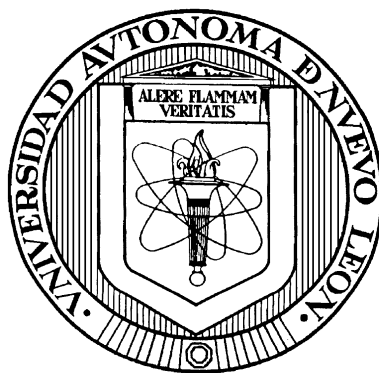


UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL



**SÍNTESIS DE ZnO DOPADO CON Ag, La y Cu MEDIANTE LA
TÉCNICA DE SOLUCIÓN NITAL PARA LA REDUCCIÓN DE CO₂**

POR

ARTURO TORRES SÁNCHEZ

**COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRÍA EN CIENCIAS, CON ORIENTACIÓN EN
INGENIERÍA AMBIENTAL**

JUNIO 2016

**SÍNTESIS DE ZnO DOPADO CON Ag, La y Cu MEDIANTE LA TÉCNICA DE
SOLUCIÓN NITAL PARA LA REDUCCIÓN DE CO₂**

Aprobación de la Tesis:

DRA. LETICIA M. TORRES GUERRA
Director de Tesis

DR. CHRISTIAN GÓMEZ SOLÍS
Co-Director de Tesis

DR. AZAEL MARTÍNEZ DE LA CRUZ
Evaluador Externo

DR. CÉSAR ANTONIO JUÁREZ ALVARADO
Subdirector de Estudios de Posgrado

RESUMEN

Arturo Torres Sánchez

Fecha de Graduación: Junio 2016

Universidad Autónoma de Nuevo León

Facultad de Ingeniería Civil

Título del Estudio: SÍNTESIS DE ZnO DOPADO CON Ag, La y Cu MEDIANTE LA TÉCNICA DE SOLUCIÓN NITAL PARA LA REDUCCIÓN DE CO₂

Número de páginas: 99

Candidato para el grado de Maestría en Ciencias, con Orientación en Ingeniería Ambiental.

Área de estudio: Ingeniería Ambiental

Propósito y Método del Estudio: La fotocatalisis heterogénea ha sido muy estudiada en los últimos años debido a la versatilidad en su utilización como un proceso de degradación de contaminantes en el agua y el aire, así como en la producción de H₂. Más recientemente se ha aplicado este proceso para la reducción del dióxido de carbono (CO₂) que es uno de los principales gases de efecto invernadero, los cuáles son causantes del “calentamiento global”. El proceso de fotocatalisis tiene el potencial de reducir el CO₂ hacia combustibles alternativos a los combustibles fósiles como: formaldehído (HCHO), entre otros.

En este trabajo se llevó a cabo la síntesis de óxido de zinc (ZnO) mediante la técnica de solución nital, así como el dopaje del ZnO con plata (Ag), lantano (La) y cobre (Cu) en diferentes porcentajes (0.5, 2 y 5%). Se realizó la caracterización de las propiedades estructurales de los materiales sintetizados mediante la técnica de difracción de rayos X (DRX) y su morfología se

observó mediante Microscopía Electrónica de Barrido (MEB). Las propiedades ópticas se determinaron con espectroscopía de UV-Vis y su fotoluminiscencia por medio de espectroscopía de Fluorescencia.

La fotorreducción de CO_2 se determinó en un reactor tipo Batch, conteniendo el fotocatalizador en suspensión y saturando el reactor con el CO_2 . Como fuente de irradiación se utilizó una lámpara de luz UV de 254 nm. La reacción se llevó a cabo durante 6 horas (variando condiciones tales como la presión, el pH y la temperatura). Finalmente se analizó el producto obtenido por espectroscopía de UV-Vis en un intervalo de longitud de onda de 550 a 175 nm. Asimismo, se cuantificó la concentración de formaldehído producido mediante cromatografía de líquidos de alta resolución.

Contribuciones y conclusiones: Fue posible la síntesis de óxido de zinc (ZnO), así como de los materiales de ZnO con plata, lantano y cobre en los porcentajes propuestos de 0.5, 2 y 5% mediante la técnica de solución nital. Por medio de la técnica de difracción de rayos X (DRX) se pudo comprobar que se obtuvieron las fases buscadas en los materiales sintetizados, esto sin necesidad de aplicar un tratamiento térmico posterior al método de síntesis. De acuerdo con el análisis por espectroscopía de UV-Vis, se determinó que todos los materiales sintetizados presentaron actividad en la fotorreducción del dióxido de carbono (CO_2). Mediante la técnica de espectroscopía de impedancia electroquímica fue posible la determinación de la posición de bandas de los materiales sintetizados, con lo que se demostró que con la aplicación de estos materiales sintetizados en la fotorreducción de CO_2 es factible la formación de diferentes productos en la misma reacción.

Se observó un efecto de la presión en todas las pruebas de reducción de CO_2 , encontrando que a una presión de 6 psi disminuye la eficiencia de la reacción. La reacción de reducción de CO_2 se vio favorecida a pH ácido para ZnO y ZnO-2% Ag y a pH neutro para ZnO-5% Ag, ZnO-2% La y ZnO-2% Cu. Finalmente, se observó un efecto de la temperatura en todas las pruebas de reducción de CO_2 , encontrando que a menor temperatura aumenta la eficiencia de la reacción.

Mediante cromatografía de líquidos de alta solución se determinó que la mayor producción de formaldehído se obtuvo al utilizar ZnO-5% Ag con un rendimiento de 8.44 $\mu\text{mol/g cat. H.}$

Dra. Leticia M. Torres Guerra
Director de Tesis

Dr. Christian Gómez Solís
Co-Director de Tesis

DEDICATORIA

- A mi familia, por el apoyo que me ha brindado en esta importante etapa de mi vida.
- A mi madre, por enseñarme a ver siempre el lado positivo de las cosas.
- A Elena, por acompañarme durante todo este arduo camino, por comprenderme en mis momentos de estrés y por compartir conmigo mis alegrías y triunfos.

AGRADECIMIENTOS

A la **Dra. Leticia Myriam Torres Guerra**, directora de esta tesis y Jefa del Departamento de Ecomateriales y Energía del Instituto de Ingeniería Civil FIC-UANL, por transmitirme su conocimiento de una manera sencilla, así como por sus aportaciones que enriquecieron mi aprendizaje de una manera importante, además por mostrarme su liderazgo en temas de relevancia mundial.

A mi codirector de tesis, el **Dr. Christian Gómez Solís**, por su guía y apoyo en la realización de este trabajo, por resolver mis dudas y por sus puntuales observaciones.

A los demás Doctores que forman parte del equipo de investigación del Departamento, porque sus observaciones y consejos en cada uno de los seminarios en los que participé ayudaron a mejorar este trabajo.

A los asistentes de investigación y personal administrativo del Departamento, quienes siempre se mostraron atentos y dispuestos a brindarme su apoyo en cualquier análisis de muestras o trámite que necesité.

Al personal de la biblioteca del Instituto de Ingeniería Civil, por su perenne disponibilidad y amabilidad, sobre todo en estos último meses en que me dediqué a la redacción de esta tesis.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por otorgarme el apoyo económico, mediante la beca de maestría número 307448, para la obtención del grado.

Finalmente, a mi familia, por su apoyo incondicional y por comprender mis ausencias y ratos de encierro.

CONTENIDO

	Página
CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN.....	1
1.1 Problemática energética	2
1.2 Problemática ambiental generada por los gases de efecto invernadero	3
1.3 Métodos estudiados para la conversión del CO ₂	7
1.4 Producción de formaldehído a partir de CO ₂ mediante fotocatalisis	8
1.5 Materiales semiconductores utilizados en fotocatalisis para reducción de CO ₂ ...	10
1.6 Óxido de zinc y su uso como fotocatalizador	13
1.7 ZnO en la reducción fotocatalítica del CO ₂	15
1.8 Justificación	17
1.9 Hipótesis	18
1.10 Objetivos.....	19
1.10.1 <i>Objetivo general</i>	19
1.10.2 <i>Objetivos específicos</i>	19
CAPITULO 2. EXPERIMENTAL	21
2.1. Síntesis de ZnO, así como ZnO dopado con plata (Ag), lantano (La) y cobre (Cu) mediante el método de solución Nital	22
2.2 Caracterización	24
2.2.1 <i>Difracción de rayos X</i>	24
2.2.2 <i>Microscopía electrónica de barrido/EDS</i>	26
2.2.3 <i>Análisis del área superficial por BET</i>	27
2.2.4 <i>Espectroscopía de UV-Vis para determinación de ancho de banda prohibida (E_g)</i>	27
2.2.5 <i>Fotoluminiscencia</i>	29
2.2.6 <i>Determinación de posición de bandas mediante espectroscopía de impedancia electroquímica</i>	29

2.3 Preparación de películas por la técnica de Screen Printing	31
2.4 Prueba fotocatalítica para la reducción de CO ₂	33
2.5 Determinación de formaldehído mediante cromatografía de líquidos de alta resolución (CLAR).....	36
CAPITULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	37
3.1 Caracterización de los materiales.....	37
3.1.1 Difracción de rayos X	37
3.1.2 Microscopía electrónica de barrido/EDS	42
3.1.3 Análisis del área superficial por BET	46
3.1.4 Espectroscopía de UV-Vis para determinación de ancho de banda prohibida (E _g).....	47
3.1.5 Fotoluminiscencia	50
3.1.6 Determinación de posición de bandas mediante espectroscopía de impedancia electroquímica.....	51
3.2 Análisis de productos de las pruebas fotocatalíticas para la reducción de CO ₂ mediante espectroscopía UV-Vis	54
3.2.1 Efecto de la presión.....	64
3.2.2 Efecto de la temperatura	66
3.2.3 Efecto del pH.....	68
3.3 Determinación de formaldehído mediante cromatografía de líquidos de alta resolución (CLAR).....	71
CONCLUSIONES	74
REFERENCIAS.....	76

ÍNDICE DE FIGURAS

	Página
Figura 1. Fenómeno del efecto invernadero	¡Error! Marcador no definido.
Figura 2. Mecanismo del proceso de fotocátalisis en la reducción de CO ₂	¡Error! Marcador no definido.
Figura 3. Potenciales de banda de conducción y de valencia de diversos materiales semiconductores a pH 7	11
Figura 4. Representación esquemática de las estructuras cristalinas del ZnO. a) Sal de roca, b) Blenda de zinc, c) Wurtzita	¡Error! Marcador no definido.
Figura 5. Celda de cuarzo con tres electrodos	¡Error! Marcador no definido.
Figura 6. Depósito de películas por el método de Screen Printing....	¡Error! Marcador no definido.
Figura 7. Sistema fotocatalítico para la reducción de CO ₂ ..	¡Error! Marcador no definido.
Figura 8. Difractograma de ZnO puro y ZnO dopado con diferentes porcentajes de Ag.	38
Figura 9. Difractograma de ZnO dopado con diferentes porcentajes de La.....	¡Error! Marcador no definido.
Figura 10. Difractograma de ZnO dopado con diferentes porcentajes de Cu.	¡Error! Marcador no definido.
Figura 11. Morfología del ZnO sintetizado por solución nital.....	¡Error! Marcador no definido.
Figura 12. Micrografía de los materiales sintetizados por solución nital (10000 X): a) ZnO, b) ZnO-0.5% Ag, c) ZnO-2% Ag, d) ZnO-5% Ag, e) ZnO-0.5% La, f) ZnO-2% La, g) ZnO-5% La, h) ZnO-0.5% Cu, i) ZnO-2% Cu, j) ZnO-5% Cu...	¡Error! Marcador no definido.
Figura 13. Espectro de absorción UV-Vis por reflectancia difusa	¡Error! Marcador no definido.
Figura 14. Espectro de emisión de fotoluminiscencia	¡Error! Marcador no definido.
Figura 15. Gráficos de Mott-Schottky obtenidos mediante EIE.....	¡Error! Marcador no definido.
Figura 16. Diagrama de posición de bandas	¡Error! Marcador no definido.
Figura 17. Espectro de absorción UV-Vis de prueba de fotólisis	¡Error! Marcador no definido.
Figura 18. Espectro de absorción UV-Vis con el fotocatalizador en ausencia de luz	56

Figura 19. Espectro de absorción UV-Vis de los productos obtenidos utilizando ZnO comercial y ZnO sintetizado por solución nital	57
Figura 20. Espectro de absorción UV-Vis de los estándares de metanol y formaldehído	58
Figura 21. Espectro de absorción UV-Vis de los productos obtenidos utilizando ZnO dopado con plata	¡Error! Marcador no definido.
Figura 22. Espectro de absorción UV-Vis del estándar de ácido fórmico	¡Error! Marcador no definido.
Figura 23. Espectro de absorción UV-Vis de los productos obtenidos utilizando ZnO dopado con lantano	¡Error! Marcador no definido.
Figura 24. Espectro de absorción UV-Vis de los productos obtenidos utilizando ZnO dopado con cobre	¡Error! Marcador no definido.
Figura 25. Efecto de la temperatura y presión sobre la solubilidad del CO ₂ en agua (Lb CO ₂ /100 Lb H ₂ O).....	¡Error! Marcador no definido.
Figura 26. Cromatograma de la formación de formaldehído utilizando ZnO como fotocatalizador	¡Error! Marcador no definido.

ÍNDICE DE TABLAS

	Página
Tabla 1. Principales gases de efecto invernadero.....	¡Error! Marcador no definido.
Tabla 2. Potenciales redox para la reducción de CO ₂	¡Error! Marcador no definido.
Tabla 3. Pesos de los precursores metal-orgánicos usados en la síntesis de los materiales.....	¡Error! Marcador no definido.
Tabla 4. Resultados del análisis EDS de los materiales sintetizados..	¡Error! Marcador no definido.
Tabla 5. Resultados del área superficial de los materiales sintetizados.....	46
Tabla 6. Valores de energía de banda prohibida (E _g)	¡Error! Marcador no definido.
Tabla 7. Valores de las bandas de conducción y de valencia.....	¡Error! Marcador no definido.
Tabla 8. Presiones a las que se obtuvo una mayor actividad fotocatalítica	¡Error! Marcador no definido.
Tabla 9. pH a los que se obtuvo una mayor actividad fotocatalítica .	¡Error! Marcador no definido.
Tabla 10. Mejores condiciones de reacción para reducción de CO ₂ .	¡Error! Marcador no definido.
Tabla 11. Cuantificación de formaldehído en la reacción de reducción de CO ₂	¡Error! Marcador no definido.

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

Es una realidad innegable que la población mundial se está expandiendo rápidamente, y que las actividades antropogénicas han contribuido a la generación de grandes problemas ambientales globales, algunos de ellos nuevos para el hombre del siglo XXI.

Algunos de estos problemas son: la disminución de la provisión de agua dulce, el daño a los sistemas naturales, la contaminación del aire, del suelo y de las fuentes de agua, la reducción de la capa de ozono estratosférico, la sobreexplotación de los combustibles fósiles, así como el calentamiento global debido al aumento en la cantidad de gases de efecto invernadero en la atmósfera. Es de vital importancia buscar soluciones a todos los problemas mencionados anteriormente; sin embargo, gran parte de las investigaciones se han enfocado en tratar de resolver la problemática energética relacionada con la sobreexplotación de combustibles fósiles, lo que a su vez ha tenido un impacto directo sobre el calentamiento global.

1.1 Problemática energética

Una de las grandes preocupaciones de nuestro tiempo es el efecto que tiene el uso de los combustibles fósiles como principal fuente de energía. El aumento de la calidad de vida en la población mundial en crecimiento, implica un incremento proporcional en el consumo energético. La demanda de energía y las limitaciones que poseen las fuentes tradicionales conducen a que los seres humanos enfrenten problemas serios y urgentes como la variación global del clima (calentamiento global), la contaminación ambiental y el agotamiento de los recursos naturales que se originan principalmente por el consumo de combustibles fósiles.

Es por lo anterior que en los últimos años se ha buscado cambiar el modelo de suministro de energía basado en el uso de fuentes no renovables a uno basado en fuentes renovables como lo son los cultivos energéticos, la luz solar y el viento, entre otras [1].

Sin embargo, los esfuerzos no han sido suficientes y esto se ve reflejado en un informe fechado en 2014, presentado en el Panel Intergubernamental sobre el Cambio Climático, donde se menciona que las principales fuentes de energía en todo el mundo durante el año 2010 fueron: el petróleo (34.11 %), el carbón (28.51 %), el gas natural (22.37 %) y la energía nuclear (1.95 %). Por otra parte, el porcentaje de energías renovables fue del 13.5%, donde el mayor aporte correspondió a los combustibles renovables con un 10.48 % [2].

Debido a lo anterior, el estudio sobre nuevas formas para la conversión de energía se ha considerado una de las áreas de investigación más importantes y la utilización de energías renovables sigue siendo un gran desafío tecnológico que enfrenta nuestro planeta.

1.2 Problemática ambiental generada por los gases de efecto invernadero

El término “calentamiento global” hace referencia al aumento gradual de las temperaturas de la atmósfera y océanos de la Tierra. La causa de este aumento se debe al incremento en las concentraciones de los gases de efecto invernadero (GEI) en la atmósfera por las actividades humanas que incluyen deforestación y la quema de combustibles fósiles como el petróleo y el carbón principalmente [3]. El sector energético es el mayor contribuyente de las emisiones de gases de efecto invernadero a nivel mundial, en el año 2010, este sector fue responsable de aproximadamente el 35% del total de las emisiones provenientes de fuentes antropogénicas [2].

Los gases de efecto invernadero atrapan la energía solar y calientan la superficie del planeta de manera natural, tal como se muestra en la Figura 1 [4]. Su función es esencial para mantener la vida en la tierra, ya que si no se presentara el efecto invernadero la temperatura de la superficie terrestre descendería drásticamente. Sin embargo, posterior a la revolución industrial la cantidad de gases de efecto invernadero liberados a la atmósfera aumentó de tal forma que actualmente el calor

que se retiene en la superficie del planeta es mayor causando así el calentamiento global.

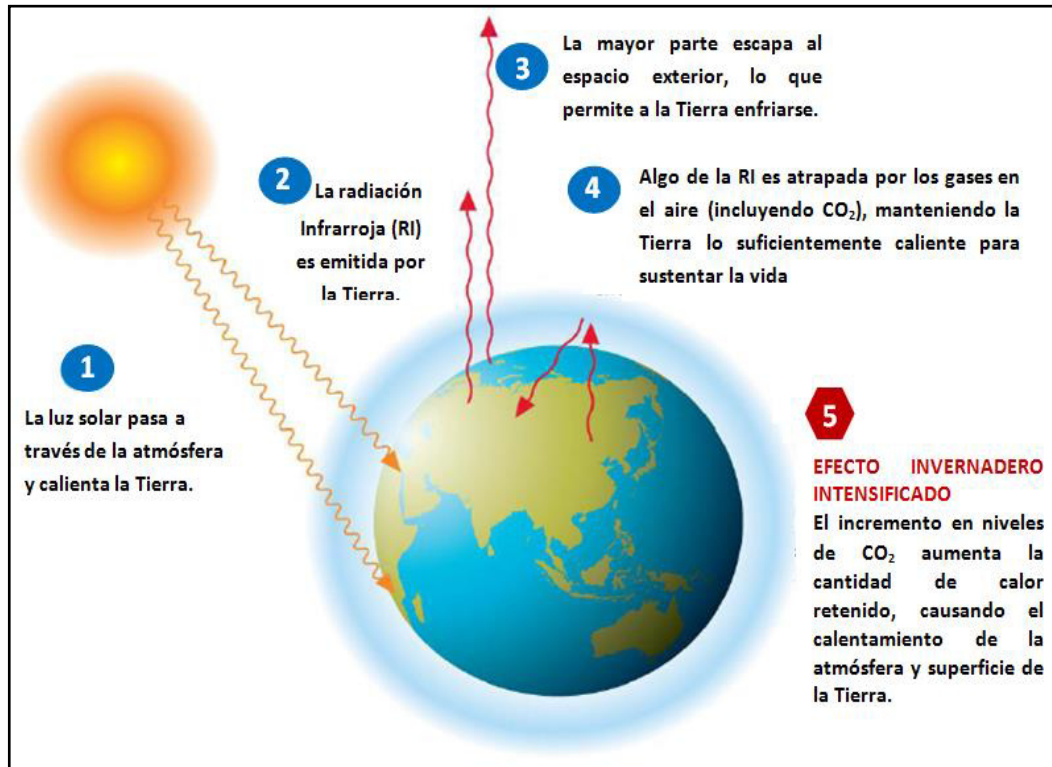


Figura 1. Fenómeno del efecto invernadero [4].

En la TABLA 1 se muestra la clasificación de los gases de efecto invernadero, el porcentaje con que contribuyen en el calentamiento global, así como su tiempo de vida en la atmósfera [5].

TABLA 1. PRINCIPALES GASES DE EFECTO INVERNADERO [5].

Gases de efecto invernadero	Importancia relativa en el calentamiento global (%)	Tiempo de vida (años)
CO ₂	63.5	> 100
CH ₄	18.2	12
N ₂ O	6.2	114
CFC	9.6	55-100
HCFC-22	1.2	12
HFC-134a	< 0.2	14
PFC-14	< 0.2	50 000
HCFC-142b	< 0.2	18
SF ₆	< 0.2	3200
NF ₃	-	550
Otros	3.7	-
Total	100	-

El dióxido de carbono (CO₂) es el gas de efecto invernadero más abundante en la atmósfera, debido tanto a condiciones naturales como a actividades antropogénicas y desde el surgimiento de la revolución industrial se ha visto aumentado, de 270 ppm en la época anterior a la revolución industrial, a 395 ppm en el año 2012 y se estima que puedan alcanzar las 570 ppm al finalizar este siglo [6]. Asimismo, como se puede observar en la Tabla 1, el CO₂ es el mayor contribuyente en el calentamiento global.

Tan sólo en el último siglo se ha observado un aumento de temperatura sobre la superficie de la Tierra entre 0.3 y 0.6 °C, ocasionado algunos cambios, entre ellos la modificación en el transporte de humedad, provocando mayores precipitaciones en algunas zonas y sequías en otras, afectando de esta manera a la agricultura [7], así como el incremento en el nivel del mar por el derretimiento de los casquetes polares causando así que las zonas costeras bajas se sumerjan gradualmente. Por otra parte se ha reportado que si no se toman medidas para combatir el calentamiento global, al final de este siglo la temperatura podría incrementar entre 1.8 y 4.0 °C, lo cual podría agravar los problemas mencionados anteriormente e incluso afectar directamente la biodiversidad a diferentes niveles [8]- [9].

Por lo tanto, por una parte se busca la reducción de la concentración del CO₂ en la atmósfera y por la otra se han buscado nuevas opciones para la obtención de combustibles alternativos a los combustibles fósiles.

Actualmente se estudian algunos métodos para la captura de CO₂ como el almacenamiento geológico del gas para formar carbonatos estables, la absorción en varios materiales funcionalizados y la forestación a gran escala. No obstante, otra alternativa es la conversión del CO₂ a otros compuestos químicos de valor agregado, que es en lo que se enfocará este trabajo de tesis.

1.3 Métodos estudiados para la conversión del CO₂

Ante la posibilidad de transformar el CO₂ en combustibles u otros productos químicos aprovechables, se han buscado algunas alternativas como: la producción de biomasa, así como algunos métodos de transformación termoquímicos y electroquímicos [10].

Comparada con los métodos químicos y electroquímicos, la mitigación del CO₂ mediante micro algas es un proceso más sostenible y amigable con el medio ambiente. La biomasa producida por las microalgas se puede utilizar para generar bioenergía (bioetanol, biodiesel), sin embargo es necesario mejorar la eficiencia fotosintética de los reactores y reducir los costos de su diseño y operación para que sea una tecnología rentable [11].

Otra opción que ha sido estudiada, es la hidrogenación del CO₂ hacia compuestos oxigenados o hidrocarburos (reacción conocida como de Fischer–Tropsch), no obstante, el problema asociado a esta tecnología es la necesidad de H₂ barato y limpio. En cuanto a métodos termoquímicos, se ha buscado la obtención de gas de síntesis (una mezcla de H₂ y CO) haciendo reaccionar el CO₂ con metano (CH₄) a altas temperaturas de entre 800-1000° C y a diferentes presiones (De 8 a 10 bar) utilizando catalizadores. La desventaja de este proceso es precisamente la necesidad de altas temperaturas, las cuales se logran mediante la combustión de gas natural emitiendo

pequeñas cantidades de CO₂, además de que tales temperaturas pueden afectar la estabilidad de los catalizadores [12].

Por otra parte, el CO₂ también puede ser convertido mediante electrocatálisis a compuestos oxigenados o hidrocarburos. Este proceso puede llegar a ser rentable, siempre y cuando la electricidad necesaria se obtenga de fuentes sostenibles como las celdas fotovoltaicas o derivada del viento [13].

Sin embargo, hay una tecnología potencial que se ha introducido recientemente en la transformación del CO₂. La tecnología del proceso de fotocátalisis. La conversión fotocatalítica de CO₂ en medio acuoso a hidrocarburos utilizando alguna fuente de luz como la energía solar o la luz UV permite reducir el CO₂ atmosférico a la vez que permite la síntesis de combustibles alternos, los cuales son una energía renovable de alta densidad, fácilmente transportable, y compatible con las infraestructuras actuales.

1.4 Producción de formaldehído a partir de CO₂ mediante fotocátalisis

Entre los métodos mencionados anteriormente la fotocátalisis es uno de los más prometedores. En términos simples la fotocátalisis es la aceleración de una fotorreacción por medio de la presencia de un catalizador. En este proceso se utiliza un material semiconductor como catalizador para promover la reacción en presencia de radiación luminosa [14].

El estudio de la fotocatalisis ha sido foco de considerable atención en años recientes en áreas de investigación relacionadas al área ambiental y de producción de energía alterna. En efecto, a partir de la investigación realizada por Fujishima y Honda en 1972, en la cual descubrieron la descomposición fotoelectrocatalítica del agua, esto al iluminar un electrodo de dióxido de titanio (TiO_2) con luz UV en una celda foto electroquímica, se empezaron a estudiar las propiedades de ciertos materiales semiconductores para diversas aplicaciones como la producción de hidrógeno, así como para remover contaminantes y bacterias en agua, aire y superficies [15].

Entre los materiales más estudiados para su aplicación en fotocatalisis se encuentran principalmente los óxidos como TiO_2 , ZnO , Fe_2O_3 , WO_3 , algunos sulfuros como ZnS y CdS , tantalatos (NaTaO_3 , $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$), entre otros [16], [17], [18], [19].

Más recientemente se ha aplicado el proceso fotocatalítico para la reducción de CO_2 en medio acuoso o gaseoso, la cual permite su conversión a productos de valor agregado como monóxido de carbono (CO), metano (CH_4) y formaldehído (HCHO), entre otros [20], [21], [22].

En la Figura 2 se muestra el mecanismo de la fotocatalisis en la reducción de CO_2 , en donde el semiconductor absorbe fotones provenientes de una fuente de luz, que tienen una energía mayor que la energía de su banda prohibida (E_g). Los electrones (e^-) foto excitados provenientes de la banda de valencia pasan a la banda de conducción

generando un hueco (h^+). El par hueco-electrón viaja hacia la superficie del semiconductor dando lugar a un conjunto de reacciones de oxidación-reducción [23].

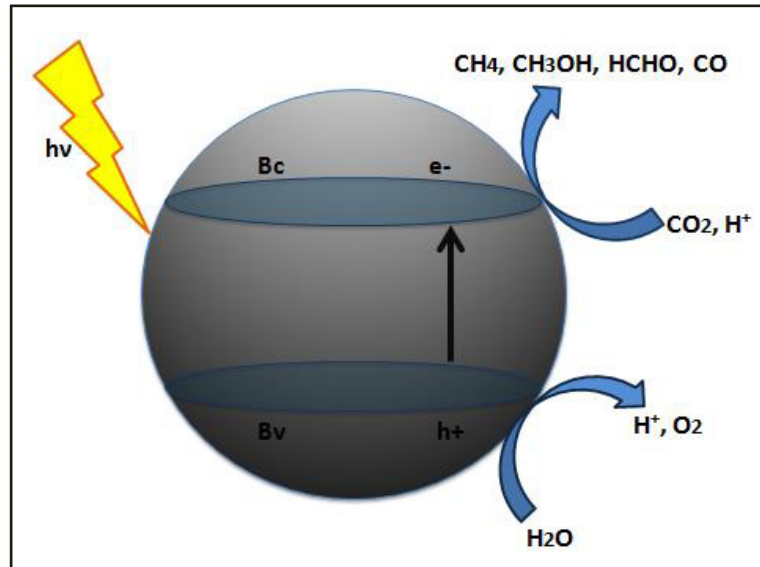


Figura 2. Mecanismo del proceso de fotocatalisis en la reducción de CO₂ [23].

Específicamente en el proceso de reducción de CO₂, los electrones foto excitados reducen al CO₂ en presencia de un agente reductor como H₂, CH₄ o H₂O en la superficie del fotocatalizador y llevan a la formación de los compuestos mencionados anteriormente.

1.5 Materiales semiconductores utilizados en fotocatalisis para reducción de CO₂

Uno de los primeros trabajos en este campo fue el de *Inoue et al.*, en 1979, quienes demostraron que la reducción fotocatalítica del dióxido de carbono era posible. Estudiaron el uso de diversos polvos semiconductores como TiO₂, ZnO, CdS, GaP, SiC y WO₃ suspendidos en una disolución acuosa saturada en CO₂ e iluminada con una

lámpara de Xenón. Se observó la formación de pequeñas cantidades de ácido fórmico, formaldehído, metanol y metano [24].

A la fecha se han estudiado diversos fotocatalizadores para la foto reducción de CO_2 , los cuales cumplen con la característica de que su banda de conducción debe tener un potencial lo suficientemente negativo para reducir al CO_2 y su banda de valencia debe ser más positiva que el potencial necesario para oxidar al agua (0.82 V), tal como se muestra en la Figura 3 [25]. Entre los que podríamos mencionar: CdSe, BiVO_4 , C_3N_4 , Cu_2O , ZrO_2 , TiO_2 , MgO , ZnS y ZnO entre otros. Entre estos materiales el TiO_2 ha sido el más utilizado y estudiado debido a su buena actividad fotocatalítica [26], [27].

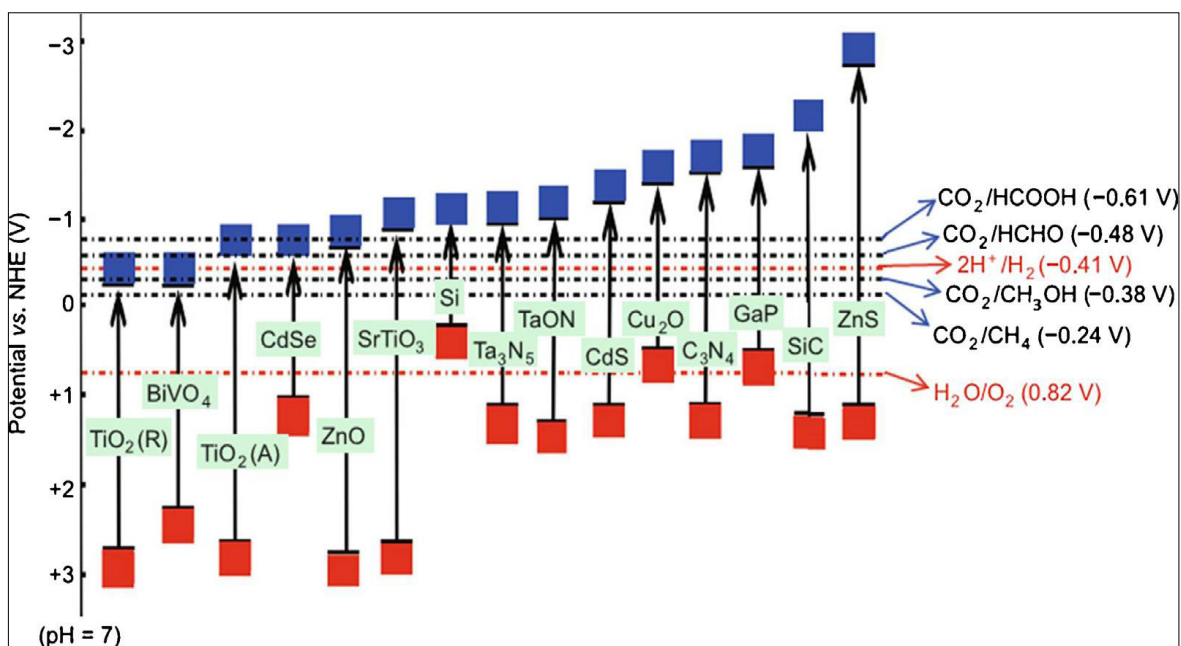


Figura 3. Potenciales de banda de conducción y de valencia de diversos materiales semiconductores a pH 7 [25].

En la TABLA 2 se muestran los potenciales redox necesarios, tanto para la oxidación del agua, como para la formación de los principales productos en la reacción de reducción del CO₂, así como el número de electrones que participan [28].

TABLA 2. POTENCIALES REDOX PARA LA REDUCCIÓN DE CO₂ [28].

Productos	Reacción	E° (V)
–	$\text{HO} + 2h^+ \rightarrow 1/2\text{O}_2 + 2\text{H}^+$	+0.82
–	$\text{CO}_2 + e^- \rightarrow \text{CO}_2^{\bullet-}$	-1.9
Ác. Fórmico (HCO ₂ H)	$\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{HCO}_2\text{H}$	-0.61
Monóxido de carbono (CO)	$\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	-0.53
Formaldehído (HCHO)	$\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 4e^- \rightarrow \text{HCHO} + \text{H}_2\text{O}$	-0.48
Metanol (CH ₃ OH)	$\text{CO}_2 + 6\text{H}^+ + 6e^- \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	-0.38
Metano (CH ₄)	$\text{CO}_2 + 8\text{H}^+ + 8e^- \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	-0.24
–	$2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{H}_2$	-0.41

Los valores de E° están reportados a pH 7.

Como se mencionó anteriormente, el TiO₂ ha sido el más utilizado y estudiado debido a su buena actividad fotocatalítica. Por otra parte, se ha propuesto al ZnO como una alternativa debido a que también ha presentado buena actividad fotocatalítica, además de su bajo costo y nula toxicidad [29], sin embargo existen pocos estudios para su aplicación en la reducción de CO₂.

1.6 Óxido de zinc y su uso como fotocatalizador

El óxido de zinc ha sido ampliamente utilizado como fotocatalizador en la degradación de diferentes contaminantes orgánicos e inorgánicos, y más recientemente se ha estudiado para la reducción del CO_2 , principalmente en disoluciones acuosas y fase gaseosa en forma de polvos o nanopartículas.

El ZnO es un semiconductor tipo n y pertenece al grupo II-VI [30]. Puede presentar tres tipos de estructura cristalina: tipo wurtzita hexagonal, blenda de zinc, o de sal de roca, sin embargo a temperatura y presión ambiente el ZnO cristaliza en la estructura wurtzita hexagonal [31], en donde el ion de zinc está rodeado por cuatro iones de oxígeno en coordinación tetraédrica y viceversa [32]. En la figura 4 se muestran la diferentes estructuras cristalinas que presenta el ZnO [33].

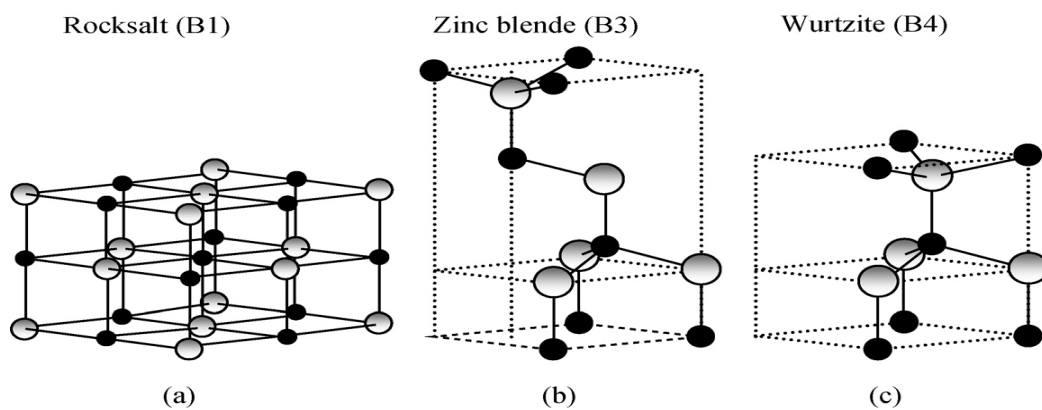


Figura 4. Representación esquemática de las estructuras cristalinas del ZnO. a) Sal de roca, b) Blenda de zinc, c) Wurtzita [33].

Como se mencionó anteriormente el ZnO se ha estudiado ampliamente en la degradación de compuestos orgánicos, principalmente en colorantes y se han obtenido excelentes resultados, por mencionar algunos, en 2016 *Tripathy et al.* sintetizaron ZnO mesoporoso por un método de química húmeda y lo probaron para la degradación del colorante Rodamina B utilizando luz UV y logrando una degradación del 98 % del colorante en un tiempo de 50 minutos [34]. Asimismo, en 2015, *Yang et al.* sintetizaron nanoesferas de ZnO y las probaron en la degradación del colorante azul de metileno bajo luz UV, obteniendo una degradación del colorante del 99.1 % en un lapso de 70 minutos [35].

Por otra parte, también se ha estudiado el ZnO para la producción de hidrógeno mediante la separación de la molécula de agua, sin embargo, no se han obtenido tan buenos resultados en comparación con el TiO₂, por lo que se han optado por diferentes estrategias para mejorar su actividad, como el dopaje y la síntesis de compositos.

Huo et al. en 2014, co-doparon ZnO con itrio y aluminio mediante el método de sol-gel y lo probaron para la producción de hidrógeno utilizando luz UV, el mejor resultado se obtuvo con los porcentajes de dopaje de 3 y 5% de aluminio e itrio respectivamente, logrando una producción de 5710 $\mu\text{mol h}^{-1} \text{g}^{-1}$ [36].

Igualmente, en el año 2014, *Hong et al.* sintetizaron un composito de ZnS-ZnO mediante tratamientos térmicos y lo probaron para la producción de hidrógeno utilizando un simulador solar como fuente de excitación del material, la producción

obtenida fue de $494.8 \mu\text{mol h}^{-1} \text{g}^{-1}$, presentando una mejor producción de hidrógeno que cuando se utilizó ZnO [37].

Debido a los buenos resultados obtenidos al utilizar ZnO como fotocatalizador en la degradación de contaminantes orgánicos, así como en la producción de hidrógeno, se le ha considerado como una alternativa al TiO_2 , además de que ambos materiales presentan una banda gap similar. Como se ha mencionado anteriormente, el TiO_2 es también el fotocatalizador más estudiado hasta el momento para la reducción fotocatalítica de CO_2 , sin embargo hay pocas referencias en donde se utilice el ZnO para la reducción de CO_2 a compuestos oxigenados bajo irradiación UV en la presencia de un reductor como el H_2O .

1.7 ZnO en la reducción fotocatalítica del CO_2

A continuación se mencionan algunos trabajos relevantes en donde se ha estudiado el ZnO en forma de polvo para la reducción fotocatalítica de CO_2 .

En el año 2004, *Yahaya et al.* estudiaron la actividad del ZnO comercial para la reducción de CO_2 , utilizando 0.3 g del fotocatalizador suspendido en 70 mL de agua desionizada y utilizando como fuente de luz un láser pulsado de 355 nm. Al término de los 90 minutos de reacción obtuvieron como principal producto metanol, así como en menor cantidad metano, monóxido de carbono y ácido acético [38].

Más recientemente en 2013, Mahmodi et al. investigaron la actividad fotocatalítica del ZnO en la reducción de CO₂, llevando a cabo la reacción en fase gaseosa y utilizando gas metano como agente reductor en lugar de agua. Para ello se depositó una cantidad de 1.1 g de ZnO sobre una malla de acero inoxidable y se colocó dentro de un reactor con volumen de 1 L, la fuente de luz utilizada fue una lámpara UV de 250 W. Obtuvieron una eficiencia de conversión del CO₂ de 11.9% y los productos obtenidos después de 5 horas de reacción fueron derivados fórmicos y acetatos [39].

Por otra parte, también en 2013, Núñez et al. sintetizaron ZnO mediante el método de hidrotermal y lo impregnaron con diferentes porcentajes de Cu (0.5, 1.5 y 3.0 %). Los materiales fueron probados para la reducción de CO₂ en fase gaseosa y utilizando agua como agente reductor. Se utilizó una cantidad de 0.01 g de los materiales los cuales se depositaron sobre un filtro de microfibra de vidrio y se colocaron dentro del reactor de un volumen de 22 mL Como fuente de luz utilizaron una lámpara fluorescente de 8 W y el tiempo de reacción fue de 12 horas. El producto obtenido cuando se utilizó el ZnO fue básicamente CO con una concentración de 0.73 $\mu\text{mol g-cat}^{-1} \text{ h}^{-1}$. En contraste, para los materiales impregnados con cobre se observó una mejora en la actividad fotocatalítica, produciendo además de CO, CH₃OH y CH₄. La mayor producción de metanol fue de 0.27 $\mu\text{mol g-cat}^{-1} \text{ h}^{-1}$ y se logró con el ZnO/3% Cu, mientras que la mayor producción de CO y CH₄ fue de 0.9 y 0.04 $\mu\text{mol g-cat}^{-1} \text{ h}^{-1}$ respectivamente y se obtuvo con el ZnO/1.5% Cu [40].

Finalmente, en 2013, Collado et al.; prepararon ZnO por el método de hidrotermal y lo impregnaron con Ag en porcentajes de 1.5-3.0%. Los materiales fueron probados para la reducción de CO₂, utilizando 0.03 g de material en un volumen de 22 mL, esto en fase gaseosa. Como fuente de luz utilizaron una lámpara fluorescente de 8 W y el tiempo de reacción fue de 15 horas. Cuando se probó el ZnO, solamente se observó la formación de H₂ y pequeñas cantidades de CO. Sin embargo, en los materiales dopados con Ag, adicionalmente al H₂ y CO, se observó la producción de pequeñas cantidades de CH₄ [41].

1.8 Justificación

Aunque se ha demostrado que la conversión fotocatalítica de CO₂ a otros compuestos químicos de valor agregado es factible, aun hay muchos retos en la investigación como lo son: el mejorar la eficiencia de conversión, reducir los tiempos de reacción, mejorar la estabilidad de los fotocatalizadores, así como el aprovechamiento eficiente de la luz solar. Por lo tanto, el desarrollo de sistemas fotocatalíticos eficientes para la foto reducción de CO₂ es un área de la investigación que se debe seguir desarrollando.

Por otra parte, el ZnO es un semiconductor con una banda gap similar a la del TiO₂ (3.2 eV), y se ha reportado que es capaz de reducir el CO₂ a compuestos oxigenados bajo irradiación UV en la presencia de un reductor como el H₂O. Sin embargo, en la

búsqueda bibliográfica se han encontrado pocas referencias en donde se utilice ZnO o bien este material dopado con metales en la fotorreducción de CO₂.

Por lo que es importante estudiar materiales base ZnO dopados con diferentes metales como lo son los elementos de transición, metales preciosos, y tierras raras que permitan incrementar los rendimientos, así como mejorar la selectividad de los productos formados.

1.9 Hipótesis

Al dopar al ZnO con un metal de transición Cobre (Cu), un metal precioso plata (Ag) y una tierra rara como el lantano (La) se incrementará la actividad y selectividad de los productos formados, debido a la disminución de la recombinación del par hueco-electrón, permitiendo así una mayor eficiencia en la reacción de reducción del CO₂.

1.10 Objetivos

1.10.1 Objetivo general

Sintetizar ZnO, así como ZnO dopado con Ag, La y Cu mediante la técnica de solución Nital y evaluar su desempeño en la reducción fotocatalítica del CO₂.

1.10.2 Objetivos específicos

- Sintetizar ZnO mediante la técnica de solución Nital.
- Sintetizar ZnO dopado con Ag, Cu y La a diferentes porcentajes (0.5, 2 y 5%) mediante el método de solución Nital.
- Analizar las características estructurales, morfológicas y ópticas de los materiales sintetizados.
- Analizar mediante pruebas electroquímicas la posición de las bandas de los materiales sintetizados.

- Evaluar los materiales sintetizados en la foto reducción de CO₂, utilizando una lámpara UV de 254 nm.
- Determinar las condiciones óptimas de reacción para los materiales que presenten mayor actividad fotocatalítica, variando parámetros como la concentración del fotocatalizador, la presión, el pH y la temperatura.
- Analizar los productos de la reacción de fotorreducción de CO₂ mediante espectroscopía UV-vis y Cromatografía.

CAPITULO 2

EXPERIMENTAL

En este capítulo se describe primeramente el método de síntesis empleado para la obtención de óxido de zinc (ZnO), así como ZnO dopado con plata (Ag), lantano (La) y cobre (Cu), posteriormente se mencionan las técnicas de caracterización utilizadas para el estudio de los materiales, finalmente se explica el método que se siguió para la reacción fotocatalítica de reducción del dióxido de carbono (CO₂) y la evaluación de los productos de la reacción.

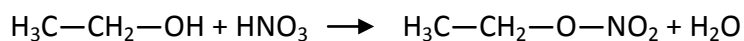
Los materiales se sintetizaron mediante el método de solución Nital, los cuales fueron caracterizados para conocer sus propiedades físico-químicas mediante diversas técnicas. Se determinó su estructura cristalina mediante difracción de rayos X (DRX), se observó su morfología mediante microscopía electrónica de barrido (MEB), se estudiaron sus propiedades ópticas mediante espectroscopía UV-Vis y fotoluminiscencia. Por otra parte, para la determinación de la posición de las bandas de los materiales se utilizó la técnica de espectroscopía de impedancia electroquímica. Por otra parte se evaluaron sus actividades fotocatalíticas en la reacción de reducción

de CO₂ en medio acuoso utilizando radiación ultravioleta de 254 nm. Finalmente los productos obtenidos de la reducción de CO₂ se caracterizaron mediante espectroscopía de UV-Vis y cromatografía de líquidos de alta resolución (CLAR).

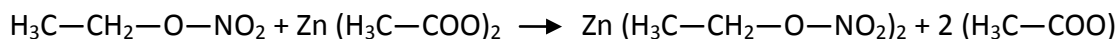
2.1. Síntesis de ZnO, así como ZnO dopado con plata (Ag), lantano (La) y cobre (Cu) mediante el método de solución Nital

De acuerdo a los cálculos estequiométricos de los precursores utilizados para sintetizar los compuestos de ZnO, así como ZnO dopado con Ag, La y Cu, las cantidades de reactivos utilizadas fueron calculadas para obtener 1g de material. En la obtención de los polvos de ZnO se utilizó como precursor el acetato de zinc di hidratado (Zn(CH₃COO)₂·2H₂O) y para la síntesis del ZnO dopado con plata, lantano y cobre se utilizaron los siguientes precursores metal-orgánicos como agentes dopantes: nitrato de plata (AgNO₃), acetato de lantano de base anhidra (La(CH₃COO)₃·xH₂O) y nitrato de cobre hemipentahidratado (Cu(NO₃)₂·2.5 H₂O) respectivamente.

Primeramente para la síntesis del ZnO, en un matraz bola de tres bocas adaptado a un condensador se colocaron 30 mL de etanol y se añadió 2.697 g del precursor acetato de zinc, el cual se disolvió a 70 °C. Una vez el precursor disuelto se añadió 1 ml de HNO₃. En este punto ocurre una reacción de condensación entre el HNO₃ y el etanol produciendo nitrato de etilo, de acuerdo a la siguiente ecuación:



Asimismo, se asume que se forma un intermediario de zinc al reaccionar el acetato de zinc con el nitrato de etilo, como se indica en la siguiente ecuación:



Finalmente la reacción fue llevada a 180 °C, en donde la parte orgánica del intermediario de zinc se descompuso mediante la reacción de combustión para formar ZnO.

Para el ZnO dopado con plata, lantano y cobre se trabajó con diferentes porcentajes del metal dopado en relación al peso final del material, se trabajó con porcentajes de 0.5, 2.0 y 5.0%. Para la síntesis de estos materiales en un matraz bola de tres bocas adaptado a un condensador se colocaron 30 mL de etanol y se añadió 2.697 g del precursor acetato de zinc, posteriormente se realizó la mezcla con iones dopantes, adicionando el precursor metal-orgánico dependiendo del metal que se buscó dopar y del % de dopaje requerido, esto manteniendo una agitación vigorosa con el fin de incorporar totalmente los precursores y obtener una mezcla homogénea. En la TABLA 3 se muestran los pesos de los precursores metal-orgánicos que se tomaron en cuenta para la síntesis de los materiales (Para todos los materiales el peso necesario del precursor acetato de zinc fue de 2.697 g).

Finalmente la reacción fue llevada a 180 °C, en donde la parte orgánica de los precursores fue eliminada debido a la reacción de combustión permitiendo la obtención del ZnO dopado con los diferentes metales.

TABLA 3. PESOS DE LOS PRECURSORES METAL-ORGÁNICOS USADOS EN LA SÍNTESIS DE LOS MATERIALES.

Material Sintetizado	Precursor (g) AgNO ₃	Material Sintetizado	Precursor (g) Cu (NO ₃) ₂ · 2.5 H ₂ O	Material Sintetizado	Precursor (g) La (CH ₃ COO) ₃ · xH ₂ O
ZnO-0.5% Ag	0.008	ZnO-0.5% Cu	0.018	ZnO-0.5% La	0.011
ZnO-2% Ag	0.032	ZnO-2% Cu	0.073	ZnO-2% La	0.046
ZnO-5% Ag	0.079	ZnO-5% Cu	0.183	ZnO-5% La	0.114

2.2 Caracterización

2.2.1 Difracción de rayos X

Esta técnica nos permitió identificar las fases cristalinas presentes en el material sintetizado, así como determinar el tamaño de cristalito. Los iones que forman las estructuras cristalinas se distribuyen regularmente en el espacio a distancias que son del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de los rayos X. Por lo tanto, un cristal actúa como una red de difracción cuando un haz de rayos X incide sobre él. La distancia entre planos cristalinos es un parámetro característico para cada material, lo

que permite identificarlo a partir de su patrón de difracción. Según la Ley de Bragg, cuando un haz de rayos X incidente con un ángulo θ impacta en una superficie sólida, produce un rayo difractado si se cumple:

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad \text{Ecuación 1}$$

Donde d es la distancia interplanar, θ el ángulo de radiación incidente y reflejado, n es el número entero que representa el orden de la difracción y λ es la longitud de onda de la radiación utilizada.

En este trabajo se determinaron las fases cristalinas de los materiales sintetizados utilizando un difractómetro Bruker D8 Advance, con un detector Vantec de alta velocidad y utilizando la radiación $K\alpha$ de un filamento de cobre con longitud de onda de 1.5418 Å.

Para el análisis, las muestras se colocaron sobre un porta muestras de acrílico y se analizaron con incrementos de 0.05° y una velocidad de 0.05 s/paso en un intervalo 2θ de 10 a 90° . Para la identificación de las fases se compararon los difractogramas obtenidos con los estándares de difracción de la base de datos *Powder Diffraction File*.

2.2.2 Microscopía electrónica de barrido/EDS

La microscopía electrónica de barrido (MEB) es una técnica que permite el estudio superficial de un material, donde se logra apreciar con detalle la morfología y el tamaño de las partículas que componen la muestra. Adicionalmente, con el microanálisis de rayos X se pueden determinar los elementos químicos constituyentes de la muestra y cuantificarlos.

Para el análisis de una muestra, ésta debe ser conductora o recubierta con un material conductor, la muestra a vacío es bombardeada con un haz de electrones de alta energía, en donde pueden ocurrir varios sucesos: la emisión de electrones secundarios de baja energía, así como de electrones retrodispersados de mayor energía o la emisión de fotones de rayos X. El microscopio electrónico de barrido construye imágenes con gran rango de ampliación y profundidad de campo a partir de los electrones detectados. Por otra parte, la emisión de fotones de rayos X, que son característicos para cada uno de los elementos que los emitió, permite identificar la composición elemental de la muestra mediante un detector de energía dispersiva de rayos X (EDS).

Para el estudio de los materiales se utilizó un equipo de bajo vacío marca JEOL modelo JSM-6490LV equipado con EDS, las muestras se prepararon adhiriéndolas sobre cinta de carbón conductora y colocándolas en un porta muestras de acero inoxidable, para después ser recubiertas con oro-paladio, para ello se utilizó una recubridora Denton Vacuum Desk IV.

2.2.3 Análisis del área superficial por BET

El área superficial específica de los materiales fue determinada por la técnica BET (Brunauer, Emmett y Teller). En esta técnica se usa el principio físico de la adsorción de un gas inerte, generalmente nitrógeno, sobre un sólido. Se determina la cantidad de nitrógeno adsorbido en equilibrio al punto de ebullición del gas (77 grados Kelvin) y a presiones menores a 1 atmósfera. Una vez conocida la cantidad de gas adsorbido en una monocapa sobre el material, ésta se relaciona con su área superficial, la cuál es expresada en m^2/g .

El análisis BET se llevó a cabo en el equipo para análisis de área superficial y distribución de tamaño de poro NOVA 2000e, previamente las muestras fueron desgasificadas a 300°C por un tiempo de 2 horas para que la superficie de los materiales analizados estuviera seca y libre de contaminantes.

2.2.4 Espectroscopía de UV-Vis para determinación de ancho de banda prohibida (E_g)

Mediante la técnica de espectroscopía UV-Vis por reflectancia difusa es posible determinar el ancho de banda prohibida de los materiales semiconductores. El equipo mide la capacidad de los materiales para reflejar la radiación en el rango del UV-Vis (800-200 nm) y realiza un ajuste del porcentaje de energía reflejada mediante la función de Kubelka-Munk lo que permite una determinación más exacta de la energía de banda prohibida.

Las muestras se analizaron en un espectrofotómetro Cary 5000 UV - Vis - NIR equipado con una esfera de integración para reflectancia difusa en el rango de longitudes de onda de 200 a 800 nm. La muestra en polvo se colocó en un portamuestras de cuarzo y se utilizó como patrón estándar sulfato de bario (BaSO₄).

En la gráfica resultante después de aplicada la función de Kubelka-Munk se traza una línea recta en la parte más pronunciada de la curva de absorción hasta intersectar con el eje de las abscisas que corresponde a la longitud de onda de mayor absorbancia (λ) para el material en estudio.

Finalmente, con el valor de la longitud de onda de mayor absorbancia se calculó la energía de banda prohibida empleando la ecuación de la energía:

$$E_g \text{ (eV)} = hc / \lambda = 1240 / \lambda$$

Donde:

E_g es la energía de banda prohibida, h es la constante de Planck, c es la velocidad de la luz (m/s) y λ es la longitud de onda expresada en nm.

2.2.5 Fotoluminiscencia

En un proceso de fotoluminiscencia los electrones en un material semiconductor son excitados mediante la absorción de fotones de una energía mayor a la energía de banda prohibida, cuando los electrones regresan a su estado basal emiten energía en forma de luz. Mediante el uso de esta técnica es posible obtener información acerca de la velocidad con que se recombina el par hueco-electrón en los materiales semiconductores. El análisis se realizó en un espectrofotómetro de fluorescencia modelo Cary Eclipse mediante el cual se obtuvieron los espectros de emisión en un rango de 450-550 nm con una longitud de excitación de 370 nm.

2.2.6 Determinación de posición de bandas mediante espectroscopía de impedancia electroquímica

A través de esa técnica fue posible determinar la posición de las bandas de los materiales estudiados. La muestra en un medio conductor (electrolito) es sometida a diferentes potenciales haciendo un barrido en un rango de frecuencias entre el electrodo de trabajo (muestra) y el contraelectrodo registrando el cambio en la corriente generada. Mediante los gráficos obtenidos de Mott- Schottky es posible conocer el valor de la banda de conducción del material en estudio.

El análisis se llevó a cabo en una celda convencional de cuarzo (Ver figura 5) que está integrada con tres electrodos: un electrodo de plata/cloruro de plata (Ag/AgCl) como referencia, un electrodo de platino (Pt) como contraelectrodo y un electrodo de trabajo

que en este caso fueron los materiales en estudio depositados en forma de película sobre vidrio conductor ITO (indio-óxido de estaño), los cuales se analizaron por separado. (Ver sección 2.3. Preparación de películas por la técnica de Screen Printing). Las pruebas fueron desarrolladas en una solución de Na_2SO_4 0.5M y pH 7 que se utilizó como electrolito, previamente la solución fue purgada con nitrógeno por 15 minutos. Para el análisis se utilizó un barrido de frecuencias de 0.1 a 100000 Hz y se varió el potencial de -1 a +1 V.



Figura 5. Celda de cuarzo con tres electrodos.

El potencial durante la prueba se controló mediante un equipo Potenciostato/Galvanostato AUTOLAB PGSTAT302 conectado a una computadora que contiene el software NOVA, en el cual se analizaron los resultados experimentales.

Una vez obtenidos los gráficos de Mott- Schottky, se trazó una línea recta sobre los puntos de la gráfica hasta intersectar con el eje de las abscisas, correspondiente, en este caso por tratarse de un semiconductor tipo n al valor de la banda de conducción (en eV). Conociendo el valor de la banda de conducción de los materiales, así como su

ancho de banda prohibida (el cuál se determinó mediante espectroscopía UV-vis) se determinó el valor en el que se encuentra la banda de valencia y se realizó el diagrama de la posición de bandas para cada material.

2.3 Preparación de películas por la técnica de Screen Printing

Esta técnica ha sido ampliamente utilizada para la preparación de películas delgadas sobre diferentes sustratos. Consiste en depositar el material en forma de pasta sobre un sustrato haciendo pasar la pasta a través de las aberturas de una malla, generalmente de nylon ó poliéster, permitiendo que el material se deposite en forma de película delgada con cierto espesor sobre el sustrato.

Primeramente se realizó la preparación de la pasta de los materiales en estudio de la siguiente manera:

En un mortero de ágata se colocó 1 g del material y se adicionó 0.16 mL de ácido acético, los cuales se homogeneizaron durante 5 minutos por molienda. Se añadió 0.8 mL de agua destilada y se molió por 5 minutos más. Posteriormente se añadió 4.9 mL de etanol poco a poco y se continuó con el proceso de molienda durante 20 minutos con el fin de homogeneizar completamente la muestra. La mezcla obtenida se pasó a un vaso de precipitados y con la ayuda de 16.6 mL de etanol se arrastró el material que quedó adherido en el mortero y se colocó en baño de ultrasonido por 30 minutos. Terminado ese tiempo se añadió en el mismo vaso de precipitados 3.3 g de terpinol y

se colocó nuevamente en el baño de ultrasonido durante 20 minutos. Una vez transcurrido ese tiempo se añadió 0.5 g de etil celulosa (disuelta previamente en 5 mL de etanol) a la mezcla y se dejó 20 minutos más en el baño de ultrasonido. Finalmente la mezcla resultante se colocó en una plancha de calentamiento y se dejó evaporar el solvente a una temperatura de 80° C hasta obtener una consistencia de pasta. Después del proceso de evaporación, la pasta se transfirió a un mortero de ágata y se realizó un proceso de molienda final para obtener la consistencia deseada.

Para las películas se utilizó como sustrato el vidrio ITO, el cual se cortó en rectángulos de 2.5 cm de largo x 1.0 cm de ancho. Los sustratos se limpiaron en un equipo de ultrasonido, con acetona y alcohol isopropílico, durante 10 minutos en cada solvente y se enjuagaron con agua destilada durante 10 minutos más en ultrasonido.

Para el depósito de las películas por el método de Screen Printing, primeramente se determinó cual era el lado conductor del sustrato mediante el uso de un voltímetro, se cubrió con cinta el sustrato dejando expuesta un área de 1 cm², posteriormente el sustrato se colocó bajo la pantalla de nylon y se procedió a realizar el depósito de la siguiente manera:

Se tomó un poco de pasta con una espátula y se colocó sobre una cuchilla de goma, el material se colocó sobre la pantalla de nylon haciendo un barrido a presión con la cuchilla sobre el área en que se encontraba el sustrato (tal como se muestra en la Figura 6), por efecto de la presión la pasta pasó las aberturas de la malla y se depositó sobre el sustrato en forma de película.

Finalmente las películas obtenidas de cada material se colocaron en una mufla a 400 °C durante dos horas con el fin de evaporar los restos del solvente.



Figura 6. Depósito de películas por el método de Screen Printing.

2.4 Prueba fotocatalítica para la reducción de CO₂

Para que la reacción fotocatalítica de reducción de CO₂ pueda ocurrir es necesario contar con un sistema de reacción (reactor) conteniendo el material semiconductor dispersado en un medio reductante como el H₂O, el CO₂ saturando el sistema, además de una fuente de luz de una energía capaz de activar al material semiconductor.

Las pruebas fotocatalíticas para la reducción del CO₂ se llevaron a cabo en un reactor de vidrio tipo Batch en donde se suspendieron 0.2 g del fotocatalizador en un volumen de 200 mL de agua desionizada que se mantuvieron en agitación constante de 900 rpm durante toda la reacción. Previo a iniciar la reacción se burbujeó el gas CO₂ en la suspensión por 5 minutos, y se mantuvo en agitación durante 15 minutos. Con el fin

de saturar el sistema, se revisó que el reactor no presentara fugas y se repitieron 2 veces más el burbujeo y la agitación durante 5 y 15 minutos respectivamente.

Posteriormente se inició la reacción al encender una lámpara UV tipo pluma de longitud de onda de 254 nm que se colocó en una celda de cuarzo al interior del reactor. La reacción se llevó a cabo durante un periodo de 6 horas en un cuarto oscuro con el fin de evitar la exposición a fuentes de luz ajenas a la lámpara UV utilizada (Ver figura 7).

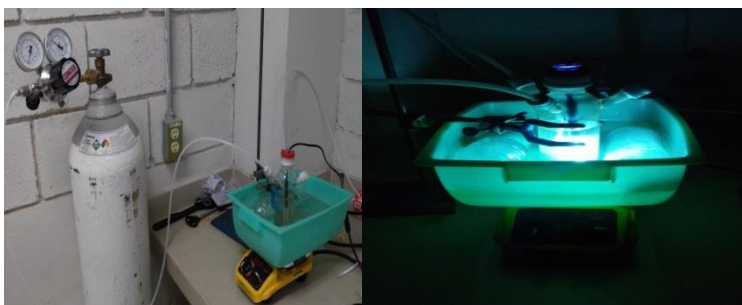


Figura 7. Sistema fotocatalítico para la reducción de CO₂.

La reducción fotocatalítica de CO₂ se realizó bajo diferentes condiciones experimentales de presión, pH y temperatura con el objetivo de comprobar bajo qué condiciones era más eficiente la reacción.

Se trabajó con presiones variables las cuales fueron controladas mediante una válvula de seguridad y monitorizadas por un manómetro. Asimismo, se trabajó con diferentes temperaturas. Para el control de las temperaturas menores, el reactor se mantuvo en un baño de agua con hielo, en el caso de la reacción a temperatura ambiente se mantuvo a la temperatura del laboratorio durante el tiempo de reacción y

para las temperaturas mayores, éstas se controlaron colocando el reactor a baño maría sobre una plancha de calentamiento previamente estabilizada a la temperatura deseada.

Finalmente, se probó con diferentes valores de pH de reacción. Se trabajó con pH ácido de 3 y 5, pH neutro (7) y pH alcalino de 9 y 11. Para la reacción a pH 7 no se añadió ningún modificador del pH, para las reacciones a pH de 3 y 5 se añadió ácido clorhídrico (HCl) al 10 % a la suspensión de reacción (fotocatalizador en agua) hasta alcanzar el pH deseado, el cual se verificó mediante el uso de tirillas indicadoras de pH. Para el caso de las reacciones a pH 9 y 11 se añadió hidróxido de amonio (NH_4OH) al 25 % a la suspensión de reacción hasta alcanzar el pH buscado y se verificó utilizando las tirillas indicadoras de pH.

Una vez finalizada la reacción, el material semiconductor fue separado de la solución mediante centrifugado por 40 min y la solución fue analizada por espectroscopía de UV-vis en el rango de 175 a 500 nm y por cromatografía de líquidos de alta resolución (CLAR).

Se realizaron también dos pruebas de control, una de ellas consistió en una prueba de fotólisis en donde la reacción se llevó a cabo bajo la iluminación de la lámpara UV de 254 nm sobre el reactor conteniendo agua y el CO_2 saturando el sistema, esto en ausencia del fotocatalizador. La segunda prueba de control consistió en correr la reacción con el reactor conteniendo el fotocatalizador suspendido en agua, y el CO_2 saturando el sistema, esto en ausencia de luz. Una vez finalizadas las reacciones se

separó el fotocatalizador por centrifugación y se analizó la solución mediante espectroscopía de UV-Vis.

2.5 Determinación de formaldehído mediante cromatografía de líquidos de alta resolución (CLAR)

En el análisis por CLAR la muestra a analizar pasa por una columna cromatográfica a través de la fase estacionaria (generalmente es un cilindro con pequeñas partículas que presentan ciertas características químicas en su superficie) mediante el bombeo de líquido (fase móvil) a alta presión a través de la columna. La muestra a analizar es introducida en pequeñas cantidades y sus componentes se retrasan diferencialmente dependiendo de las interacciones químicas o físicas con la fase estacionaria a medida que adelantan por la columna. El grado de retención de los componentes de la muestra depende de la naturaleza del compuesto, de la composición de la fase estacionaria y de la fase móvil. El tiempo que tarda un compuesto a ser eluido de la columna se denomina tiempo de retención y se considera una propiedad característica de un compuesto en una determinada fase móvil y estacionaria, permitiendo la identificación y cuantificación de los componentes de interés.

CAPITULO 3

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En el presente capítulo se muestran los resultados correspondientes a la caracterización fisicoquímica y electroquímica de los materiales sintetizados en este trabajo (ZnO, así como ZnO dopado con plata, lantano y cobre) mediante el método de solución nital bajo las condiciones previamente mencionadas en la sección 2.1 del capítulo de metodología. Asimismo, se presentan los resultados obtenidos en la evaluación de la actividad fotocatalítica de los materiales sintetizados para la reducción de CO₂ en medio acuoso, y finalmente se muestra la caracterización de los productos obtenidos de la reacción de reducción de CO₂.

3.1 Caracterización de los materiales

3.1.1 Difracción de rayos X

En la Figura 8 se muestra el difractograma obtenido a través del análisis por difracción de rayos X del ZnO, así como del ZnO dopado con los diferentes porcentajes

de Ag sintetizados por el método de solución nital. Se puede apreciar que todos los materiales presentaron las reflexiones correspondientes a la estructura hexagonal tipo wurtzita del ZnO, que corresponden a las posiciones angulares 2θ de: 31.7° , 34.4° , 36.2° , 47.5° , 56.5° , 62.8° , 67.9° , 69.0° , 72.5° , 76.9° , 81.3° y 89.5° , las cuales se compararon con la tarjeta JCPDS 01-089-1397 de la base de datos *Powder Diffraction File*. Por otra parte, cuando se tienen porcentajes bajos (0.5 %) de plata (Ag) no se logró detectar ningún pico relacionado con Ag metálica u óxido de plata (Ag_2O) por las limitaciones propias de la técnica de DRX. Sin embargo, con porcentajes mayores (2 y 5%) se observó la presencia de Ag metálica de acuerdo con la tarjeta JCPDS 03-065-8428, lo cual es indicativo de que se obtuvo una mezcla de estas dos fases. Por otro lado, no se calculó la densidad teórica ni experimental de los materiales con y sin Ag metálica para determinar si se incorporó algo de la misma en la estructura.

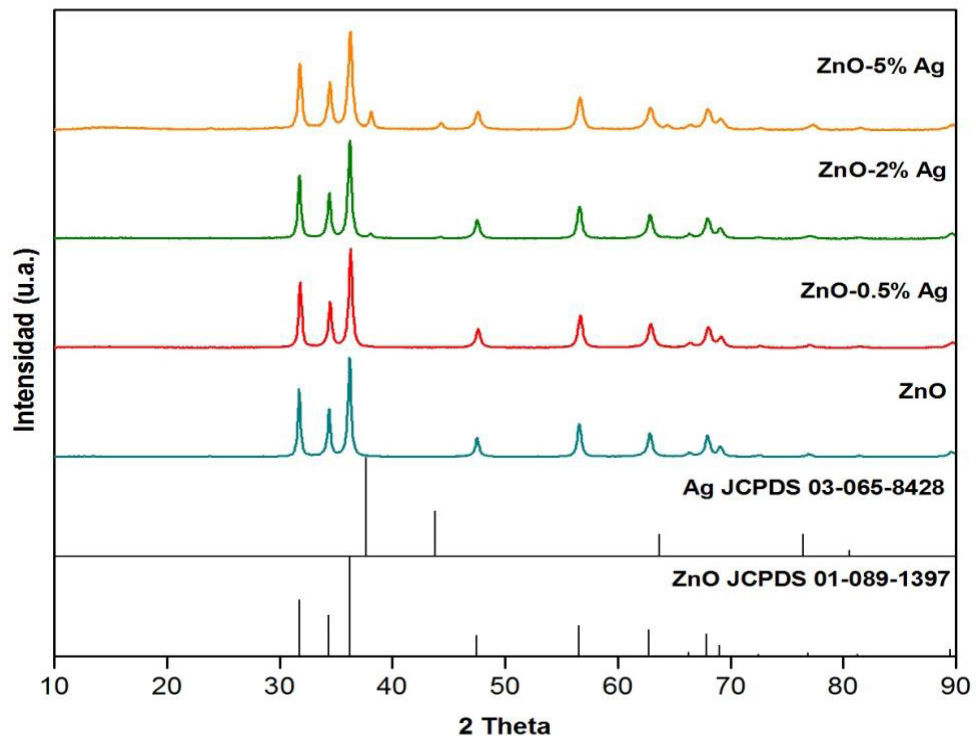


Figura 8. Difractograma de ZnO puro y ZnO dopado con diferentes porcentajes de Ag.

En la Figura 9 se presenta el difractograma del ZnO dopado con Lantano al 0.5, 2 y 5 %. Se puede apreciar que todos los materiales presentaron las reflexiones correspondientes a la estructura hexagonal tipo wurtzita del ZnO, lo cual se corroboró mediante la comparación con la tarjeta de ZnO JCPDS 01-089-1397 de la base de datos *Powder Diffraction File*. Asimismo, en ninguno de los patrones de difracción de los materiales se observó alguna reflexión adicional que indicara la presencia de lantano metálico o algún otro precursor del lantano, tampoco se observó ningún cambio en los difractogramas con los materiales dopados comparados con el ZnO puro, lo cual es indicativo de que probablemente los iones de La^{+3} se encuentran dispersos uniformemente en las partículas de ZnO de acuerdo con lo reportado por *S. Anandan y colaboradores*, donde corroboran la presencia del La por XPS con un ligero cambio en el valor de la energía de enlace del pico (530,8 eV), así como un pico adicional a 532,5 eV. Los picos se pueden atribuir a la coordinación de oxígeno en La-O-La y La-O-Zn, respectivamente [42].

Además ellos determinaron por DRX que los parámetros de celda permanecen sin cambios significativos, lo cual indica que no sufrió ningún cambio la estructura del ZnO, además de que disminuyó el tamaño de cristalito a medida que se incrementaba el dopaje con La_2O_3 , lo cual se asoció con la formación de los enlaces La-O-Zn en la superficie. Por lo que, en la presente investigación, se asume que esta es la razón por la que no es posible apreciar la fase del La_2O_3 en los difractogramas del ZnO dopados con este material en los difractogramas de la FIGURA 9.

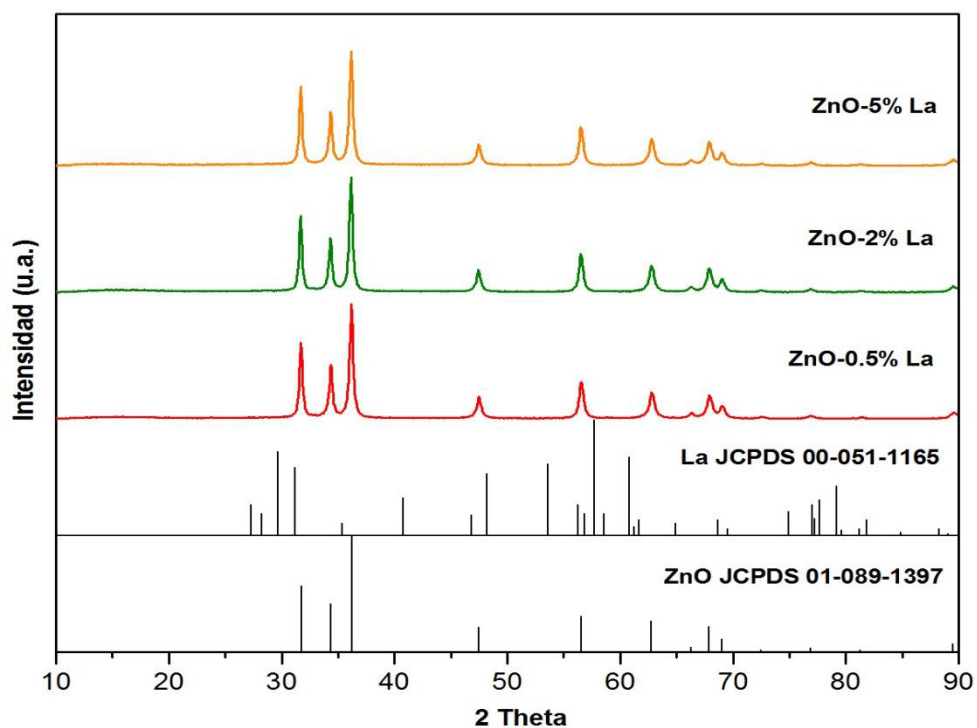


Figura 9. Difractograma de ZnO dopado con diferentes porcentajes de La.

El difractograma de los materiales de ZnO dopado con Cu a porcentajes de 0.5, 2 y 5% se muestra en la Figura 10. Para estos materiales, al igual que con los materiales dopados con Ag y La, se aprecian todas las reflexiones características para el ZnO de estructura hexagonal tipo wurtzita, las cuales se compararon con la tarjeta JCPDS 01-089-1397. En ninguno de estos materiales es posible observar algún cambio en los picos o alguna reflexión que corresponda a óxidos de cobre o al cobre metálico, una de las razones probables es que la concentración de Cu que se logra incorporar es tan baja que no se puede detectar por DRX. Por otra parte, probablemente se tuvieron las condiciones termodinámicas necesarias para permitir que se incorpore el Cu, ya que al tener un radio del ion de Cu (0.73 Å) similar al del ion Zn (0.74 Å), los iones de Cu se

pueden incorporar dentro de la estructura cristalina ocupando algunos sitios de la red del ZnO, sin embargo, no es posible afirmarlo ya que no se hizo un estudio más a fondo sobre los parámetros de celda de los materiales dopados [43], [44].

Adicionalmente, en los 3 materiales es posible observar una reflexión aproximadamente en 2θ : 23° , y para el ZnO-2% Cu, así como para el ZnO-5% Cu se observan reflexiones adicionales por debajo de 2θ : 23° , tales señales han sido relacionadas con la presencia de materia orgánica que haya podido quedar presente en los materiales, ya que no se les da un tratamiento térmico adicional, por lo cual se pueden presentar algunas impurezas debidas a la combustión en el proceso de síntesis.

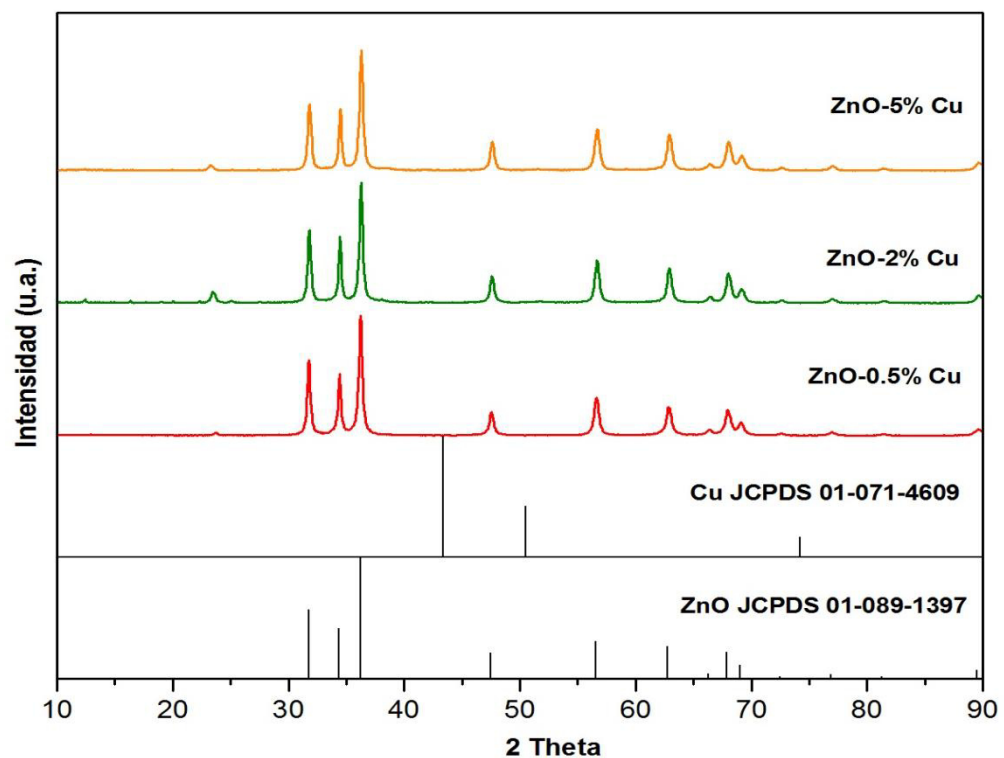


Figura 10. Difractograma de ZnO dopado con diferentes porcentajes de Cu.

3.1.2 Microscopía electrónica de barrido/EDS

Se observó la morfología de los materiales sintetizados por el método de solución nital mediante microscopía electrónica de barrido a diferentes magnitudes de 1000, 5000 y 10000 X. De forma general, se puede mencionar que a magnitud de 1000 X todos los materiales presentan una morfología similar de tipo esponja porosa formada por la rápida formación y el escape de los gases durante el proceso de combustión [45]. En la Figura 11 se muestra este tipo de morfología para el ZnO sintetizado, la cual fue similar para todos los materiales.

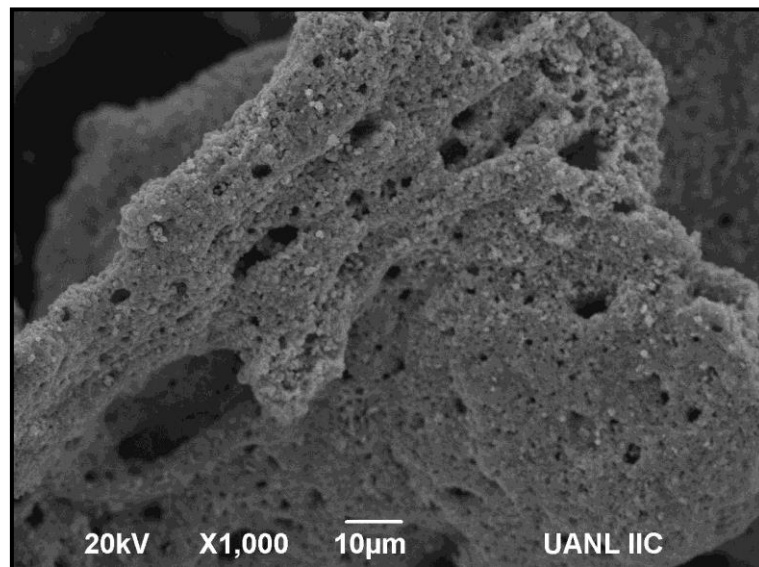


Figura 11. Morfología del ZnO sintetizado por solución nital.

Al observar los materiales a una magnitud mayor de 10000 X se pudo apreciar más claramente la morfología de cada uno de los materiales. En la Figura 12 (a) se muestra la morfología que presentó el ZnO en forma de partículas pequeñas de alrededor de 0.5 µm, redondas y formando aglomerados. Por otra parte, se puede observar que tanto el

ZnO dopado con plata (Figura 12 (b), (c) y (d)), así como el ZnO dopado con lantano (Figura 12 (e), (f) y (g)) presentan morfología similar al ZnO sin dopar, sin embargo se puede apreciar que conforme aumenta el porcentaje del metal dopado también aumenta el nivel de aglomeración en los materiales.

En la Figura 12 (h), (i) y (j) se puede observar que en los materiales que corresponden al ZnO dopado con diferentes porcentajes de cobre se presenta un cambio en la morfología con respecto al ZnO sin dopar; se aprecian morfologías irregulares de diferentes formas y tamaños formando aglomerados.

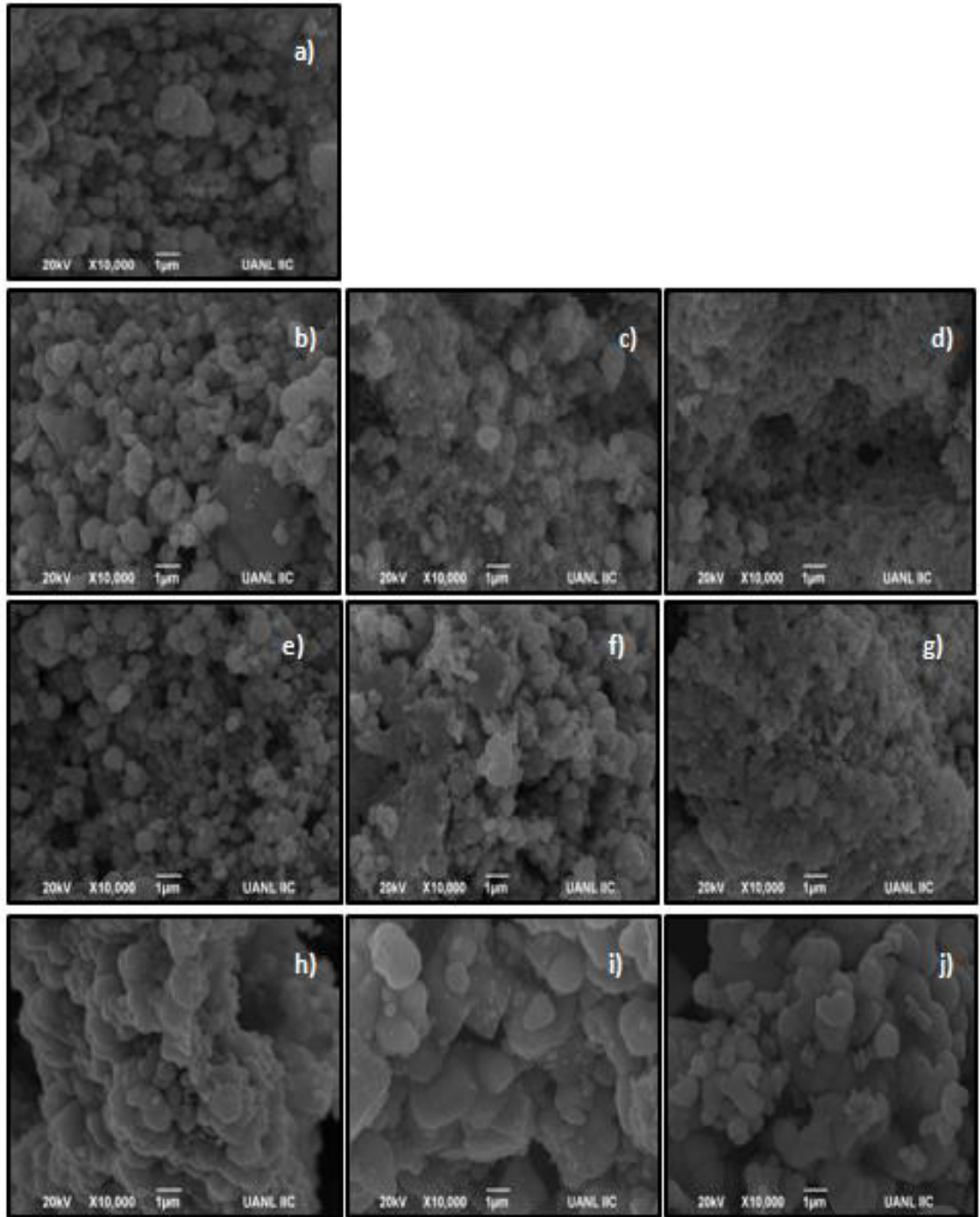


Figura 12. Micrografía de los materiales sintetizados por solución nital (10000 X): a) ZnO, b) ZnO-0.5% Ag, c) ZnO-2% Ag, d) ZnO-5% Ag, e) ZnO-0.5% La, f) ZnO-2% La, g) ZnO-5% La, h) ZnO-0.5% Cu, i) ZnO-2% Cu, j) ZnO-5% Cu.

En la TABLA 4 se muestran los resultados obtenidos por el análisis elemental de EDS, mediante el cual fue posible corroborar la presencia de los diferentes metales de dopaje en los materiales sintetizados. Para el análisis se realizaron varias mediciones sobre la muestra y se obtuvo un promedio. Como se puede observar en las tabla 4 el porcentaje dopado de los diferentes metales corresponde aproximadamente a los datos teóricos que se utilizaron para el dopaje (0.5, 2 y 5%).

TABLA 4. RESULTADOS DEL ANÁLISIS EDS DE LOS MATERIALES SINTETIZADOS.

Material	Elementos presentes (% en peso)				
	O	Zn	Ag	La	Cu
ZnO	19.32	80.68			
ZnO-0.5% Ag	16.43	83.04	0.53		
ZnO-2% Ag	14.01	84.28	1.70		
ZnO-5% Ag	16.11	79.56	4.33		
ZnO-0.5% La	17.58	81.57		0.56	
ZnO-2% La	21.79	75.72		2.50	
ZnO-5% La	20.33	74.59		5.08	
ZnO-0.5% Cu	18.80	80.26			0.94
ZnO-2% Cu	20.49	77.50			2.01
ZnO-5% Cu	26.15	68.80			5.06

3.1.3 Análisis del área superficial por BET

Los valores de área superficial para los materiales sintetizados se resumen en la Tabla 5. Se observó una disminución en el área superficial tanto para los materiales dopados con plata como con lantano, lo cual concuerda con lo observado en la micrografías del SEM, ya que conforme se aumentó el porcentaje de los metales dopados, estos presentaron una mayor aglomeración. Sin embargo, para los materiales dopados con cobre se observó un ligero incremento en el área superficial, ya que para estos materiales la aglomeración observada fue menor.

TABLA 5. RESULTADOS DEL ÁREA SUPERFICIAL DE LOS MATERIALES SINTETIZADOS.

Material	Área S_{BET} ($m^2 g^{-1}$)
ZnO nital	13
ZnO-0.5% Ag	11
ZnO-2% Ag	10
ZnO-5% Ag	10
ZnO-0.5% La	8
ZnO-2% La	7
ZnO-5% La	6
ZnO-0.5% Cu	14
ZnO-2% Cu	15
ZnO-5% Cu	13

3.1.4 Espectroscopía de UV-Vis para determinación de ancho de banda prohibida (E_g)

Los espectros de UV-Vis por reflectancia difusa y transformados por la función de Kubelka-Munk se muestran en la Figura 13. Como se puede apreciar en la imagen, se muestra un efecto de mayor absorción en las bandas de 400-800 nm para algunos de los materiales dopados, observándose una mayor absorción para el ZnO dopado con 5% de Ag. El efecto de mayor absorción de luz en el rango del visible (400-800 nm) se debe a la disminución en el ancho de banda prohibida de los materiales dopados, tal como lo han reportado algunos autores [45], [47]. Adicionalmente en los materiales dopados con plata al 0.5, 2 y 5% es posible observar alrededor de 480 nm una banda en la curva de absorción, lo que sugiere la existencia de un efecto plasmónico promovido en la superficie de los materiales por la presencia de las partículas de plata, lo cual ya se ha reportado en la literatura puede ser beneficioso para el mejor aprovechamiento de la luz [48], [49].

Este efecto, también conocido como resonancia de plasmones superficiales (RPS) y propiciado generalmente por metales nobles causa fuertes campos electromagnéticos alrededor del metal, en este caso la plata, cuando se encuentra bajo iluminación con luz visible, provocando la excitación de los electrones que se encuentran en la banda de valencia del semiconductor a una velocidad de varios órdenes de magnitud mayor que la luz incidente común. Se ha demostrado que a través del efecto RPS es posible

mejorar la actividad fotocatalítica de semiconductores activos en luz UV, mediante la utilización más efectiva de todo el espectro solar [50].

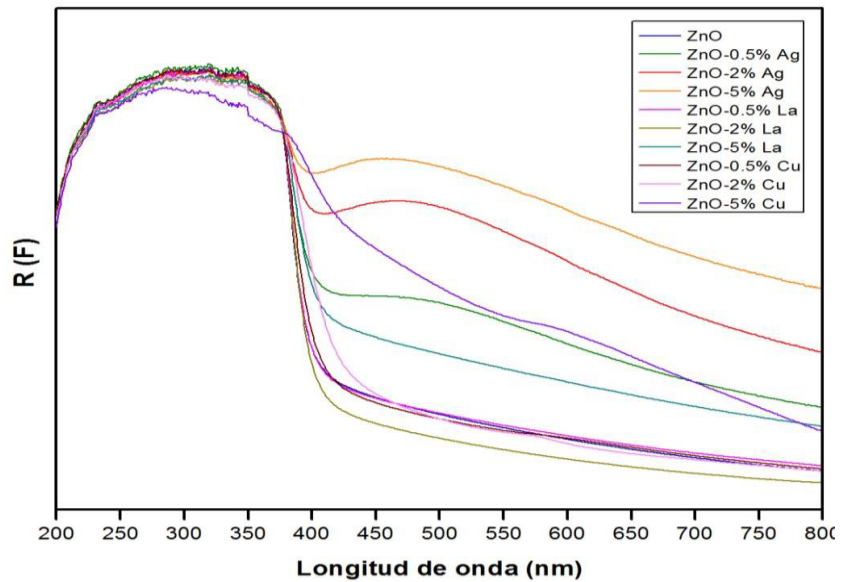


Figura 13. Espectro de absorción UV-Vis por reflectancia difusa.

A partir de los espectros obtenidos fue posible calcular el ancho de banda prohibida (E_g) de los materiales utilizando la ecuación de la energía, cuyos valores se muestran en la TABLA 6.

TABLA 6. VALORES DE ENERGÍA DE BANDA PROHIBIDA (E_g).

Material	E_g (eV)
ZnO nital	3.0
ZnO-0.5% Ag	2.95
ZnO-2% Ag	2.82
ZnO-5% Ag	2.58
ZnO-0.5% La	3.0
ZnO-2% La	3.0
ZnO-5% La	2.88
ZnO-0.5% Cu	2.98
ZnO-2% Cu	2.88
ZnO-5% Cu	2.34

En la tabla anterior se puede observar un claro efecto del dopaje de los diferentes metales en la energía de banda prohibida de los materiales al comparar su valor de E_g contra el ZnO sin dopar. Es bien conocido que la incorporación de iones metálicos en la red del ZnO altera su valor de energía de banda prohibida, modificando así su fotoreactividad. Sin embargo, su fotoreactividad depende de la naturaleza del ion dopante y de su concentración [51].

El valor de E_g de los materiales dopados con plata decreció conforme aumentó el porcentaje de plata dopado, siendo el valor menor de 2.58 eV para el ZnO-5% Ag. Sin embargo, para los materiales dopados con lantano solamente se observó una disminución del E_g en el ZnO-5% La, mientras que el ZnO dopado con 0.5 y 2% de lantano no sufrió ningún cambio en su ancho de banda prohibida. Por otra parte, en los materiales dopados con 0.5, 2 y 5% de cobre, igualmente se observó una disminución

en el E_g conforme aumentó el porcentaje de cobre dopado, presentando un menor E_g el ZnO-5% Cu con un valor de 2.34 eV.

3.1.5 Fotoluminiscencia

En la Figura 14 se muestra el espectro de emisión de los materiales sintetizados por el método de solución nital. Se puede apreciar que todos los materiales dopados presentan picos de emisión de menor intensidad en comparación con el ZnO sin dopar. Asimismo se observa que en los materiales dopados con plata, lantano y cobre conforme se aumentó el porcentaje del metal dopado la intensidad de la emisión se vio disminuida. Lo anterior se explica debido a que la técnica de fotoluminiscencia nos muestra la intensidad de luz emitida por los materiales al recombinarse sus pares hueco-electrón, por lo tanto, una disminución en la intensidad de la emisión nos indica que en los materiales dopados se está llevando a cabo con mayor eficiencia la separación de cargas, aumentando así su tiempo de vida y logrando una mayor actividad fotocatalítica [52].

Se encontró que el material que presentó una menor intensidad en la emisión fue el ZnO-5% Ag.

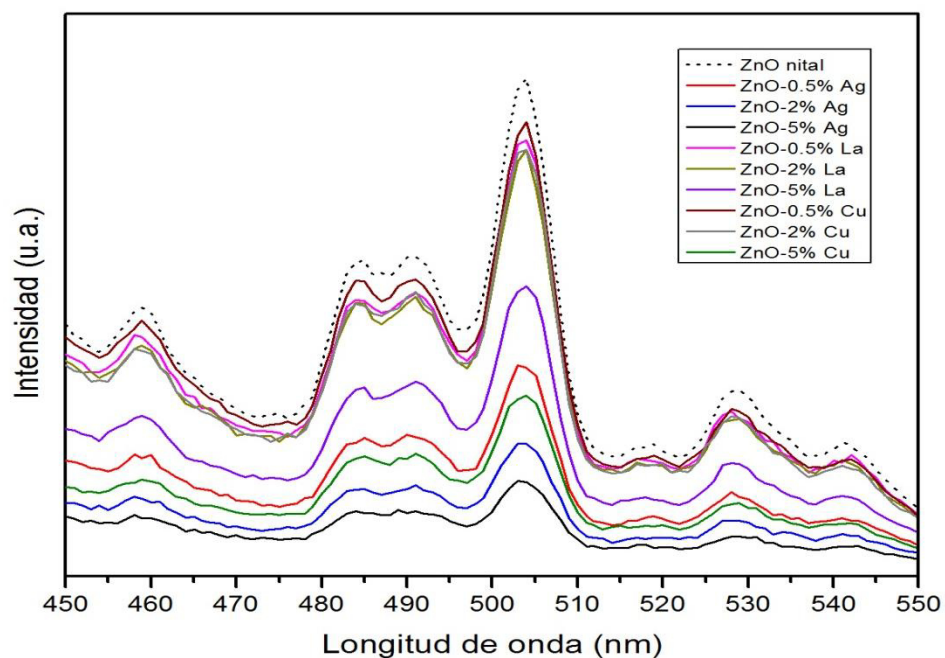


Figura 14. Espectro de emisión de fotoluminiscencia.

3.1.6 Determinación de posición de bandas mediante espectroscopía de impedancia electroquímica

Se determinó la posición de la banda de valencia y conducción de los materiales sintetizados por el método de solución nital usando la técnica de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIE) en modo potencioestático.

Primeramente se obtuvieron los gráficos de Mott-Schottky, los cuales se muestran en la Figura 15.

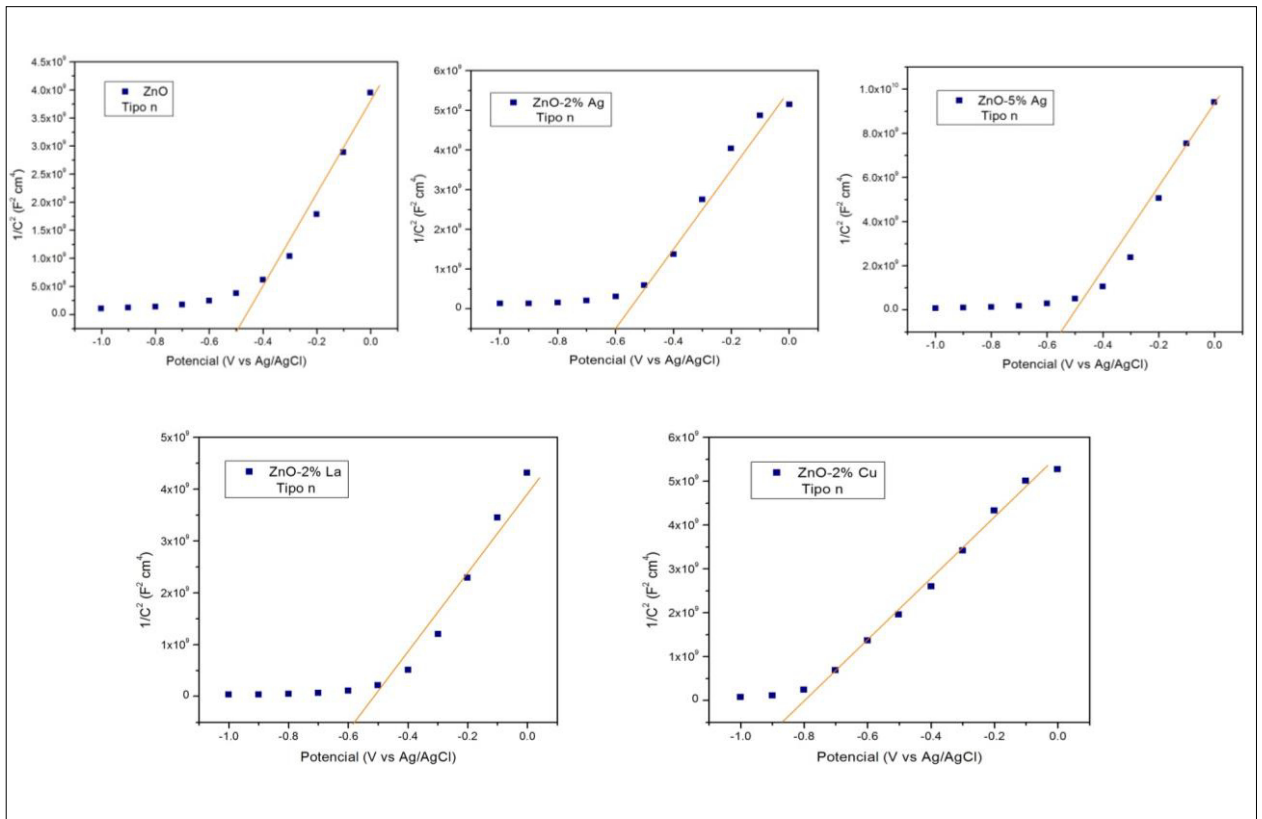


Figura 15. Gráficos de Mott-Schottky obtenidos mediante EIE.

Como se puede observar todos los materiales mostraron una pendiente positiva, lo cual indica que son semiconductores tipo n y que el dopaje no tuvo influencia sobre el tipo de semiconductor, ya que se ha reportado que el ZnO es un semiconductor tipo n [53], [54]. Por otra parte, la intersección de $1/C^2$ con el eje de las X, nos indica el valor del “flat band potencial”, este valor es una aproximación al valor de la banda de conducción en los materiales semiconductores tipo n [55]. Como se puede apreciar en los gráficos, hubo un ligero desplazamiento en la banda de conducción hacia valores más negativos en los materiales dopados con respecto al ZnO.

Una vez conocido el valor de la banda de conducción, así como el E_g de los materiales, se calculó el valor de la banda de valencia por diferencia. En la TABLA 7 se resumen los valores de las bandas de conducción y de valencia de los materiales.

TABLA 7. VALORES DE LAS BANDAS DE CONDUCCIÓN Y DE VALENCIA.

Material	E_g (eV)	Banda de conducción (eV)	Banda de valencia (eV)
ZnO	3.0	-0.50	2.50
ZnO-2% Ag	2.82	-0.60	2.22
ZnO-5% Ag	2.58	-0.55	2.03
ZnO-2% La	3.0	-0.59	2.41
ZnO-2% Cu	2.88	-0.88	2.0

En la Figura 16 se presenta el diagrama de la posición de las bandas, en el cual se muestran los potenciales necesarios para la formación de los posibles productos de reacción en la reducción fotocatalítica del CO_2 en agua, como se puede observar, con el ZnO sin dopar es posible la formación principalmente de CH_4 y CH_3OH . Sin embargo, cuando se dopa con plata, lantano y cobre se observa un desplazamiento en la posición de las bandas, por lo cual, además de la formación de CH_4 y CH_3OH , también se hace factible la formación de HCHO e incluso de HCOOH.

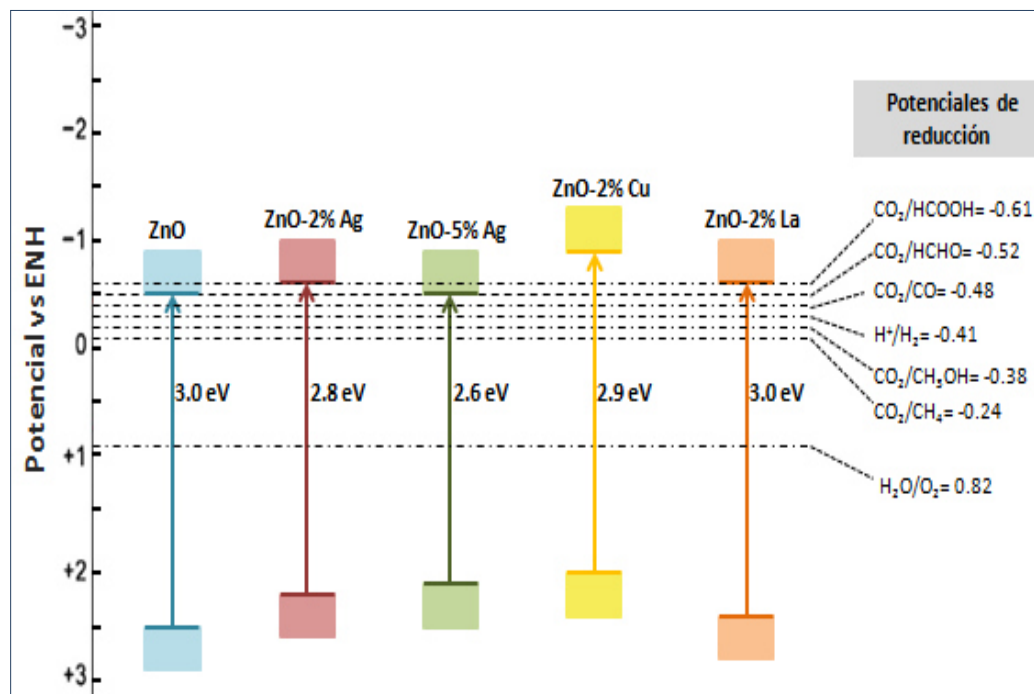


Figura 16. Diagrama de posición de bandas.

3.2 Análisis de productos de las pruebas fotocatalíticas para la reducción de CO₂ mediante espectroscopía UV-Vis

Primeramente se llevaron a cabo dos pruebas blanco, la primera fue una prueba de fotólisis, para la cual se colocó en el reactor 200 mL de agua desionizada y se saturó con CO₂, tal como se menciona en el apartado 2.3, esto en ausencia de fotocatalizador. Se encendió la lámpara UV de 254 nm y se dejó encendida durante 6 horas. Como se observa en la Figura 17, no hubo cambio en el espectro de absorción de la solución al final de las 6 horas, con respecto a la señal que presenta el agua desionizada. Por lo

tanto podemos decir que la luz UV de la lámpara utilizada no ejerce ningún cambio en el CO₂ cuando no se tiene la presencia de un fotocatalizador.

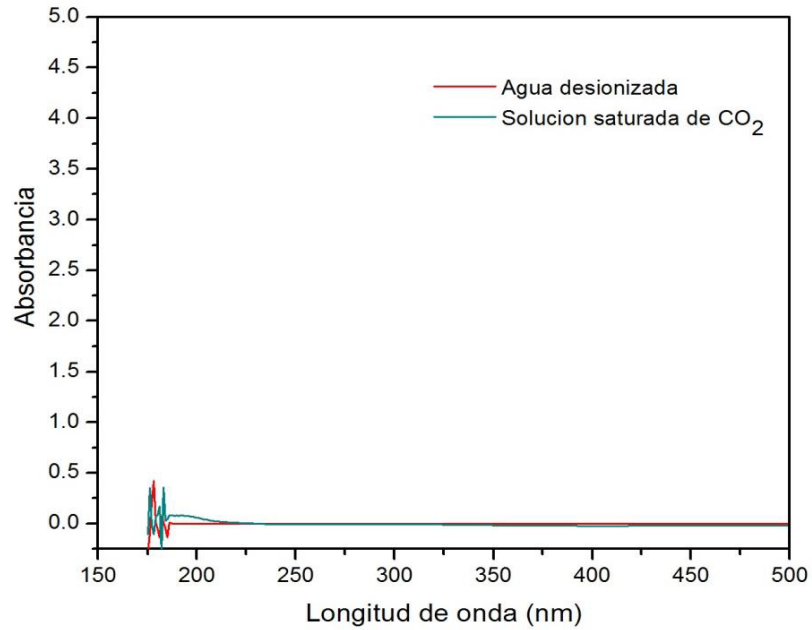


Figura 17. Espectro de absorción UV-Vis de prueba de fotólisis.

Asimismo, se realizó una prueba con el ZnO sintetizado por solución nital en 200 mL de agua desionizada saturada con el CO₂, esto en ausencia de luz, durante seis horas. Con esto se demostró, tal como se observa en la Figura 18, que no hubo efecto alguno del fotocatalizador sobre el CO₂ cuando se encuentran en completa oscuridad.

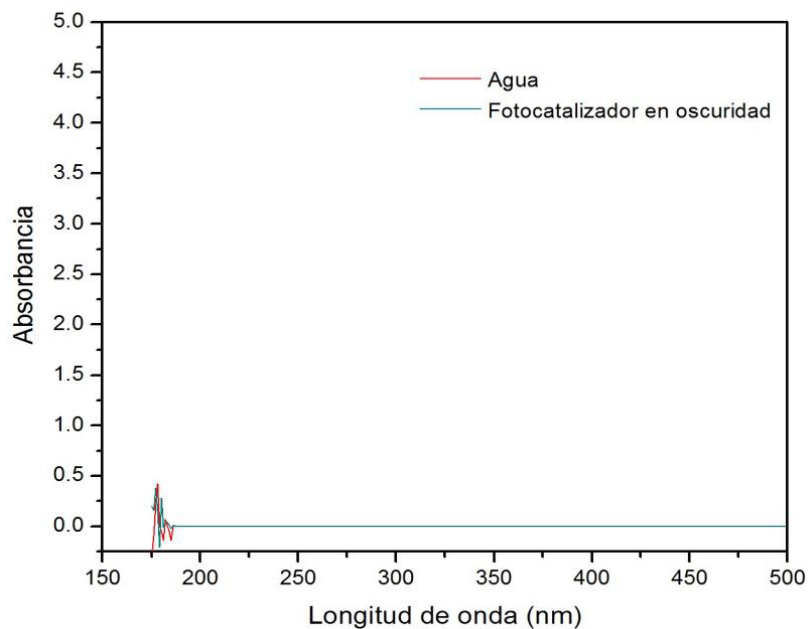


Figura 18. Espectro de absorción UV-Vis con el fotocatalizador en ausencia de luz.

Por otra parte, se probaron todos los materiales sintetizados por el método de solución nital para la reducción de CO_2 , para ello se decidió trabajar con las mismas condiciones de reacción para todos los materiales.

Primeramente se probó el ZnO sintetizado por solución nital y se comparó contra el ZnO comercial. En la Figura 19 se puede apreciar que tanto el ZnO sintetizado como el ZnO comercial mostraron actividad en la reducción de CO_2 y presentan absorción en el rango de 180-200 nm, tal como reportó *Abidov et al.*, quién relacionó ese tipo de absorción a la formación de metanol (CH_3OH). Como se puede observar, el ZnO sintetizado presenta ligeramente una mayor absorción que el ZnO comercial, lo cual relacionamos con una mayor actividad fotocatalítica [56]. De acuerdo a los resultados mostrados en el apartado 3.1.6 en el diagrama de bandas, podemos suponer que

debido al potencial de la banda de conducción del ZnO sintetizado que es de -0.50 eV, además de metanol también podría llegar a formarse metano (CH_4), y monóxido de carbono (CO) en fase gaseosa. Por otra parte, no descartamos además la posible formación de formaldehído (HCHO) en la fase líquida, ya que para su síntesis es necesario un potencial de reducción bastante cercano al que presenta el ZnO sintetizado; para la formación de formaldehído es necesario un potencial de -0.48 eV.

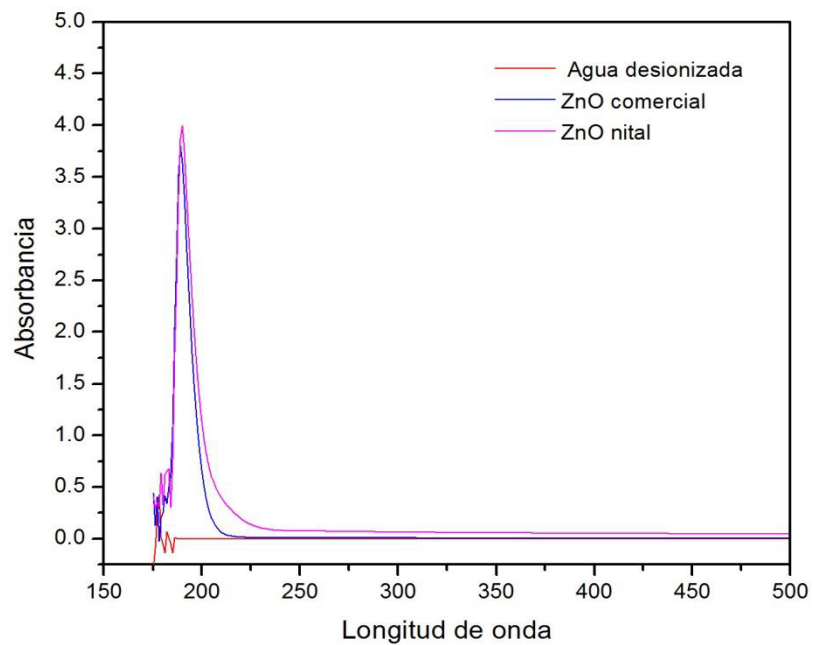


Figura 19. Espectro de absorción UV-Vis de los productos obtenidos utilizando ZnO comercial y ZnO sintetizado por solución nital.

Por otra parte, se analizaron estándares de metanol y formaldehído con el fin de comparar el tipo de absorción que presentan contra el tipo de absorción presentada

por el uso de los materiales. Lo que se puede observar en la Figura 20 es que tanto el metanol como el formaldehído presentan una absorción parecida a los productos de nuestros materiales en el rango de 180-200 nm aproximadamente.

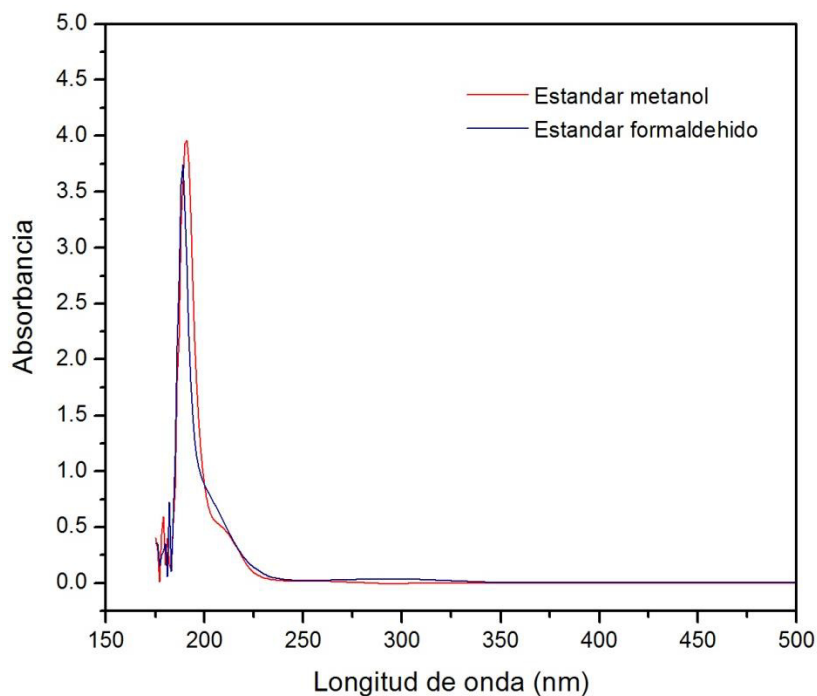


Figura 20. Espectro de absorción UV-Vis de los estándares de metanol y formaldehído.

De la misma forma se probaron los demás materiales que se sintetizaron con el fin de conocer cuáles eran los materiales que mostraban mejores resultados. En la Figura 21 se muestra el espectro de absorción de los productos obtenidos al utilizar los materiales dopados con plata en la reacción de reducción de CO_2 . De esta gráfica podemos mencionar que cuando se probó con el ZnO dopado con 0.5 y 2% de plata se obtuvo una banda de absorción similar a cuando se utilizó el ZnO sin dopaje, presentando ligeramente una mayor absorción cuando se utilizó el ZnO-2% Ag.

Remitiendo al valor de la banda de conducción del ZnO-2% Ag que es de -0.60 eV, podemos suponer que es factible la formación de CH₄, CH₃OH, CO y HCHO debido a que estos compuestos requieren de potenciales de reducción menos negativos para su síntesis.

Por otra parte, cuando se utilizó el ZnO dopado con 5% de plata y se analizaron los productos de la reacción fue posible observar una banda de absorción mucho mayor en el rango de 180-240 nm aproximadamente, la cual relacionamos con la presencia de compuestos carboxílicos, cuya máxima absorción se presenta a 210 nm, más específicamente con el ion formiato como intermediario en la formación de formaldehído [57]. El valor de la banda de conducción para el ZnO-5% Ag lo determinamos en -0.55 eV, lo cual indica que es posible la formación de CH₄, CH₃OH, CO y HCHO. Sin embargo, por la banda observada en el espectro de absorción no descartamos la presencia del ión formiato, ya que este material no alcanza el potencial necesario para la formación de ácido fórmico, que es de -0.61 eV [58]. Al observar el ancho de la banda de absorción mencionada anteriormente podemos concluir que en caso de la formación de metanol o formaldehído, la banda de absorción que estos compuestos presentan queda fácilmente cubierta por la banda de absorción más ancha.

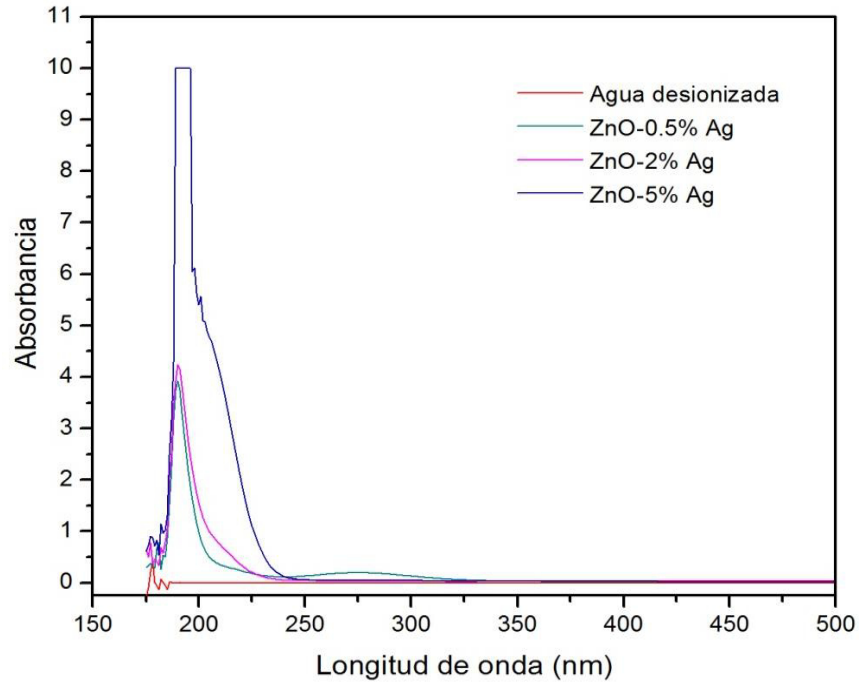


Figura 21. Espectro de absorción UV-Vis de los productos obtenidos utilizando ZnO dopado con plata.

De igual manera, se analizó un estándar de ácido fórmico con el fin de comparar el tipo de absorción que presenta contra el tipo de absorción presentada por el uso del ZnO-5% Ag, lo que se puede observar en la Figura 22 es que el estándar de ácido fórmico presentó una absorción parecida a la obtenida con el uso de los materiales en el rango de 180-240 nm aproximadamente.

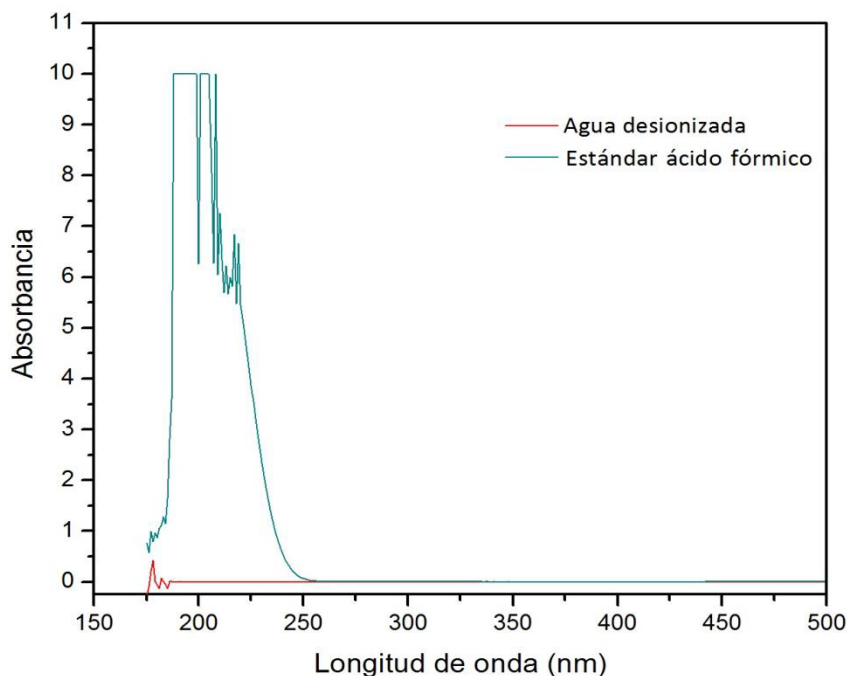


Figura 22. Espectro de absorción UV-Vis del estándar de ácido fórmico.

A continuación se presenta el espectro de absorción UV-Vis de los productos obtenidos al utilizar los materiales dopados con lantano en la reacción de reducción de CO_2 . Como se observa en la Figura 23, los productos de la reacción para los tres materiales utilizados (ZnO dopado con lantano al 0.5, 2 y 5%) presentaron una banda de absorción en el rango de 180-240 nm, la cual relacionamos con la presencia del ion formiato. El ZnO dopado con 2% de lantano fue el que presentó la banda de absorción más amplia y a ello le atribuimos que fue el material con mejor actividad fotocatalítica.

El ZnO dopado con 2% de lantano presentó un potencial de reducción de -0.59 eV por lo cual es factible para la formación de CH_4 y CO en la fase gaseosa, así como

CH₃OH y HCHO en la fase líquida, sin embargo no se descarta la formación del ion formiato debido a la banda de absorción obtenida.

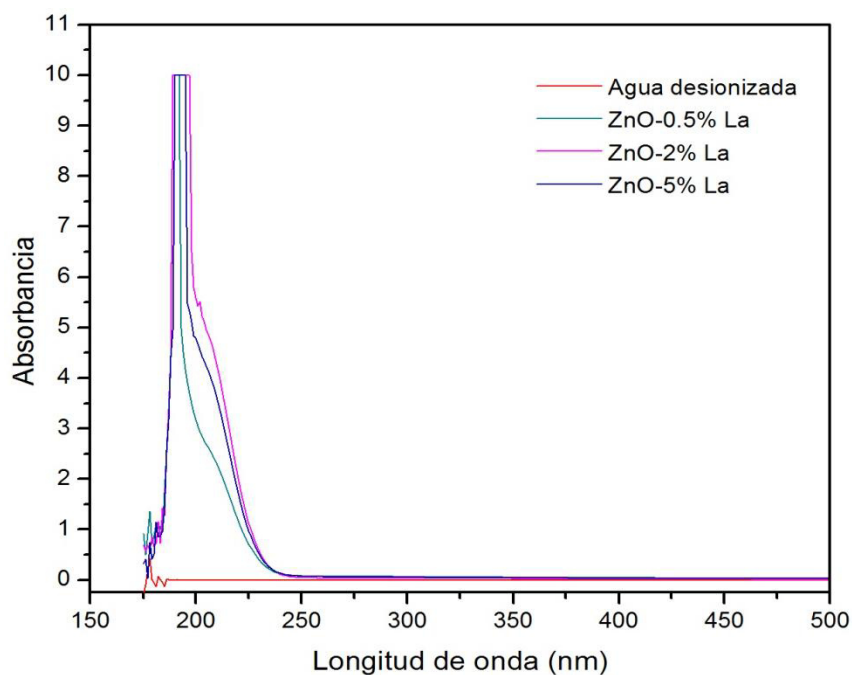


Figura 23. Espectro de absorción UV-Vis de los productos obtenidos utilizando ZnO dopado con lantano.

De igual forma se analizaron los productos obtenidos al utilizar los materiales dopados con cobre (ZnO dopado con 0.5, 2 y 5% de cobre), a continuación se muestra el espectro de absorción de los materiales en la Figura 24, en donde se puede apreciar que aunque no hay mucha diferencia en las bandas de absorción entre los diferentes porcentajes de metal dopado, se puede decir que la mejor actividad se obtuvo con el ZnO-2% Cu. Este comportamiento fue similar con los resultados obtenidos por *Tseng et*

al. quienes encontraron que la producción óptima de metanol se obtenía con TiO_2 dopado con cobre al 2 por ciento, aunque probaron con porcentajes de cobre de 0.6 a 6%. Esto se explica debido a que con un exceso de cobre sobre la superficie del material, como en el caso del ZnO-5% Cu, puede resultar en el enmascaramiento de la superficie del semiconductor, disminuyendo la capacidad de absorción de luz del ZnO y por lo tanto disminuyendo su fotoactividad [59].

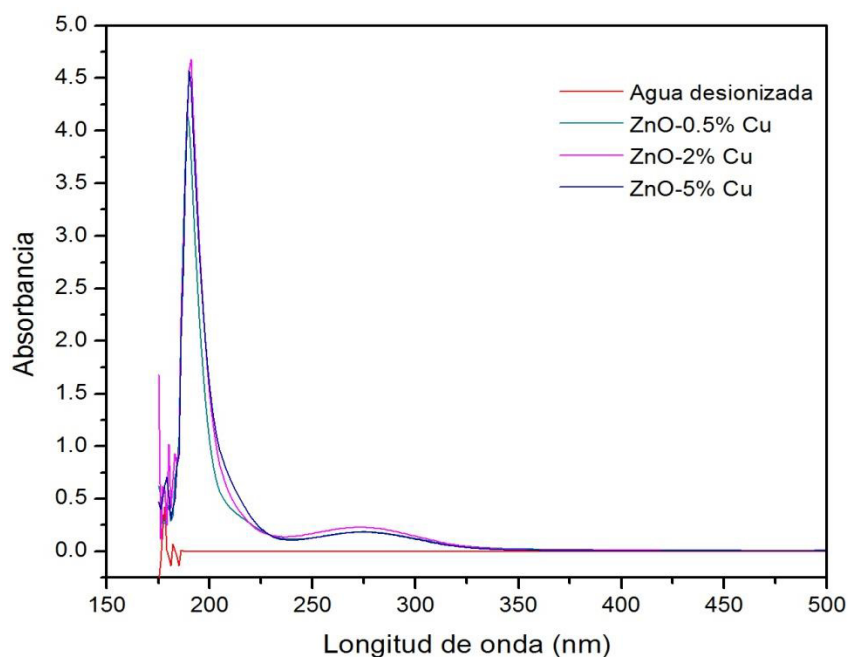


Figura 24. Espectro de absorción UV-Vis de los productos obtenidos utilizando ZnO dopado con cobre.

El ZnO dopado con 2% de cobre presentó un valor de -0.88 eV correspondiente a su banda de conducción. Tomando en cuenta este valor podemos decir que de todos los materiales probados, este material es el más factible para la formación de los productos indicados anteriormente, es decir, para la producción de CH_4 , CH_3OH , CO ,

HCHO y HCOOH. Sin embargo, más adelante se mostrarán los resultados obtenidos mediante técnicas cuantitativas.

Con base en los resultados mostrados anteriormente, se decidió trabajar sólo con los materiales que presentaron mejor actividad, es decir: con ZnO, ZnO-2% Ag, ZnO-5% Ag, ZnO-2% La y ZnO-2% Cu. La razón por la que se decidió trabajar con dos diferentes porcentajes de plata dopada fue por el hecho de que de acuerdo al espectro de absorción de los materiales presentaron un comportamiento diferente.

Estos materiales se estudiaron para la reducción de CO₂ bajo diferentes condiciones de presión, pH y temperatura.

3.2.1 Efecto de la presión

Con el fin de estudiar el efecto que tiene la presión dentro del sistema durante la reacción de reducción de CO₂, se decidió trabajar con diferentes presiones. Los productos de la reacción se analizaron mediante espectroscopía de UV-Vis.

En la TABLA 8 se muestran las presiones a las cuales los materiales estudiados presentaron mejor actividad. Se ha reportado que la concentración de CO₂ en agua es baja a presión y temperatura ambiente, alrededor de 2 g/L debido a su baja solubilidad [60]. Sin embargo, el aumento de la presión de CO₂ en un sistema incrementa su solubilidad en agua [61]. En nuestro análisis pudimos observar que a presiones menores los materiales presentaron menor actividad fotocatalítica y que los mejores

resultados se obtuvieron al aumentar la presión. Sin embargo, cuando se aumentó la presión a valores mayores la actividad de los materiales se vio disminuida nuevamente. Los resultados obtenidos concuerdan con lo reportado por *Mizuno et al.*, quienes observaron que la producción óptima de metanol utilizando TiO_2 como fotocatalizador se obtuvo a una presión de 1 MPa y su rendimiento disminuyó al seguir aumentando la presión. El incremento en la presión aumentó la disponibilidad del CO_2 en la superficie del TiO_2 [62].

Por lo tanto, de acuerdo a los resultados obtenidos, pudimos observar que al aumentar la presión del sistema mejoró la solubilidad del CO_2 en el medio acuoso hasta alcanzar un límite. Sin embargo, cabe mencionar que hay reportes en donde han obtenido buenos resultados a presiones mucho más elevadas, como en el caso de *Kaneco et al.* quienes trabajaron con presiones de 29 a 400 psi [61].

TABLA 8. PRESIONES A LAS QUE SE OBTUVO UNA MAYOR ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA.

Material	Presión (en psi)
ZnO	>2
ZnO-2% Ag	>2
ZnO-5% Ag	2
ZnO-2% La	2
ZnO-2% Cu	2

3.2.2 Efecto de la temperatura

Por otra parte, se estudió el efecto que tiene la temperatura sobre la reacción fotocatalítica de reducción de CO_2 , para lo cual se decidió trabajar con diferentes temperaturas. Los productos de la reacción se analizaron mediante espectroscopía de UV-Vis.

Para todos los materiales estudiados la mejor actividad se logró al trabajar a la menor temperatura. En el caso del ZnO, el ZnO-2% La y ZnO-2% Cu presentaron la mayor actividad fotocatalítica a temperaturas menores. Sin embargo, cuando se probaron el ZnO-2% Ag y ZnO-5% Ag, estos presentaron un comportamiento ligeramente diferente en cuanto a la variación de la temperatura.

Lo anterior se puede explicar debido a que de acuerdo con algunos reportes, la temperatura puede influir de dos maneras sobre la reacción de reducción de CO_2 , en primer lugar un incremento en la temperatura puede aumentar la frecuencia de colisiones de los reactantes, incrementando así la velocidad de la reacción [63]. Por otra parte, también se ha estudiado el efecto de la temperatura sobre la solubilidad del CO_2 en agua, al contrario de la presión, conforme aumenta la temperatura de la reacción, la solubilidad del CO_2 se ve disminuida, tal como se observa en la figura 25 [64].

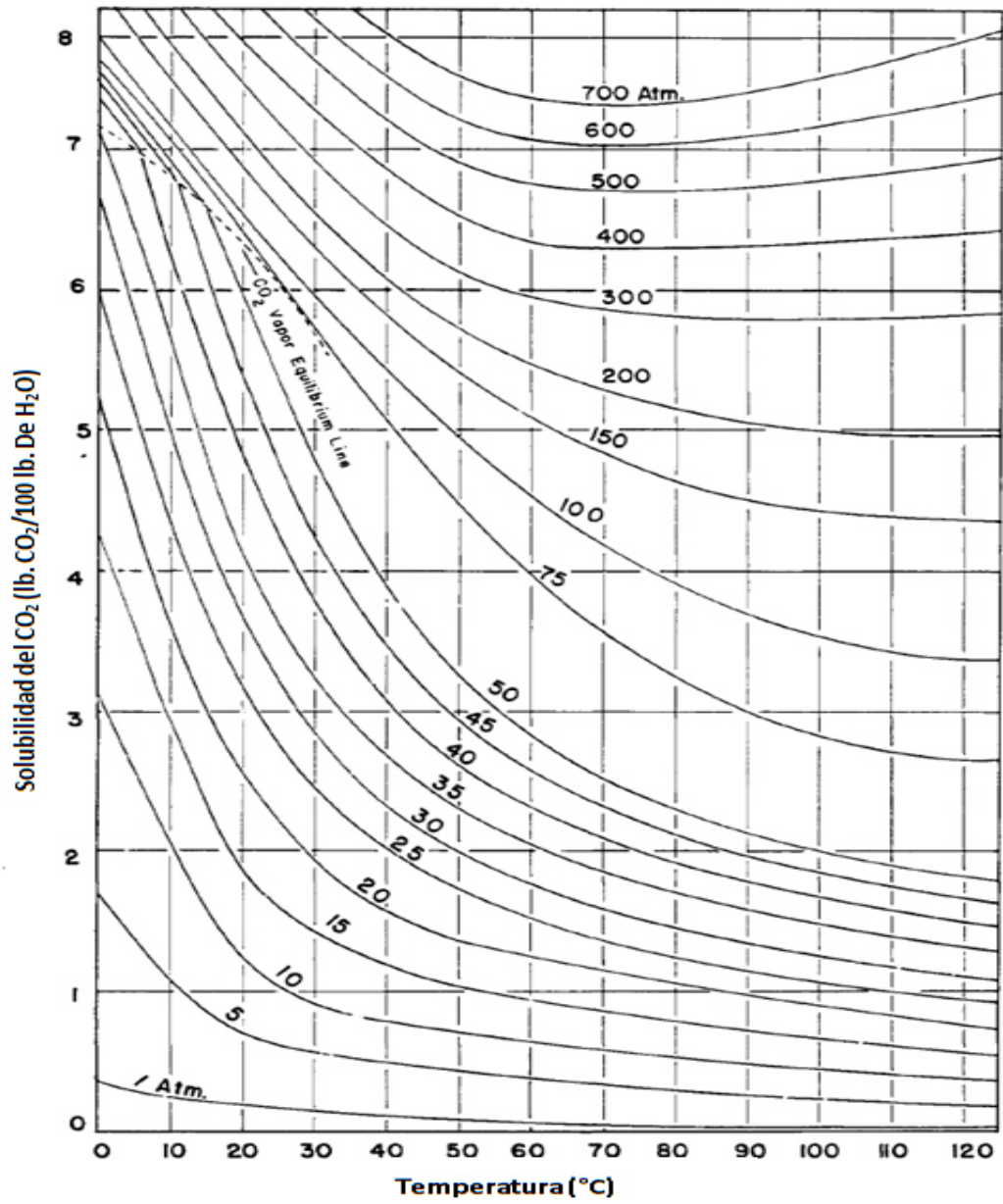


Figura 25. Efecto de la temperatura y presión sobre la solubilidad del CO₂ en agua (lb CO₂/100 lb H₂O) [64].

De acuerdo a los resultados obtenidos, podemos decir que la temperatura influyó tanto en la solubilidad del CO₂, como en la velocidad de reacción, sin embargo en todos los casos la mejor actividad se obtuvo a temperaturas bajas, por lo que podemos deducir que en nuestro estudio la mayor solubilidad de CO₂ fue la que tuvo una influencia superior en la reacción, ya que de esta manera la cantidad de moléculas del gas disponibles para reaccionar en el medio acuoso fue mayor. No obstante, algunos autores han reportado una mejor actividad a mayores temperaturas, tal es el caso de *Anpo et al.*, quienes reportaron una mayor producción de CH₄, CH₃OH y CO a 50 °C con respecto a la temperatura inicial de 2 °C [65].

3.2.3 Efecto del pH

Finalmente, otra variable que se modificó en la reacción de reducción de CO₂ fue el pH. Se trabajó con pH ácido de 3 y 5, pH neutro (7) y pH básico de 9 y 11. Los productos de la reacción se analizaron mediante espectroscopía de UV-Vis.

En la TABLA 9 se muestran los pH a las cuales los materiales estudiados presentaron mejor actividad.

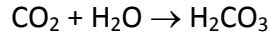
TABLA 9. pH A LOS QUE SE OBTUVO UNA MAYOR ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA.

Material	pH
ZnO	3
ZnO-2% Ag	5
ZnO-5% Ag	7
ZnO-2% La	7
ZnO-2% Cu	7

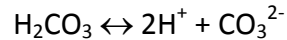
Como se observa en la tabla anterior, algunos materiales presentaron una mayor actividad a pH ácido y otros a pH neutro. Es bien sabido que el pH de la solución acuosa en que se encuentre el fotocatalizador afecta significativamente la carga superficial del material, influyendo de esta manera en las interacciones electrostáticas entre el catalizador y las moléculas orgánicas, por otra parte, también puede afectar el punto isoeléctrico de los materiales influyendo así sobre su dispersión en medio acuoso.

Se ha reportado que el punto de carga cero para el ZnO es a pH 9, es decir que a este pH la carga neta total sobre el material es neutra, mientras que a pH menor a 9 la superficie del ZnO se carga positivamente y a pH mayor a 9, al contrario, la superficie del material se carga negativamente [66].

Por otra parte hay que tomar en cuenta que cuando el CO₂ está presente en el sistema, una parte permanece como CO₂ y una considerable proporción se disuelve en el agua formando ácido carbónico (H₂CO₃) de acuerdo a la siguiente reacción [38]:



La disociación del H_2CO_3 genera iones hidrógeno y iones carbonato cargados negativamente, tal como se muestra en la siguiente reacción:



Por lo tanto, de acuerdo a los mejores resultados presentados en la Tabla 9, a pH 3, 5 y 7 la superficie del ZnO se encuentra cargada positivamente lo cual contribuye a una fuerte interacción entre el material y los iones CO_3^{2-} , favoreciendo de esta manera la reacción de reducción de CO_2 . Sin embargo, cabe mencionar, que el ZnO puede presentar fotocorrosión a pH menores a 4, lo cual puede afectar el rendimiento del fotocatalizador.

Para todos los materiales, la menor actividad se observó cuando se trabajó a pH 9, lo cual atribuimos a lo mencionado anteriormente, a este pH el fotocatalizador tiene carga neutra y presenta poca interacción con los iones CO_3^{2-} .

En la TABLA 10, se resumen las mejores condiciones de presión, temperatura y pH para cada uno de los materiales probados en la reacción de reducción de CO_2 .

TABLA 10. MEJORES CONDICIONES DE REACCIÓN PARA REDUCCIÓN DE CO₂.

Material	Mejores condiciones de reacción		
	Presión (psi)	Temperatura (°C)	pH
ZnO	>2	<25	3
ZnO-2% Ag	>2	<25	5
ZnO-5% Ag	2	<25	7
ZnO-2% La	2	<25	7
ZnO-2% Cu	2	<25	7

3.3 Determinación de formaldehído mediante cromatografía de líquidos de alta resolución (CLAR)

De acuerdo con lo que se ha reportado en la literatura, el potencial de reducción necesario para la conversión de CO₂ hacia formaldehído (HCHO) es de -0.48 eV [67]. Por lo tanto, tomando en cuenta los potenciales de reducción que se obtuvieron para los materiales sintetizados (Ver TABLA 7), podemos suponer que son candidatos para la formación de formaldehído. Los materiales se probaron para reducción de CO₂, utilizando las condiciones estándar de reacción, es decir presión de >2 psi, pH 7 y temperatura de <25 °C, así como utilizando las mejores condiciones de reacción (Ver TABLA 10) y los productos se analizaron mediante CLAR para cuantificar la cantidad de formaldehído producido.

En la Figura 26 se muestra el cromatograma obtenido para formaldehído utilizando el ZnO sintetizado por solución nital en la reacción de reducción de CO₂. Como se puede observar en la gráfica, aparece una señal con un tiempo de retención a los 6.8 minutos que corresponde al derivatizante utilizado para el análisis. La segunda señal se observa aproximadamente a un tiempo de retención de 13.6 minutos que corresponde a la presencia de formaldehído.

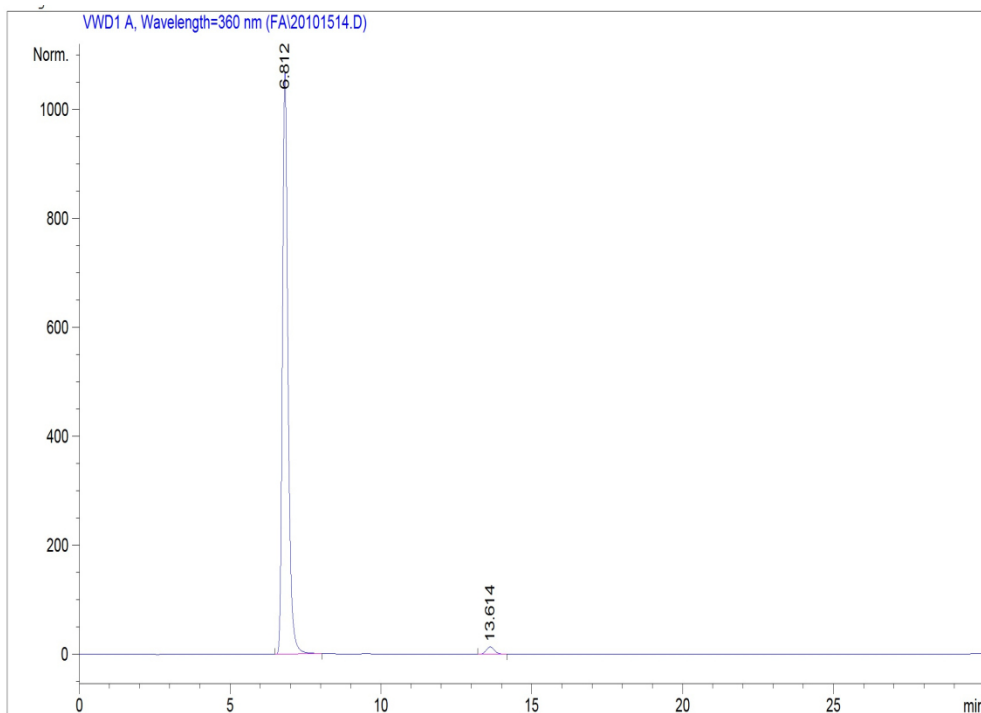


Figura 26. Cromatograma de la formación de formaldehído utilizando ZnO como fotocatalizador.

En la TABLA 11 se muestra la cuantificación de formaldehído que se obtuvo para cada uno de los materiales, utilizando tanto las condiciones estándar de reacción, así como utilizando las mejores condiciones.

TABLA 11. CUANTIFICACIÓN DE FORMALDEHÍDO EN LA REACCIÓN DE REDUCCIÓN DE CO₂.

Material	Condiciones estándar de reacción ($\mu\text{mol/g cat. h}$)	Mejores condiciones de reacción ($\mu\text{mol/g cat. h}$)
ZnO	1.50	2.50
ZnO-2% Ag	0.78	1.0
ZnO-5% Ag	8.44	8.44*
ZnO-2% La	1.50	1.50*
ZnO-2% Cu	5.94	5.94*

***En estos casos las mejores condiciones de reacción fueron las mismas condiciones estándar de reacción.**

CONCLUSIONES

De acuerdo a la discusión de los resultados, se ha obtenido una serie de conclusiones que se detallan a continuación:

- Fue posible la síntesis de óxido de zinc (ZnO), así como de los materiales de ZnO con plata (Ag), lantano (La) y cobre (Cu) a los porcentajes propuestos de 0.5, 2 y 5% mediante la técnica de solución nital.
- Por medio de la técnica de difracción de rayos X (DRX) pudimos comprobar que se obtuvieron las fases buscadas en los materiales sintetizados, esto sin la necesidad de aplicar un tratamiento térmico posterior al método de síntesis.
- De acuerdo al análisis por espectroscopía de UV-Vis se determinó que todos los materiales sintetizados presentaron actividad en la fotorreducción del dióxido de carbono (CO₂).
- Mediante la técnica de espectroscopía de impedancia electroquímica fue posible la determinación de la posición de bandas de los materiales sintetizados, con lo que se demostró que con la aplicación de nuestros materiales sintetizados en la

fotorreducción de CO₂ es factible la formación de diferentes productos en la misma reacción.

- Se observó un efecto de la presión en todas las pruebas de reducción de CO₂, encontrando que a presión de 6 psi disminuye la eficiencia de la reacción.
- La reacción de reducción de CO₂ se vio favorecida a pH ácido para ZnO y ZnO-2% Ag y a pH neutro para ZnO-5% Ag, ZnO-2% La y ZnO-2% Cu.
- Se observó un efecto de la temperatura en todas las pruebas de reducción de CO₂, encontrando que a menor temperatura aumenta la eficiencia de la reacción.
- Mediante cromatografía de líquidos de alta solución se determinó que la mayor producción de formaldehído se obtuvo al utilizar ZnO-5% Ag con una producción de 8.44 μmol/g.h

REFERENCIAS

- [1] Y. Izumi, **Recent advances in the photocatalytic conversion of carbon dioxide to fuels with water and/or hydrogen using solar energy and beyond**, *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 257, pp. 171-186, 2013.
- [2] T. Bruckner, I. Bashmakov y Y. Mulugetta, **Climate Change 2014: Synthesis Report**, Intergovernmental Panel on Climate Change, Suiza, 2014.
- [3] J. Dispensa y R. Brulle, **Media's social construction of environmental issues: Focus on Global Warming - A Comparative Study**, *International Journal of Sociology and Social Policy*, vol. 23, nº 10, pp. 74-105, 2003.
- [4] **Land learn, supporting environmental education**, 27 Marzo 2016. [En línea]. Available: <http://www.landlearnsw.org.au/sustainability/climate-change/what-is-it/greenhouse-gases>.
- [5] R. de Richter y S. Caillol, **Fighting global warming: The potential of photocatalysis against CO₂, CH₄, N₂O, CFCs, tropospheric O₃, BC and other major contributors to climate change**, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, vol. 12, pp. 1-19, 2011.
- [6] S. Habisreutinger, L. Schmidt-Mende y J. Stolarczyk, **Photocatalytic Reduction of CO₂ on TiO₂ and Other Semiconductors**, *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 52, pp. 7372-7408, 2013.
- [7] R. Adams, B. Hurd, S. Lenhart y N. Leary, **Effects of global climate change on agriculture: an interpretative review**, *Climate Research*, vol. 11, pp. 19-30, 1998.
- [8] F. Cuesta-Camacho, M. Peralvo y A. Ganzemüller, **Posibles efectos del calentamiento global sobre el nicho climático de algunas especies en los Andes Tropicales**, *Páramo y Cambio Climático.*, nº 23, pp. 15-38, 2008.

- [9] R. Marino, A. Atzori, M. D'Andrea, G. Iovane, M. Trabalza-Marinucci y R. Rinaldi, **Climate change: Production performance, health issues, greenhouse gas emissions and mitigation strategies in sheep and goat farming**, *Small Ruminant Research*, vol. 135, p. 50–59, 2016.
- [10] M. M. Gui, L.-L. Tan, W.-J. O. Ong, C. Siang-Piao y A. Mohamed, **CO₂ Sequestration, Biofuels and Depollution**, Suiza: Springer International Publishing, 2015.
- [11] S. Roy, O. Varghese, M. Paulose y C. Grimes, **Toward Solar Fuels: Photocatalytic Conversion of Carbon Dioxide to Hydrocarbons**, *American Chemical Society*, vol. 4, nº 3, pp. 1259-1278, 2010.
- [12] M. Tahir y N. S. Amin, **Recycling of carbon dioxide to renewable fuels by photocatalysis: Prospects and challenges**, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 25, p. 560–579, 2013.
- [13] S. Das y W. W. Daud, **Photocatalytic CO₂ transformation into fuel: A review on advances in photocatalyst and photoreactor**, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 37, p. 765–805, 2014.
- [14] D. Robert y S. Malato, **Solar photocatalysis: a clean process for water detoxification**, *The Science of the Total Environment*, vol. 291, pp. 85-97, 2002.
- [15] K. Nakata y A. Fujishima, **TiO₂ photocatalysis: Design and applications**, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, vol. 13, pp. 169-189, 2012.
- [16] X. Hu, G. Li y J. Yu, **Design, Fabrication, and Modification of Nanostructured Semiconductor Materials for Environmental and Energy Applications**, *American Chemical Society*, vol. 26, nº 5, pp. 3031-3039, 2009.
- [17] L. M. Torres-Martínez, I. Juárez Ramírez y X. L. García Montelongo, **Semiconductores tipo perovskita en procesos fotoinducidos para la purificación de agua**, *Ingenierías*, vol. 8, nº 49, pp. 26-34, 2010.
- [18] L. F. Garcés Giraldo, E. A. Mejía Franco y J. J. Santamaría Arango, **La fotocatalisis como alternativa para el tratamiento de aguas residuales**, *Revista Lasallista de Investigación*, vol. 1, nº 1, pp. 83-92, 2004.
- [19] G. Palmisano, V. Augugliaro, M. Pagliaro y L. Palmisano, **Photocatalysis: a**

- promising route for 21st century organic chemistry**, *The Royal Society of Chemistry*, pp. 3425-3437, 2007.
- [20] Y. Li, W.-N. Wang, Z. Zhan, M.-H. Woo, C.-Y. Wu y P. Biswas, **Photocatalytic reduction of CO₂ with H₂O on mesoporous silica supported Cu/TiO₂ catalysts**, *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 100, pp. 386-392, 2010.
- [21] J. Wu, H.-M. Lin y C.-L. Lai, **Photo reduction of CO₂ to methanol using optical-fiber photoreactor**, *Applied Catalysis A: General*, vol. 296, pp. 194-200, 2005.
- [22] C.-C. Yang, J. Vernimmen, V. Meynen, P. Cool y G. Mul, **Mechanistic study of hydrocarbon formation in photocatalytic CO₂ reduction over Ti-SBA-15**, *Journal of Catalysis*, vol. 284, pp. 1-8, 2011.
- [23] Z. Jiang, T. Xiao, V. Kusnetzov y P. Edwards, **Turning carbon dioxide into fuel**, *Philosophical Transactions of The Royal Society*, vol. 368, p. 3343–3364, 2010.
- [24] W. Tu, Y. Zhou y Z. Zou, **Photocatalytic Conversion of CO₂ into Renewable Hydrocarbon Fuels: State-of-the-Art Accomplishment, Challenges, and Prospects**, *Advanced Materials*, vol. 26, p. 4607–4626, 2014.
- [25] L. Yuan y Y.-J. Xu, **Photocatalytic conversion of CO₂ into value-added and renewable fuels**, *Applied Surface Science*, vol. 342, p. 154–167, 2015.
- [26] G. Qin, Y. Zhang, X. Ke, X. Tong, Z. Sun, M. Liang y S. Xue, **Photocatalytic reduction of carbon dioxide to formic acid, formaldehyde, and methanol using dye-sensitized TiO₂ film**, *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 129, p. 599– 605, 2013.
- [27] H. Lee, S. In y M. Horn, **Plasmonic enhancement of CO₂ conversion to methane using sculptured copper thin films grown directly on TiO₂**, *Thin Solid Films*, vol. 565, pp. 105-110, 2014.
- [28] J. V., K. Rajalakshmi, R. Mahalakshmy, K. Krishnamurthy y B. Viswanathan, **Application of photo catalysis for mitigation of carbon dioxide**, *Res Chem Intermed*, vol. 39, p. 2565–2602, 2013.
- [29] N. Talebian, S. Amininezhad y M. Doudi, **Controllable synthesis of ZnO nanoparticles and their morphology-dependent antibacterial and optical properties**, *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, vol. 120, p. 6–

73, 2013.

- [30] S. K. Arya, S. Saha, J. E. Ramirez-Vick, V. Gupta, S. Bhansali y S. P. Singh, **Recent advances in ZnO nanostructures and thin films for biosensor applications: Review**, *Analytica Chimica Acta*, nº 737, p. 1– 21, 2012.
- [31] Ü. Özgür, Y. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. Reshchikov, S. Doan, V. Avrutin, S. Cho y H. Morkoç, **A comprehensive review of ZnO materials and devices**, *Journal of Applied Physics*, vol. 98, nº 4, pp. 2-95, 2005.
- [32] R. Janisch, P. Gopal y N. A. Spaldin, **Transition metal-doped TiO₂ and ZnO— present status of the field**, *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 17, p. 657– 689, 2005.
- [33] H. Morkoc y Ü. Özgür, **Zinc oxide: Fundamentals, materials and device technology**, Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., 2009.
- [34] N. Tripathy, R. Ahmad, H. Kuk, Y.-B. Hahn y G. Khang, **Mesoporous ZnO nanoclusters as an ultra-active photocatalyst**, *Ceramics International*, pp. 1-8, 2016.
- [35] C. Yang, Q. Li, L. Tang, K. Xin, A. Bai y Y. Yu, **Synthesis, photocatalytic activity, and photogenerated hydroxyl radicals of monodisperse colloidal ZnO nanospheres**, *Applied Surface Science*, vol. 357, p. 1928–1938, 2015.
- [36] J. Huo, L. Fang, Y. Lei, G. Zeng y H. Zeng, **Facile preparation of yttrium and aluminum co-doped ZnO via a sol–gel route for photocatalytic hydrogen production**, *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 2, p. 11040–11044, 2014.
- [37] E. Hong y H. H. Kim, **Oxide content optimized ZnS-ZnO heterostructures via facile thermal treatment process for enhanced photocatalytic hydrogen production**, *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 39, pp. 9985 -9993, 2014.
- [38] A. Yahaya, M. Gondal y A. Hameed, **Selective laser enhanced photocatalytic conversion of CO₂ into methanol**, *Chemical Physics Letters*, nº 400, p. 206–212, 2004.
- [39] G. Mahmodi, S. Sharifnia, F. Rahimpour y S. Hosseini, **Photocatalytic conversion of CO₂ and CH₄ using ZnO coated mesh:Effect of operational parameters and optimization**, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, vol. 111, p. 31–40, 2013.

- [40] J. Núñez, V. de la Peña O'Shea, P. Jana, J. M. Coronado y D. Serrano, **Effect of copper on the performance of ZnO and ZnO_{1-x}N_x oxides as CO₂ photoreduction catalysts**, *Catalysis Today*, vol. 209, pp. 21-27, 2013.
- [41] L. Collado, P. Jana, B. Sierra, J. Coronado, P. Pizarro, D. Serrano y V. de la Peña O'Shea, **Enhancement of hydrocarbon production via artificial photosynthesis due to synergetic effect of Ag supported on TiO₂ and ZnO semiconductors**, *Chemical Engineering Journal*, vol. 224, p. 128–135, 2013.
- [42] S. Anandan, A. Vinu, K. Sheeja Lovely, N. Gokulakrishnan, P. Srinivasu, T. Mori, V. Murugesan, V. Sivamurugan y K. Ariga, **Photocatalytic activity of La-doped ZnO for the degradation of monocrotophos in aqueous suspension**, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol. 266, p. 149–157, 2007.
- [43] M. Mittal, M. Sharma y O. Pandey, **UV–Visible light induced photocatalytic studies of Cu doped ZnO nanoparticles prepared by co-precipitation method**, *Solar Energy*, vol. 110, p. 386–397, 2014.
- [44] M. Fu, Y. Li, S. Wu, P. Lu, J. Liu y F. Dong, **Sol–gel preparation and enhanced photocatalytic performance of Cu-doped ZnO nanoparticles**, *Applied Surface Science*, vol. 258, p. 1587– 1591, 2011.
- [45] L. Nehru, V. Swaminathan y C. Sanjeeviraja, **Rapid synthesis of nanocrystalline ZnO by a microwave-assisted combustion method**, *Powder Technology*, vol. 266, pp. 29-33, 2012.
- [46] M. Ahmad, E. Ahmed, Z. Hong, X. Jiao, T. Abbas y N. Khalid, **Enhancement in visible light-responsive photocatalytic activity by embedding Cu-doped ZnO nanoparticles on multi-walled carbon nanotubes**, *Applied Surface Science*, vol. 285, p. 702– 712, 2013.
- [47] X. He, H. Qian, Q. Zhi, M. Zhang, J. Luo, R. He y Q. Zeng, **Investigation on the enhancement of ultraviolet emission in Ag-ZnO microrods**, *Applied Surface Science*, vol. 283, p. 571– 576, 2013.
- [48] C. Karunakaran, V. Rajeswar y P. Gomathisankar, **Combustion synthesis of ZnO and Ag-doped ZnO and their bactericidal and photocatalytic activities**, *Superlattices and Microstructures*, vol. 50, p. 234–241, 2011.

- [49] X. Wan, X. iang, C. Zhang, X. Li, W. Liang, H. Xu y S. Lan, **Morphology controlled syntheses of Cu-doped ZnO, tubular Zn(Cu)O and Ag decorated tubular Zn(Cu)O microcrystals for photocatalysis**, *Chemical Engineering Journal*, vol. 272, p. 58–68, 2015.
- [50] X. Chen, H.-Y. Zhu, J.-C. Zhao, Z.-F. Zheng y X.-P. Gao, **Visible-Light-Driven Oxidation of Organic Contaminants in Air with Gold Nanoparticle Catalysts on Oxide Supports**, *Angewandte Chemie International*, vol. 47, p. 5353–5356, 2008.
- [51] M. Samadi, M. Zirak, M. Naseri, E. Khorashadizade y A. Z. Moshfegh, **Recent progress on doped ZnO nanostructures for visible-light photocatalysis**, *Thin Solid Films*, pp. 1-18, 2016.
- [52] M.-Y. Chiang y H. N. Lin, **Enhanced photocatalysis of ZnO nanowires co-modified with cuprous oxide and silver nanoparticles**, *Materials Letters*, vol. 160, p. 440–443, 2015.
- [53] V. Senay, S. Pat, S. Korkmaz, T. Aydogmus, S. Elmas, S. Özen, N. Ekem y M. Z. Balbag, **ZnO thin film synthesis by reactive radio frequency magnetron sputtering**, *Applied Surface Science*, pp. 1-4, 2013.
- [54] Y. Li, W.-N. Wang, Z. Zhan, M.-H. Woo, C.-Y. Wu y P. Biswas, **Photocatalytic reduction of CO₂ with H₂O on mesoporous silica supported Cu/TiO₂ catalysts**, *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 100, pp. 386-392, 2010.
- [55] A. W. Bott, **Electrochemistry of Semiconductors**, *Current Separations*, vol. 17, nº 3, pp. 87-91, 1998.
- [56] A. Abidov, B. Allabergenov, O. ursunkulov, L. He, B.-H. Park, H.-J. Kim y S. Kim, **Methanol Artificial Photosynthesis Using Iron Doped TiO₂**, *Journal of Biobased Materials and Bioenergy*, vol. 8, nº 2, pp. 1-5, 2014.
- [57] S. Kumar, 30 Marzo 2016. [En línea]. Available: http://www.uobabylon.edu.iq/eprints/publication_11_8282_250.pdf.
- [58] N. M. Dimitrijevic, B. K. Vijayan, O. G. Poluektov, T. Rajh, K. A. Gray, H. He y P. Zapo, **Role of Water and Carbonates in Photocatalytic Transformation of CO₂ to CH₄ on Titania**, *Journal of the American Chemical Society*, vol. 133, p. 3964–3971, 2011.

- [59] I.-H. Tseng, W.-C. Chang y J. Wu, **Photoreduction of CO₂ using sol-gel derived titania and titania-supported copper catalysts**, *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 37, pp. 37-48, 2002.
- [60] O. Ola y M. M. Maroto-Valer, **Review of material design and reactor engineering on TiO₂ photocatalysis for CO₂ reduction**, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, vol. 24, p. 16-42, 2015.
- [61] S. Kaneco, Y. Shimizu, K. Ohta y T. Mizuno, **Photocatalytic reduction of high pressure carbon dioxide using TiO₂ powders with a positive hole scavenger**, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, vol. 115, pp. 223-226, 1998.
- [62] T. Mizuno, K. Adachi, K. Ohta y A. Saji, **Effect of CO₂ pressure on photocatalytic reduction of CO₂ using TiO₂ in aqueous solutions**, *Journal of Photochemistry. and Photobiology A: Chemistry*, vol. 98, pp. 87-90, 1996.
- [63] K. Kocí, L. Obalová, D. Plachá y Z. Lancy, **Effect of Temperature, Pressure and Volume of Reacting Phase on Photocatalytic CO₂ Reduction on Suspended Nanocrystalline TiO₂**, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, vol. 73, pp. 1-13, 2008.
- [64] W. Dodds, L. Stutzman y B. Sollami, **Carbon Dioxide Solubility in Water**, *Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 1, nº 1, pp. 92-95, 1986.
- [65] M. Anpo, H. Yamashita, Y. Ichihashi y S. Ehara, **Photocatalytic reduction of CO₂ with H₂O on various titanium oxide catalysts**, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 396, pp. 21-26, 1995.
- [66] N. Daneshvar, A. Aber, M. S. Dorraji, A. Khataee y M. Rasoulifard, **Photocatalytic degradation of the insecticide diazinon in the presence of prepared nanocrystalline ZnO powders under irradiation of UV-C light**, *Separation and Purification Technology*, vol. 58, pp. 91-98, 2007.
- [67] A. D. Handoko, K. Li y J. Tang, **Recent progress in artificial photosynthesis: CO₂ photoreduction to valuable chemicals in a heterogeneous system**, *Current Opinion in Chemical Engineering*, vol. 2, p. 200-206, 2013.

RESUMEN AUTOBIOGRÁFICO

Arturo Torres Sánchez

Candidato para el Grado de

Maestro en Ciencias con Orientación en Ingeniería Ambiental

Tesis: **SÍNTESIS DE ZnO DOPADO CON Ag, La y Cu MEDIANTE LA TÉCNICA DE SOLUCIÓN NITAL PARA LA REDUCCIÓN DE CO₂**

Campo de Estudio: **Ingeniería Ambiental**

Biografía:

Nacido en Monterrey, Nuevo León el 30 de Julio de 1988. Hijo de Arturo Torres Solís y Delfina Sánchez Méndez.

Formación académica:

- 2014-2016 Maestría en Ciencias con Orientación en Ingeniería Ambiental. Facultad de Ingeniería Civil, Universidad Autónoma de Nuevo León.
- 2006-2011 Químico Farmacéutico Biólogo, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de Nuevo León.

Experiencia profesional:

- 2013-2014 Clínica Practimed
Químico Laboratorista
- 2012-2013 Botanas y derivados S.A. de C.V.

Analista de calidad

Experiencia internacional:

2015 Participación en el programa “The University of Manchester- CONACYT Research School”, Manchester, Reino Unido.

Presentaciones en eventos internacionales:

2015 Synthesis of Ag-, Cu- and La-doped ZnO from Nital solution and its application in the photocatalytic reduction of CO₂. A. Torres-Sánchez, C. Gómez-Solís, L. M. Torres-Martínez; XXIV International Materials Research Congress. Cancún, México.