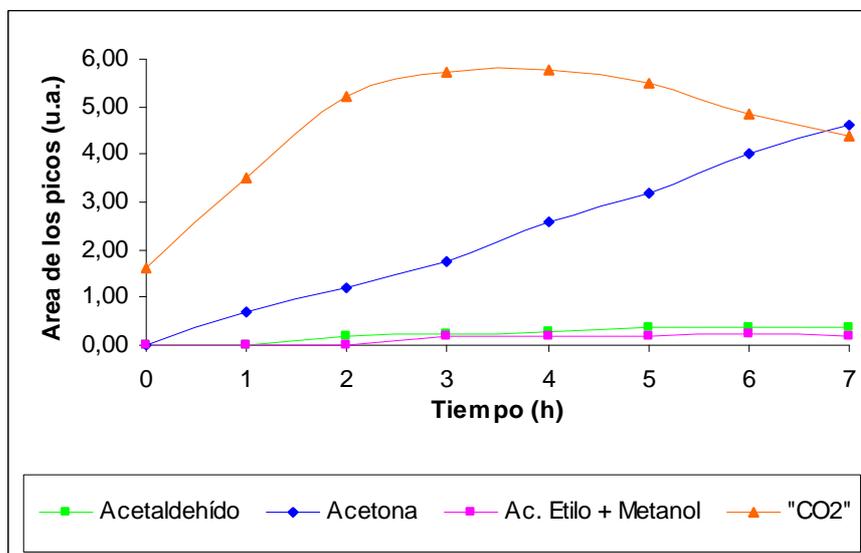


Figura 8. Evolución de la concentración de los productos obtenidos en la fase líquida durante la reacción fotocatalítica ($Q_{\text{CO}_2} = 6 \text{ L/min}$, $[\text{TiO}_2] = 0,5 \text{ g/L}$, con luz UV), y del CO_2 disponible en dicha fase.

2.3 CONCLUSIONES

- Se puede afirmar que la reducción fotocatalítica del CO_2 constituye una tecnología alternativa e innovadora para disminuir las emisiones de este gas y que, aunque todavía se encuentra en fase de investigación, supone un proceso de reciclaje del CO_2 que debe ser analizado en mayor profundidad de cara a establecer su viabilidad económica.
- Así, es factible obtener compuestos orgánicos de interés como acetona, acetaldehído, acetato de etilo, metanol, o sus derivados, mediante reducción de CO_2 por vía fotocatalítica, empleando como catalizador TiO_2 comercial.
- Además, este trabajo ha servido para la puesta a punto de los métodos analíticos y experimentales de caracterización, que serán aplicados próximamente a otros catalizadores, bien sintetizados por técnicas convencionales, bien por nuevas tecnologías como la síntesis supercrítica. Esta nueva línea de trabajo permitirá mejorar la eficacia del proceso fotocatalítico.

2.4 RECOMENDACIONES

- Sería preciso realizar nuevos ensayos que permitan optimizar ciertos parámetros como la concentración de TiO_2 , así como el caudal de CO_2 introducido al reactor fotocatalítico.
- Las posibles reacciones que tienen lugar durante la fotocatalisis están muy relacionadas con las expuestas en anteriores apartados, aunque serían necesarios nuevos estudios enfocados a determinar la estequiometría del proceso.
- Con el objetivo de definir las rutas de reacción que tienen lugar durante la reducción fotocatalítica, resultaría interesante el estudio de la relación entre la evolución de las señales de CO_2 y los demás compuestos tras la interrupción del flujo de entrada de dicho gas al sistema.
- Por último, y de cara a la ampliación de la investigación utilizando como fuente de energía la luz solar, sería conveniente ahondar en el estudio del dopado de los fotocatalizadores con objeto de ampliar la banda de absorción de estos materiales hacia longitudes de onda más próximas al visible.

3. AGRADECIMIENTOS

Los autores de esta comunicación técnica quieren agradecer a la Junta de Castilla-La Mancha el apoyo económico de esta investigación mediante los proyectos PAI08-0195-3614 y PEI10-0310-5840. Asimismo, D^a Susana Tostón agradece a la Fundación Iberdrola su Beca para Estudio de Máster y Doctorado en Energía y Medio Ambiente 2010-11.

4. BIBLIOGRAFÍA

- Abu-Zahra, M. R. M.; Schneiders, L. H. J.; Niederer, J. P. M.; Feron, P. H. M. y Versteeg, G. F. *CO₂ capture from power plants. Part I. A parametric study of the technical performance based on monoethanolamine*. Internat. J. of Greenhouse Gas Control 1 (2007) 37.
- Alexiadis, A. y Mazarino, I. *Design guidelines for fixed-bed photocatalytic reactors*. Chem. Eng. Process 44 (2005) 453.
- Alfano, O. M.; Bahnemann, D.; Cassano, A. E.; Dillert, R. y Goslich, R. *Photocatalysis in water environments using artificial and solar light*. Catal. Today 58 (2000) 199.

- Alonso, E.; Montequi, I.; Lucas, S. y Cocero, M. J. *Synthesis of titanium oxide particles in supercritical CO₂: Effect of operational variables in the characteristics of the final product.* J. of Supercrit. Fluids 39 (2007) 453-461.
- Anpo, M.; Yamashita, H.; Ichihashi, Y.; Fujii, Y. y Honda, M. *Photocatalytic reduction of CO₂ with H₂O on titanium oxides anchored within micropores of zeolites: effects of the structure of the active sites and the addition of Pt.* Phys. Chem. B 101 (1997) 2632.
- Bussi, J.; Ohanian, M.; Vazquez, M. y Dalchiele, D. A. *Photocatalytic removal of Hg from solid wastes of chlor-alkali plant.* J. Environ. Eng. 128 (2002) 733.
- Cassano, A. E. y Alfano, O. M. *Reaction engineering of suspended solid heterogeneous photocatalytic reactors.* Catal. Today 58 (2000) 167.
- Centi, G. *Converting CO₂ back to fuel.* ACS 232nd National Meeting and Exposition, San Francisco, Septiembre 2006.
- Centi, G. y Perathoner, S. *Opportunities and prospects in the chemical recycling of carbon dioxide to fuels.* Catal. Today 148 (2009) 191-205.
- Chaffee, A. L.; Knowles, G. P.; Liang, Z.; Zhang, J.; Xiao, P. y Webley, P. A. *CO₂ capture by adsorption: materials and process development.* Internat. J. of Greenhouse Gas Control 1 (2007) 11.
- Chhor, K.; Bocquet, J.F. y Pommier, C. *Syntheses of submicron TiO₂ powders in vapor, liquid and supercritical phases, a comparative study.* Mater. Chem. Phys. 32 (1992) 249.
- Chun, H.; Yuchao, T. y Hongxiao, T. *Characterization and photocatalytic activity of transition-metal-supported surface bond-conjugated TiO₂/SiO₂.* Catal. Today 90 (2004) 325.
- Colmenares, J. C.; Aramendía, M. A.; Marinas, A.; Marinas, J. M. y Urbano, F. J. *Synthesis, characterization and photocatalytic activity of different metal-doped titania systems.* Appl. Catal. A: Gen. 306 (2006) 120.
- Diebold, U. *The surface science of titanium dioxide.* Surf. Sci. Reports 48 (2003) 53-229.
- Edwards, J. H. *Potential sources of CO₂ and the options for its large-scale utilisation now and in the future.* Catal. Today 23 (1995) 59-66.
- ELCAT, *Electrocatalytic gas phase conversion of CO₂ in confined catalysts, 2007* (www.elcat.org/press.html).

- European Technology Platform for Zero Emission Fossil Fuel Power Plants. *CO₂ capture and storing: a key solution for combating climate change*, 2007 (www.zero-emissionplatform.eu).
- Halmann, M. *Photoelectrochemical reduction of aqueous carbon dioxide on P-type gallium phosphide in liquid junction solar cells*. *Nature* 275 (1978) 115.
- Hori, H.; Takano, Y.; Koike, K. y Sasaki, Y. *Efficient rhenium-catalyzed photochemical carbon dioxide reduction under high pressure*. *Inorg. Chem. Commun.* 6 (2003) 300.
- Ikeue, K.; Yamashita, H.; Anpo, M. y Takewaki, T. *Photocatalytic reduction of CO₂ with H₂O on Ti-β zeolite photocatalysts: effect of the hydrophobic and hydrophilic properties*. *J. Phys. Chem. B* 105 (2001) 8350.
- Inoue, T.; Fujishima, A.; Konishi, S. y Honda, K. *Photoelectrocatalytic reduction of carbon dioxide in aqueous suspensions of semiconductor powders*. *Nature* 277 (1979) 637.
- Intergovernmental Panel on Climatic Change (IPCC), Informe Especial *Carbon Dioxide Capture and Storage, Technical Summary*, 2005 (<http://www.ipcc.ch/pdf/special-reports/srccs.htm>).
- Intergovernmental Panel on Climatic Change (IPCC), Cuarto informe del IPCC sobre el cambio climático *Mitigación del cambio climático*, 2007 (www.cinu.org.mx/prensa/especiales/2007/ipcc/indexipcc.htm).
- Kabra, K.; Chaudhary, R. y Sawhney, R. L. *Treatment of hazardous organic and inorganic compounds through aqueous phase photocatalysis: a review*. *Ind. Eng. Chem. Res.* 43 (2004) 7683.
- Kaneko, S.; Shimizu, Y.; Ohta, K. y Mizuno, T. *Photocatalytic reduction of high pressure carbon dioxide using TiO₂ powders with a positive hole scavenger*. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 115 (1998) 223.
- Kitano, M.; Matsuoka, M.; Ueshima, M. y Anpo, M. *Recent developments in titanium oxide-based photocatalysts*. *Appl. Catal. A: Gen.* 325 (2007) 1.
- Kočí, K.; Obalová, L. y Lacný, Z. *Photocatalytic reduction of CO₂ over TiO₂ based catalysts*. *Chem. Pap.* 62 (1) (2008) 1-9.
- Kohno, Y.; Hayashi, H.; Takenaka, S.; Tanaka, K.; Funabiki, T. y Yoshida, S. *Photoenhanced reduction of carbon dioxide with hydrogen over Rh/TiO₂*. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 126 (1999) 117.

- Lei, L.; Hu, X.; Yue, P. L.; Bossmann, S. H.; Göb, S. y Braun, A. M. *Oxidative degradation of polyvinyl alcohol by the photochemically enhanced Fenton reaction*. J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 116 (1998) 161.
- Li, H.; Li, J. y Huo, Y. *Highly active TiO₂N photocatalysts prepared by treating TiO₂ precursors in NH₃/ethanol fluid under supercritical conditions*. J. Phys. Chem. B 110 (2006) 1559.
- Li, Y. ; Li, H. ; Li, T. ; Li, G. y Cao, R. *Facile synthesis of mesoporous titanium dioxide nanocomposites with controllable phase compositions by microwave-assisted esterifications*. Microp. Mesop. Mater. 117 (2009) 444.
- Linsebigler, A. L.; Lu, G. y Yates Jr., J. T. *Photocatalysis on TiO₂ surfaces: principles, mechanism and selected results*. Chem. Rev. 95 (1995) 735.
- Liu, B. J.; Torimoto, T. y Yoneyama, H. *Photocatalytic reduction of CO₂ using surface-modified CdS photocatalysts in organic solvent*. J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 113 (1998) 93.
- Matsuoka, M. y Anpo, M. *Review: local structures, excited states and photocatalytic reactivities of highly dispersed catalysts constructed within zeolites*. J. Photochem. Photobiol. C: Rev. 3 (2003) 225.
- Office of Scientific and Technical Information (OSTI), *Carbon sequestration research and development: advanced chemical approaches to sequestration, 2007* (www.osti.gov/energycitations/servlets/purl/8107229s7bTP/native/810722.pdf).
- Pozzo, R. L.; Baltans y M. A. y Cassano, A. E. *Supported titanium dioxide and photocatalyst in water decontamination: state of the art*. Catal. Today 39 (1997) 219.
- Reiche, D. E.; Houghton, J. C.; Kane, R.L. y DOE, *A review of carbon sequestration science and technology opportunities by the US Department of Energy, 2007* (www.lib.kier.re.kr/balpyo/ghgt5/Papers/E1%202.pdf).
- Royal Society of Chemistry (RSC), *Converting CO₂ to chemicals, Workshop of the RSC: Environmental, sustainability and energy forum, Londres, 2006* (www.rsc.org/images/converting%20CO2%20to%20chemicals%20report_FINAL_tcm18-65202.pdf).
- Saladin, F. y Alxneit, I. *Temperature dependence of the photosynthetic reduction of CO₂ with H₂O at the solid/gas interface of TiO₂*. Chem. Soc. Faraday Trans. 93 (1997) 4149.
- Sasirekha, N.; Basha, S. J. S. y Shanthi, K. *Photocatalytic performance of Ru doped anatase mounted on silica for reduction of carbon dioxide*. Appl. Catal. B: Environ. 62 (2006) 169-180.

- Shi, D.; Feng, Y. y Zhong, S. *Photocatalytic conversion of CH₄ and CO₂ to oxygenated compounds over Cu/CdS-TiO₂/SiO₂ catalyst*. Catal. Today 98 (2004) 205.
- Slamet; Nasution, H. W.; Purnama, E.; Kosela, S. y Gunlazuardi, J. *Photocatalytic reduction of CO₂ on copper-doped Titania catalysts prepared by improved-impregnation method*. Catal. Commun. 6 (2005) 313-319.
- Song, C. *Global challenges and strategies for control, conversion and utilization of CO₂ for sustainable development involving energy, catalysis, adsorption and chemical processing*. Catal. Today 115 (2006) 2.
- Subrahmanyam, M.; Kaneco, S. y Alonso-Vante, N. *A screening for the photo reduction of carbon dioxide supported on metal oxide catalysts for C₁-C₃ selectivity*. Appl. Catal. B: Environ. 23 (1999) 169-174.
- Tseng, I. H.; Wu, J. C. S. y Chou, H. Y. *Effects of sol-gel procedures on the photocatalysis of Cu/TiO₂ in CO₂ photoreduction*. J. Catal. 221 (2004) 432.
- US Department of Energy (USDOE), *Carbon sequestration research and development*, 2006
(www.fe.doe.gov/programs/sequestration/csIf/sequestrationfactsheet_06_18.pdf).
- Usubharatana, P.; McMartin, D.; Veawab, A. y Tontiwachwuthikul, P. *Photocatalytic process for CO₂ emission reduction from industrial flue gas stream*. Ind. Eng. Chem. Res. 45 (2006) 2558.
- van Loo, S.; van Elk, E. P. y Versteeg, G. F. *The removal of carbon dioxide with activated solutions of methyl-diethanol-amine*. J. of Petroleum Sci. and Eng. 55 (2007) 135.
- Yamashita, H.; Kamada, N.; He, H.; Tanaka, K.; Ehara, S. y Anpo, M. *Reduction of CO₂ with H₂O on TiO₂(100) and TiO₂(110) single crystals under UV irradiation*. Chem. Lett. (1994) 855.
- Yamashita, H.; Fuji, Y.; Ichihashi, Y.; Zhang, S. G.; Ikeue, K.; Park, D. R.; Koyano, K.; Tatsumi, T. y Anpo, M. *Selective formation of CH₃OH in the photocatalytic reduction of CO₂ with H₂O on titanium oxides highly dispersed within zeolites and mesoporous molecular sieves*. Catal. Today 45 (1998) 221.