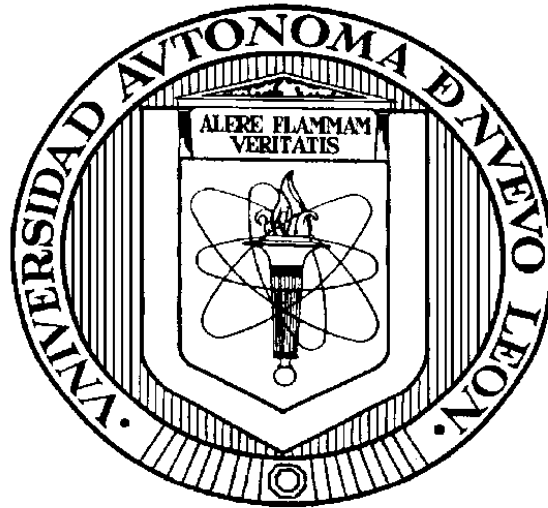


**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL**



TESIS

**SÍNTESIS DE MATERIALES LAMINARES EN UN PASO Y SU
DESEMPEÑO EN LA FOTO-CONVERSIÓN DE DIÓXIDO DE CARBONO
A COMBUSTIBLES RENOVABLES**

POR

I.Q. MARTHA ESTEFANIA FLORES FLORES

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

ENERO, 2018

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL
SUBDIRECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO**



TESIS

**SÍNTESIS DE MATERIALES LAMINARES EN UN PASO Y SU
DESEMPEÑO EN LA FOTO-CONVERSIÓN DE DIÓXIDO DE CARBONO
A COMBUSTIBLES RENOVABLES**

POR

I.Q. MARTHA ESTEFANIA FLORES FLORES

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

ENERO, 2018

**SÍNTESIS DE MATERIALES LAMINARES EN UN PASO Y SU DESEMPEÑO
EN LA FOTO-CONVERSIÓN DE DIÓXIDO DE CARBONO A
COMBUSTIBLES RENOVABLES**

DRA. LETICIA M. TORRES GUERRA

Director de Tesis

DRA. EDITH LUÉVANO HIPÓLITO

Co-Director de Tesis

DRA. LORENA GARZA TOVAR

Evaluador de Tesis

DR. CÉSAR ANTONIO JUÁREZ ALVARADO

Subdirector de Estudios de Posgrado

RESUMEN

Martha Estefania Flores Flores

Fecha de Graduación: XXXX

Universidad Autónoma de Nuevo León

Facultad de Ingeniería Civil

Título de Estudio: **Síntesis de materiales laminares en un paso y su desempeño en la foto-conversión de dióxido de carbono a combustibles renovables.**

Número de páginas: XXX **Candidato para el grado de Maestro en Ciencias con orientación en Ingeniería Ambiental**

Propósito y Método del Estudio: Actualmente, uno de los problemas ambientales más graves es el aumento de la concentración del gas de efecto invernadero CO₂ en la atmósfera. Dicho incremento promueve cambios drásticos en el clima de manera global. Para reducir el CO₂ de la atmósfera, una de las soluciones potenciales es la captura y conversión de CO₂ a compuestos de valor agregado CH₃OH, CHOH, CH₄ y CO mediante fotocatalisis heterogénea, bajo

irradiación solar o artificial. Se recomienda emplear fotocatalizadores con sitios básicos, altas áreas superficiales para promover la adsorción del CO₂, así como un bajo tamaño de partícula y potenciales adecuados de la banda de conducción de los fotocatalizadores. En el presente trabajo de investigación se propone el uso de los hidróxidos laminares: i) Mg(OH)₂, ii) Mg(OH)₂-CuO y iii) Mg₆Al₂(OH)₁₆(CO₃)•4H₂O. Los materiales obtenidos fueron caracterizados mediante difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido, espectroscopía UV-visible, espectroscopía FTIR, fisisorción de N₂, análisis térmico-diferencial, así como por diversas técnicas electroquímicas. La evaluación de la reducción fotocatalítica de CO₂ se llevó a cabo en fase líquida y gas, lo que involucró la implementación de métodos de detección y cuantificación de los productos de reacción obtenidos. **Contribuciones y Conclusiones:** Se obtuvieron los hidróxidos laminares Mg(OH)₂, Mg(OH)₂-CuO y Mg₆Al₂(OH)₁₆(CO₃)•4H₂O por el método de hidrotérmal asistido por microondas a bajas temperaturas (100°C), tiempos cortos de reacción (<40 min) y con materias primas de bajo costo, en comparación con los métodos convencionales de síntesis reportados hasta el momento para estos materiales. Adicionalmente, se implementaron métodos complejométricos para la detección de CH₃OH y HCOH en medio líquido. En las reacciones de reducción fotocatalítica de CO₂ en fase líquida, se encontró que las muestras de Mg(OH)₂ no presentaron actividad para reducir el CO₂ a combustibles solares, sin embargo estos materiales mostraron porcentajes de carbonatación de hasta 49%, superando el porcentaje reportado por escorias de Ca(OH)₂ y Mg(OH)₂, que alcanzaron porcentajes de

captura de 40%. Las muestras carbonatas mostraron actividad fotocatalítica para reducir el CO_2 a CH_3OH y HCOH , lo anterior debido a que los carbonatos adsorbidos promueven un mecanismo alternativo de reacción para llevar a cabo la reducción de CO_2 , probablemente por la intervención de los radicales CO_2^- adsorbidos en la superficie del material carbonatado. En el compuesto $\text{Mg}(\text{OH})_2\text{-CuO}$, la generación de HCOH y CH_3OH estuvo directamente relacionada con el potencial asociado con la banda de conducción de los materiales y la presencia de Cu_2O , la que promovió modificar la selectividad de la reacción hacia la producción de CH_3OH . Las muestras $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}(\text{CO}_3)\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ mostraron actividad fotocatalítica para reducir el CO_2 a CH_3OH y HCHO . El tipo de precursor, cristalinidad y la posición adecuada de su banda de conducción promovieron la producción de estos combustibles solares. En particular, la producción de CH_3OH fue hasta 45 veces mayor en comparación con lo reportado por otros hidróxidos dobles laminares. En las reacciones de reducción fotocatalítica de CO_2 en fase gas, no se registraron producciones de CO y CH_4 significativas en las condiciones de reacción evaluadas. Sin embargo, se detectó la generación de ambos gases por debajo del límite de detección del método utilizado.

Dra. Leticia M. Torres Guerra
Director de Tesis

Dra. Edith Luévano Hipólito
Co-Director de Tesis

*Justo en este día de plenitud, cuando todo madura
y no sólo la uva se vuelve dorada, ha invadido mi
vida un rayo de sol: he mirado hacia atrás, he
mirado hacia adelante y jamás he visto tanto y
tan bueno.*

Friedrich Nietzsche.

DEDICATORIA

A Dios, por permitirme llegar a este momento tan especial en mi vida.

A mí Padre, Sergio Flores, porque con su esfuerzo, dedicación y confianza me ha dado la pauta para realizarme en mis estudios y mi vida.

A mi Madre, Hortencia Flores, por la confianza y apoyo incondicional. Gracias por creer en mí.

A mis queridos hermanos: Juan Eduardo y Ulises. Ustedes son y serán siempre mi motivación.

A mí amado sobrino Emiliano.

A mis Abuelos, Abuelas, Tíos, Tías, Primos y Primas, esto es por ustedes.´.

AGRADECIMIENTOS

A mi maestra y directora de tesis, la Dra. Leticia M. Torres Guerra, por sus conocimientos, orientaciones, paciencia y motivación durante este trabajo. Muchas Gracias por creer en mí.

A mi co-directora de tesis, la Dra. Edith Luévano por su guía, por el tiempo invertido, paciencia y orientación durante en este trabajo. Muchas Gracias.

Al evaluador externo, la Dra. Lorena Garza Tovar, por el tiempo dedicado a evaluar la presente Tesis.

A todos mis maestros del programa de Maestría en Ciencias con Orientación en Ingeniería Ambiental, que me brindaron sus conocimientos, experiencias y apoyo para formarme como un Maestro en Ciencias.

A todo el equipo técnico y administrativo del Departamento de Ecomateriales y Energía, por su apoyo y disponibilidad.

A mis compañeros y amigos de la maestría, por su ayuda, apoyo y por compartir experiencias maravillosas durante este tiempo.

A mis amigos de la vida, gracias por siempre motivarme y creer en mí.

AGRADECIMIENTOS INSTITUCIONALES

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por la beca otorgada con el número de becario 598840.

A la Universidad Autónoma de Nuevo León, por haberme dado la oportunidad de cursar la Maestría en Ciencias con orientación en Ingeniería Ambiental.

Al Departamento de Ecomateriales y Energía, del Instituto de Ingeniería Civil, por facilitarme los conocimientos, la infraestructura y los recursos durante el trabajo experimental de esta investigación.

TABLA DE CONTENIDO

Capítulo	Página
Capítulo 1. INTRODUCCIÓN	1
1.1 Problemática ambiental.....	1
1.2 Tecnologías para captura y conversión de CO ₂	4
1.3 Conversión de CO ₂ a través de la fotocatalisis heterogénea.....	8
1.4 Materiales semiconductores utilizados en fotocatalisis para reducción de CO ₂	11
1.5 Métodos de evaluación de los productos de fotorreducción de CO ₂	15
1.6 Análisis crítico de la bibliografía de materiales laminares aplicados a la conversión fotocatalítica de CO ₂	18
1.6.1 Hidróxido laminar Mg(OH) ₂	18
1.6.2 Hidróxidos doble laminares (HDL).....	23
1.7 Uso de compósitos a base de cobre.....	35
1.8 Justificación.....	38
1.9 Hipótesis.....	39
1.10 Objetivos.....	39
Capítulo 2. MÉTODO EXPERIMENTAL	41
2.1 Síntesis de hidróxidos laminares.....	42
2.1.1 Síntesis del hidróxido laminar Mg(OH) ₂	42
2.1.2 Síntesis del hidróxido doble laminar Mg ₆ Al ₂ (OH) ₁₆ CO ₃ •4H ₂ O.....	44
2.2 Caracterización de los materiales.....	46
2.3 Experimentos fotocatalíticos para la reducción de CO ₂ en fase líquida.....	53
2.4 Experimentos fotocatalíticos para la reducción de CO ₂ en fase gas.....	54
2.5 Determinación de metanol y formaldehído mediante métodos complejométricos.....	55
2.6 Determinación de formaldehído mediante cromatografía de líquidos de alta resolución.....	57
2.7 Determinación volumétrica de especies carbonatadas.....	59
Capítulo 3. DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS	61
3.1 Mg(OH) ₂	62
3.1.1 Síntesis.....	63
3.1.2 Caracterización.....	63
3.1.3 Evaluación de los productos de reacción en la reducción fotocatalítica de CO ₂	71
3.1.4 Evaluación de la capacidad de captura de CO ₂	74

3.1.5 Evaluación fotocatalítica del $Mg_5(CO_3)_4(OH)_2 \cdot 4H_2O$ en la reacción de reducción de CO_2	81
3.2 $Mg(OH)_2 \cdot CuO$.....	84
3.2.1 Síntesis.....	85
3.2.2 Caracterización.....	85
3.2.3 Evaluación fotocatalítica de los compósitos Mg-Cu-x en la reducción de CO_2	99
3.3 $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$.....	107
3.3.1 Síntesis.....	108
3.3.2 Caracterización.....	110
3.3.3 Evaluación fotocatalítica del $MgAlCO_3$ en la reacción de reducción del CO_2	124
CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....	131
ANEXOS.....	136
REFERENCIAS.....	154

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla	Página
1.1 Solventes, sorbetos sólidos y membranas usadas en postcombustión.....	6
1.2 Reacciones y potenciales rédox en la conversión de CO ₂ a combustibles de base solar.....	10
1.3 Materiales empleados en la fotorreducción de CO ₂	13
1.4 Producción mundial de materiales a base de Magnesio en 2016.....	20
1.5 Resumen de reportes sobre la captura de CO ₂ empleando como Mg(OH) ₂	21
1.6 Descripción de algunos métodos de síntesis de los HDL.....	31
2.1 Concentración de precursores y condiciones de reacción para la síntesis del Mg(OH) ₂ y Mg-Cu-x.....	44
2.2 Diseño experimental utilizado para la síntesis de los hidróxidos dobles laminares.....	45
2.3 Estándares para la construcción de la curva de calibración.....	58
3.1 Tamaño de cristalito de las muestras de Mg(OH) ₂	65
3.2 Distribución de tamaño de partícula de las muestras de Mg(OH) ₂	66
3.3 Área superficial específica de las muestras de Mg(OH) ₂	68
3.4 Tamaño de cristalito y porcentaje de distorsión de las muestras de Mg-Cu-x.....	87
3.5 Resultados del análisis EDS de las muestras de Mg-Cu-x.....	91
3.6 Área superficial específica de las muestras de Mg-Cu-x.....	92
3.7 Energía de banda prohibida (E _g) de las muestras de Mg-Cu-x...	94
3.8 Tamaño de cristalito y parámetros de red (<i>a</i> y <i>c</i>) de los MgAl CO ₃	111
3.9 Área superficial y porosidad de los MgAl CO ₃	114
3.10 Presión generada durante la reacción de la fotoreducción de CO ₂	130

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura		Página
1.1	Esquema representativo del efecto invernadero.....	2
1.2	Proyección del incremento de la temperatura terrestre en las próximas décadas.....	3
1.3	Tecnologías para la captura, almacenamiento y conversión del CO ₂	5
1.4	Mecanismo de reducción fotocatalítica del CO ₂	9
1.5	Posición de las bandas de valencia y conducción de diferentes materiales semiconductores a pH 5.....	12
1.6	Estructura del Mg(OH) ₂	18
1.7	Estructura del hidróxido doble laminar.....	23
1.8	Conversión de CO ₂ hacia CO, O ₂ , CH ₄ y H ₂ usando diferentes HDL como fotocatalizador.....	26
1.9	Conversión de CO ₂ hacia CH ₃ OH y CO usando HDL con Cu..	28
2.1	Estructura cristalina hexagonal.....	48
2.2	Celda de cuarzo con tres electrodos y materiales fijados en ITO.....	52
2.3	Sistema de reacción para la reducción fotocatalítica de CO ₂ en fase líquida.....	54
2.4	Sistema de reacción para la reducción fotocatalítica de CO ₂ en fase gas.....	55
3.1	Difractogramas de las muestras obtenidas de Mg(OH) ₂	64
3.2	Micrografías SEM de las muestras Mg(OH) ₂ -100°C, Mg(OH) ₂ -150°C y Mg(OH) ₂ -180°C y Planos (001) y (100) en la estructura hexagonal.....	66
3.3	Distribución de tamaño de partícula del Mg(OH) ₂ sintetizado a diferentes temperaturas.....	67
3.4	Isotermas de adsorción-desorción de Mg(OH) ₂ sintetizado a diferentes temperaturas.....	69
3.5	Espectros de absorbancia del Mg(OH) ₂ sintetizado a diferentes temperaturas.....	70
3.6	Espectro de absorción UV-Vis de prueba de fotólisis.....	72
3.7	Espectro de absorción UV-Vis de los productos de reacción empleando Mg(OH) ₂ como fotocatalizador.....	73
3.8	Evaluación de productos de reacción empleando Mg(OH) ₂ como fotocatalizador en la reducción de CO ₂	74
3.9	Difractogramas de las muestras de Mg(OH) ₂ después de que fueron evaluadas como fotocatalizadores en la reducción de CO ₂	75

3.10	Análisis TGA/DTA de las muestras de Mg(OH) ₂ , antes y después de ser usadas como fotocatalizadores en la reducción de CO ₂	77
3.11	Porcentaje de CO ₂ convertido a CO ₃ usando usando Mg(OH) ₂ como sorbente.....	79
3.12	Porcentaje de CO ₂ capturado usando Mg(OH) ₂ como sorbente.....	80
3.13	Espectro de absorción UV-Vis de la evaluación fotocatalítica de las muestras recuperadas de Mg(OH) ₂	81
3.14	Evaluación de productos de reacción empleando Mg ₅ (CO ₃) ₄ (OH) ₂ ·4H ₂ O como fotocatalizador en la reducción de CO ₂	82
3.15	Evolución temporal del potencial de circuito abierto (OCP) en la oscuridad (OFF) y bajo iluminación (ON).....	83
3.16	Difractogramas de las muestras Mg-Cu-x.....	87
3.17	Espectro XPS de las muestras Mg-Cu-x.....	88
3.18	Espectro XPS de Cu2p las muestras Mg-Cu-x.....	89
3.19	Micrografías SEM de las muestras Mg-Cu-x.....	90
3.20	Mapeos por EDS de las muestras de Mg-Cu-x.....	
3.21	Isotermas las muestras Mg-Cu-x.....	93
3.22	Espectros de absorbancia de las muestras Mg-Cu-x.....	95
3.23	Gráficas Nyquist de las muestras Mg-Cu-x.....	96
3.24	Voltamperometría lineal de las muestras Mg-Cu-x.....	97
3.25	Gráficos de Mott-Schottky de las muestras Mg-Cu-x.....	98
3.26	Diagrama de posición de bandas de las muestras Mg-Cu-x....	99
3.27	Espectro de absorción UV-Vis de los productos de reacción empleando Mg-Cu-x como fotocatalizador.....	100
3.28	Evaluación de los productos de reacción empleando Mg-Cu-x como fotocatalizador en la reducción de CO ₂ en fase líquida...	101
3.29	Diagrama de bandas de HMg-100°C y CuO.....	102
3.30	Mecanismo de reacción propuesto en cómposito Mg-Cu-x.....	104
3.31	Evaluación de los productos de reacción empleando Mg-Cu-x como fotocatalizador en la reducción de CO ₂ en fase gas.....	106
3.32	Difractogramas de los MgAl CO ₃ sintetizados usando acetato y nitrato como fuente de Mg ⁺²	111
3.33	Isotermas de los MgAl CO ₃ sintetizados usando acetato y nitrato como fuente de Mg ⁺²	115
3.34	Gráfico de contorno de pH vs. tiempo de radiación de microondas y su relación con la porosidad de las muestras de MgAl CO ₃	116
3.35	Espectros de infrarrojo de los MgAl CO ₃ sintetizados usando acetato y nitrato como precursor de Mg ⁺²	117
3.36	Espectros de absorbancia de los MgAl CO ₃ sintetizados usando acetato y nitrato como fuente de Mg ⁺²	118
3.37	Gráfico de Bode Module de los MgAl CO ₃	119
3.38	Voltamperometría lineal de los MgAl CO ₃	120

3.40	Gráficos de Mott-Schottky de los MgAl CO ₃	122
3.41	Diagrama de posición de bandas los MgAl CO ₃	124
3.42	Espectro de absorción UV-Vis de los productos reacción empleando MgAl CO ₃ como fotocatalizador.....	125
3.43	Evaluación de CH ₃ OH y HCHO como productos de reacción en la reducción fotocatalítica de CO ₂	127
3.44	Cromatograma de la formación de formaldehído utilizando HDL-A-20min-pH5 como fotocatalizador.....	129

Capítulo 1

INTRODUCCIÓN

1.1 Problemática ambiental

El inicio de la Revolución Industrial en el siglo XVIII marcó la pauta en el uso extensivo de combustibles fósiles para satisfacer la necesidad energética mundial. El crecimiento acelerado de la población y del sector industrial, así como la búsqueda de mejores condiciones de vida han incrementado el uso de los combustibles fósiles en forma exponencial y estos combustibles durante el proceso de combustión emiten gases contaminantes. El producto principal de la combustión de los combustibles fósiles es el dióxido de carbono (CO_2); sin embargo, debido a diversos factores, la combustión no puede completarse hacia la formación de CO_2 y generalmente se emite monóxido de carbono (CO), metano (CH_4) y gases del tipo NO_x y SO_x , que son producto de una mala calidad de los combustibles. Algunos de los compuestos emitidos en fase gaseosa, a partir de la combustión de los combustibles fósiles, se conocen como gases de efecto invernadero (GEI). El efecto invernadero es un fenómeno en el que los gases GEI (CO_2 , CH_4 , N_2O y CFC) retienen en la atmósfera parte de la energía térmica proveniente de la radiación reflejada por el suelo tras haber sido calentado por la radiación solar (Figura 1.1) [1].

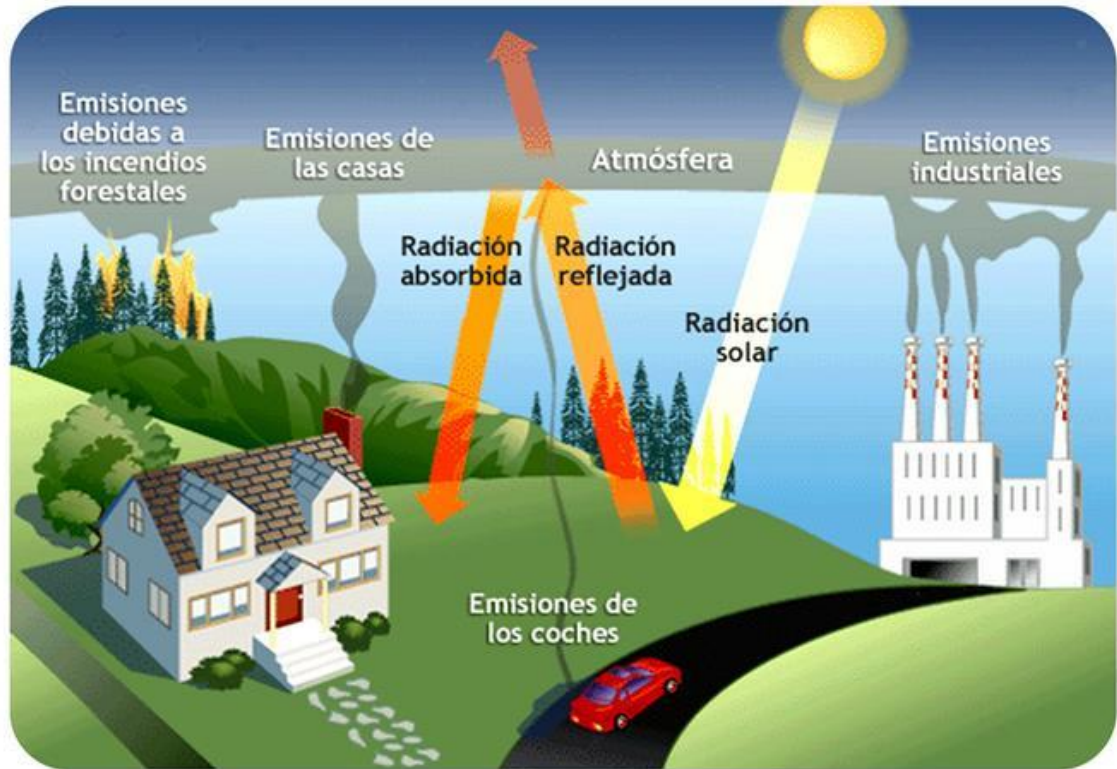


Figura 1.1 Esquema representativo del efecto invernadero [1] .

Los gases de efecto invernadero tienen la propiedad de absorber radiación infrarroja, lo que permite conservar la temperatura terrestre a 15 °C y mantener las condiciones idóneas para el desarrollo de la vida. No obstante, hay un exceso en la concentración de los GEI en la atmósfera, lo que provoca la acumulación de energía térmica y un incremento paulatino de la temperatura terrestre (Figura 1.2). En la última década, la temperatura terrestre se ha incrementado 0.2 °C, y se estima que en el año 2050 dicho incremento sea 1.7 °C, lo que causaría diversos efectos adversos en el medio ambiente tales como sequías, inundaciones, formación de huracanes, incremento en el nivel del mar debido al

derretimiento de los casquetes polares, especies en peligro de extinción, entre otras. Al conjunto de estos fenómenos se le conoce como cambio climático [2].

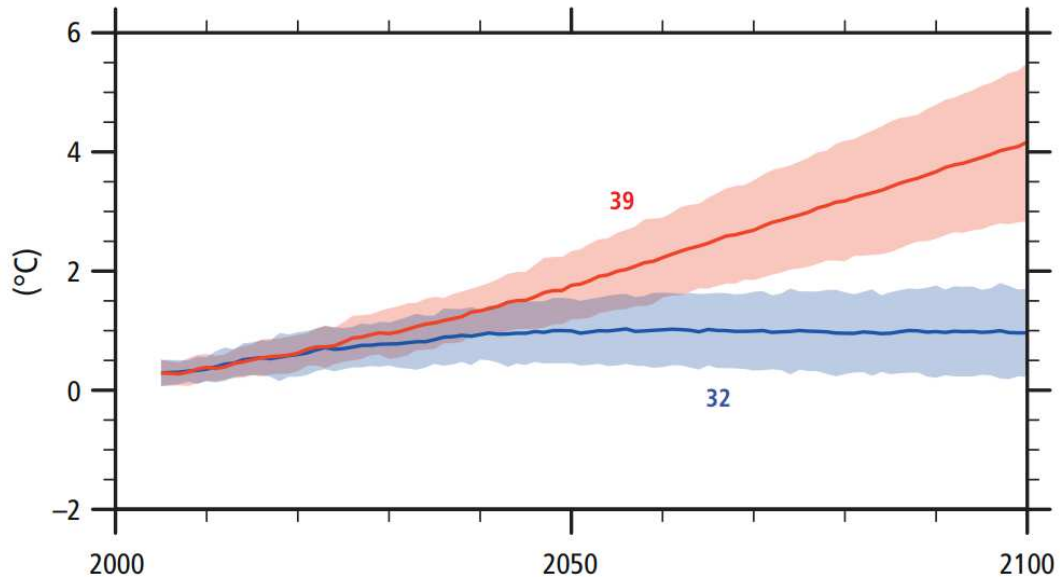


Figura 1.2 Proyección del incremento de la temperatura terrestre en las próximas décadas [3].

De acuerdo con el Panel Intergubernamental del Cambio Climático mejor conocido por sus siglas en inglés IPCC, el CO₂ es el gas de efecto invernadero emitido en mayor proporción, en relación con los otros GEI. Específicamente, el uso de combustibles fósiles contribuye con un 65% de las emisiones, seguido por la silvicultura y el uso del suelo con un 11%. Además, se proyecta que su incremento sea exponencial en las próximas décadas, alcanzando valores de hasta 2500 GtC (Gigatoneladas de carbono) [3].

Con base en lo anterior, es necesario sustituir el uso de combustibles fósiles para reducir las emisiones de CO₂ por fuentes alternas de energías limpias y renovables como la solar, la eólica, la hidráulica y la geotérmica, entre otras. En particular, México cuenta con un enorme potencial de energía solar de alrededor de 6.3 kWh m⁻². Dicho valor es alto, en comparación con otros países como Alemania (3.2 kWh m⁻²), donde se hace un uso extensivo de este tipo de energía renovable para satisfacer su requerimiento energético [4]. Por otro lado, además del uso e implementación de energías renovables es necesario proponer e implementar alternativas que permitan mitigar las altas concentraciones de CO₂ en la atmósfera, para abatir el cambio climático.

1.2 Tecnologías para la captura y conversión del CO₂

Las tecnologías utilizadas actualmente para llevar a cabo la reducción de CO₂ de la atmósfera pueden clasificarse en dos grupos: 1) almacenamiento y 2) conversión (Figura 1.3). En primera instancia, el CO₂ se puede almacenar o capturar en fuentes estacionarias de generación, a través de la implantación de etapas secundarias en sus procesos de combustión, tales como la precombustión, la postcombustión y la oxcombustión. Posteriormente, éste es conducido para su almacenamiento en depósitos oceánicos o geológicos, con una porosidad y composición química adecuada. Dichas aplicaciones han ganado un interés reciente, debido a que se ha considerado a este gas con fines comerciales para la recuperación de aceites y crudo en profundidades bajas [5].

Una vez capturado el CO₂, puede ser convertido a compuestos de valor agregado a través de procesos bioquímicos, electroquímicos y fotoquímicos [6,7,8].

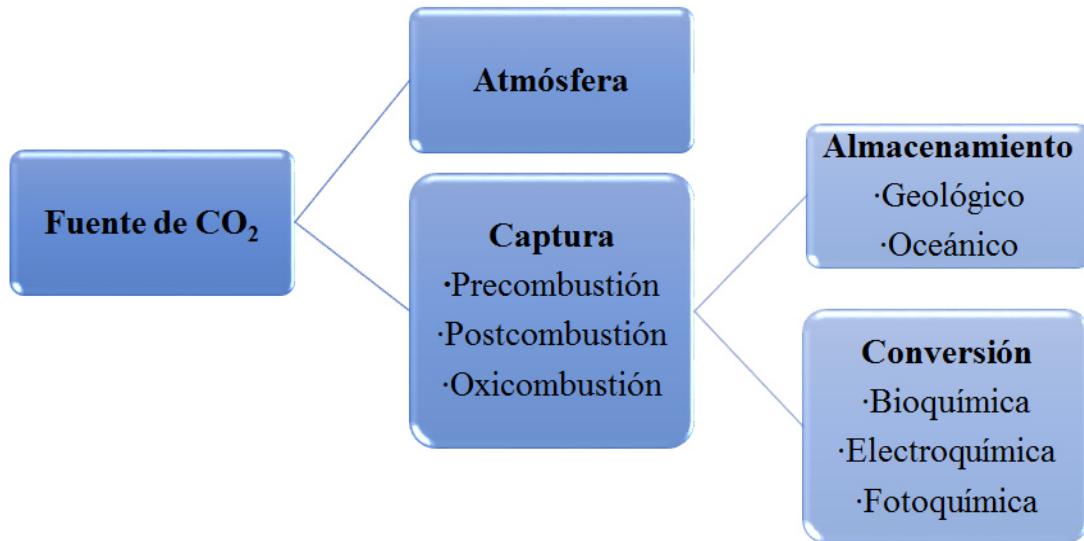


Figura 1.3 Tecnologías para la captura, almacenamiento y conversión del CO₂ [5].

Dentro de los procesos de captura de CO₂ implementados en la actualidad, el proceso de precombustión y la postcombustión involucran la captura selectiva de CO₂ mediante el uso de solventes, sorbentes y membranas (Tabla 1.1), el cual posteriormente es recuperado mediante la aplicación de energía térmica para desorberlo y transportarlo a la fuente de aplicación [9,10]. Por otro lado, la oxicombustión involucra ambientes de reacción ricos en oxígeno, lo que promueve una combustión más completa y corrientes de gases de combustión ricas en CO₂, vapor de agua y oxígeno, los cuales son separados mediante enfriamiento [11]. Una vez separado de los demás gases, el CO₂ es almacenado para su uso posterior. Cuando estos procesos endotérmicos son implementados

en las plantas de generación de energía incrementan los costos de producción y vuelven poco atractivas para fines comerciales a las tecnologías antes mencionadas.

Tabla 1.1 Solventes, sorbentes sólidos y membranas usadas en postcombustión [12].

Categoría	Sustancia /Material	Ventajas	Desventajas
Solventes	C ₂ H ₇ NO, NH ₃ , sales de aminoácidos, éter poliglicol, líquidos iónicos y soluciones con metales alcalinos (OH ⁻ , CO ₃ ²⁻ o PO ₄ ³⁻).	<ul style="list-style-type: none"> • Los disolventes proporcionan la fuerza motriz necesaria para la captura selectiva de CO₂. • Buena transferencia de calor. 	<ul style="list-style-type: none"> • Se requiere aplicar energía para regenerar el disolvente, además para calentar, enfriar y bombear el agua.
Sorbentes sólidos	Carbón activado, zeolitas, silica gel, MOF's, MO, OH ⁻ , CO ₃ ²⁻ o PO ₄ ³⁻	<ul style="list-style-type: none"> • Proceso en seco. • Los sitios del solvente proporcionan un elevado volumen para reaccionar. • Requerimientos energéticos menores que con el uso de disolventes. 	<ul style="list-style-type: none"> • Altas caídas de presión. • La transferencia de calor en sólidos es más compleja que en los líquidos.
Membranas	Membranas a base de poliamidas, zeolitas y fluoropolímeros.	<ul style="list-style-type: none"> • No se emplean compuestos adicionales. • Sin carga de vapor. • Diseños sencillos y modulares. 	<ul style="list-style-type: none"> • Dificultad para escalar. • Se requieren etapas múltiples y altas selectividades.

En resumen, la implementación de los procesos de captura y almacenamiento de CO₂ ofrecen una solución a corto plazo, involucran altos costos operativos, requieren la implantación de infraestructura y, además, se tiene que considerar

el impacto ambiental del almacenamiento de CO₂ en los depósitos oceánicos y geológicos. Como alternativa a esto, se ha propuesto que el CO₂ recuperado a partir de procesos industriales pueda ser convertido en combustibles alternos tales como: el ácido fórmico (HCOOH), el metanol (CH₃OH), el monóxido de carbono, el metano, el etano (C₂H₆) y el etileno (C₂H₄). Para este propósito, uno de los procesos más estudiados es la reducción electroquímica de CO₂, que se fundamenta en la transferencia de carga a través de un líquido (electrólito) y un sólido como cátodo (electrocatalizador). Sin embargo, el proceso descrito requiere avances en el desarrollo de catalizadores eficientes y estables, electrólitos, así como el diseño de reactores que permitan su escalamiento y rentabilidad [6]. Por otra parte, se ha estudiado la conversión de CO₂ por medio de microalgas, las que en presencia de luz y nutrientes son capaces de generar una biomasa que puede ser convertida en biocombustibles como el biodiesel (C₂₀H₄₀O₂); no obstante, este proceso requiere la implementación de técnicas y tecnologías para el cultivo a gran escala de microalgas que representan un alto costo [7]. Otra opción es a través de la reacción Fischer–Tropsch, en la que el CO₂ es hidrogenado para obtener una mezcla de hidrocarburos y compuestos oxigenados; sin embargo, esta tecnología implica la liberación de CO₂ y altas temperaturas de proceso (800 °C) [13,14].

Otro proceso que permite la conversión de CO₂ a productos de valor agregado de base solar es la fotocatalisis heterogénea, que consiste en el uso de semiconductores como fotocatalizadores, en una reacción bajo irradiación de luz

solar (natural o artificial). Debido a la naturaleza renovable y disponible de la energía solar, la fotocatalisis heterogénea es un proceso altamente prometedor.

1.3 Conversión de CO₂ a través de la fotocatalisis heterogénea

El CO₂ es una molécula altamente estable debido a su doble enlace C=O ($\Delta H=800$ kJ/mol) [8]. El rompimiento de estos enlaces es un proceso no espontáneo, por lo tanto, es necesario aplicar energía. Por otra parte, la cinética de la reacción es compleja, debido a las transferencias múltiples de electrones involucradas en estas reacciones. En este contexto, la fotocatalisis heterogénea es un proceso que tiene el potencial para contrarrestar las limitaciones termodinámicas y cinéticas que permitan la conversión química del CO₂ a productos de valor agregado.

La fotocatalisis heterogénea es un proceso avanzado de oxidación que basa su principio de operación en la generación de un par electrón-hueco, en un semiconductor, que generalmente es un óxido semiconductor mejor conocido como fotocatalizador. El proceso inicia cuando un fotocatalizador es irradiado con fotones con energía igual o superior a su energía de banda prohibida (band gap, E_g), para promover la transferencia de un electrón de la banda de valencia (BV) hacia la banda de conducción (BC), generando un par hueco-electrón. Las especies fotogeneradas migran a la superficie del catalizador, donde pueden participar con las especies ahí adsorbidas para promover reacciones de

oxidación-reducción, o bien, pueden sufrir una recombinación no deseada [15]. En la Figura 1.4 se muestra el mecanismo de la reacción fotocatalítica de CO₂. Las características fisicoquímicas del semiconductor, tales como la estructura cristalina, el área superficial, el band gap, morfología, el tamaño de partícula y la carga superficial, entre otros, tienen influencia en el proceso fotocatalítico [16]. En cuanto al proceso global de reacción, la longitud de onda de la fuente de radiación y masa del fotocatalizador son parámetros que deben ser debidamente optimizados para incrementar la eficiencia de la reacción fotocatalítica [15].

La conversión fotocatalítica de CO₂ puede llevarse a cabo en fase gas o líquida e implica múltiples transferencias de electrones y protones, ruptura de enlaces C-O y formación de enlaces C-H [17]. El producto de estas rupturas y formación de enlaces resulta en la formación de compuestos de bajo peso molecular como HCOOH, HCHO (formaldehído), CH₃OH (metanol), CH₄ y CO.

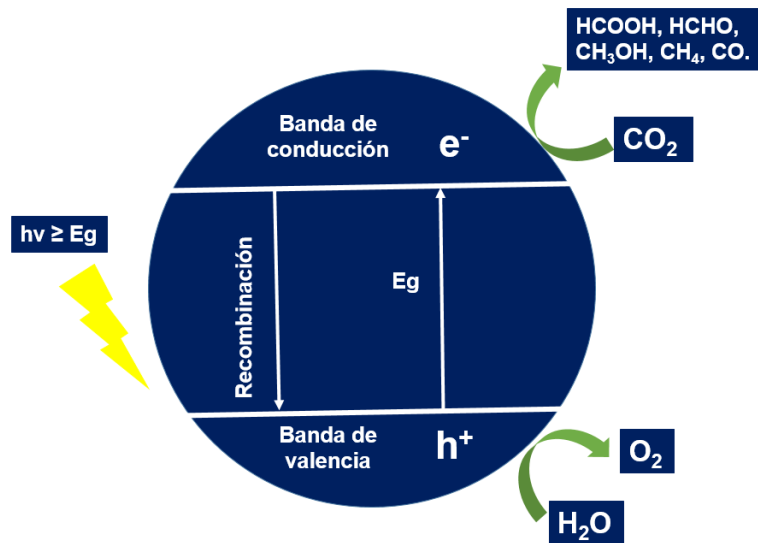


Figura 1.4 Mecanismo de reducción fotocatalítica del CO₂ [8].

En la Tabla 1.2 se muestran las reacciones de formación de los combustibles con base solar, así como los potenciales rédox necesarios para la formación de dichos productos. También, se incluye la reacción de oxidación del agua debido a que proporciona los protones para llevar a cabo la reducción de CO₂ [8,18].

Tabla 1.2 Reacciones y potenciales rédox en la conversión de CO₂ a combustibles de base solar [8,18].

Reacción	Potencial (V) (pH 7)
$\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	-0.53
$\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{HCOOH}$	-0.61
$\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow \text{HCHO} + \text{H}_2\text{O}$	-0.48
$\text{CO}_2 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	-0.38
$\text{CO}_2 + 8\text{H}^+ + 8\text{e}^- \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	-0.24
$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$	-0.41
$\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}^+ \rightarrow \frac{1}{2}\text{O}_2 + 2\text{H}^+$	+0.82

Las reacciones mostradas en la Tabla 1.2 ocurren por diferentes rutas de reacción, las cuales son complejas y aún desconocidas; por lo tanto, representa un reto elucidar los mecanismos de reacción para hacer selectiva la reacción fotocatalítica hacia un producto específico. Sin embargo, se ha propuesto un mecanismo que indica que la reducción de CO₂ en fase gas tiende a la evolución de productos como CH₄ y CH₃OH. Lo anterior se asocia a que el CO₂ se reduce a CO y éste a radicales •CO- que en contacto con •H promueven la evolución hacia CH₄ y CH₃OH y, por el contrario, en un sistema acuoso el CO₂ se reduce a

HCOOH y generalmente este proceso de reacciones consecutivas termina en la evolución hacia CH₃OH [19,20,21]. Por otro lado, una etapa importante en el proceso fotocatalítico de reducción de CO₂ es su adsorción en la superficie del fotocatalizador. En este sentido, se recomienda emplear fotocatalizadores con sitios básicos y altas áreas superficiales para promover la adsorción del CO₂. Ejemplos de estos fotocatalizadores son los hidróxidos dobles laminares [22] y MgO [23], Fe₂O₃ [24], Ga₂O₃ [25], MnO [26], TiO₂ [27], ZnO [28], CuO [29] entre otros.

1.4 Materiales semiconductores utilizados en fotocátalisis para reducción de CO₂.

En 1979, Inoue y col. demostraron por primera vez que el CO₂ puede ser reducido a compuestos de valor agregado, tales como HCHO, CH₃OH y HCOOH, mediante el uso de diversos materiales, tales como TiO₂, ZnO, CdS, GaP, SiC y WO₃. De acuerdo con reportes previos, una de las eficiencias más altas en la producción de metanol fue obtenida al utilizar SiC, debido a su adecuado potencial en la banda de conducción que favoreció la formación de CH₃OH (-0.38 eV). La producción de CH₃OH usando SiC como fotocatalizador resultó ser 10 veces más que la actividad registrada usando el fotocatalizador convencional TiO₂, mientras que el WO₃ y SnO₂ no presentaron actividad debido a que sus bandas de conducción están por debajo del potencial requerido para reducir el CO₂ a CH₃OH (véase Figura 1.5) [30].

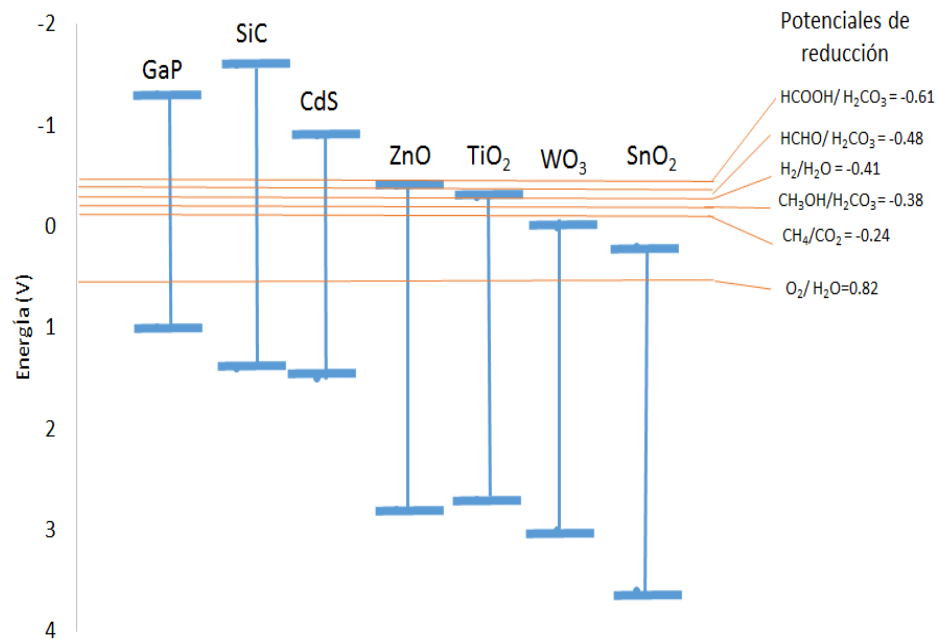


Figura 1.5 Posición de las bandas de valencia y conducción de diferentes materiales semiconductores a pH 5 [30].

A partir de este descubrimiento se ha explorado un gran número de materiales fotocatalizadores, con diversas estructuras cristalinas y composiciones, tales como: óxidos simples, hidróxidos dobles laminares, perovskitas y espinelas. Con el propósito de incrementar la eficiencia en la conversión de CO₂, se han propuesto diversas modificaciones a los fotocatalizadores, tales como el dopado con metales preciosos, metales de transición y la formación de heteroestructuras. En la Tabla 1.3 se muestran algunos ejemplos de estos materiales y su evaluación en la reducción fotocatalítica de CO₂ a compuestos de valor agregado.

Tabla 1.3 Materiales empleados en la fotoreducción de CO₂.

Categoría	Material	Productos de reacción ($\mu\text{mol g}^{-1}\text{h}^{-1}$)							Ref.
		CH ₃ OH	CH ₄	HCOOH	HCHO	CO	H ₂	O ₂	
Óxidos simples	TiO ₂ (Anat.)			0.01					[31]
	TiO ₂ (Rutilo)		0.4						[32]
	TiO ₂ (P25)		14	25					[33]
	ZnO	50			171				[30]
	MgO				0.6		14		[34]
Espinela	CaFe ₂ O ₄	2.5							[35]
ABO₃ perovskita	NaNbO ₃		5						[36]
Dopado	Ag-TiO ₂	0.1	0.4						[37]
	CuO-TiO ₂	442							[38]
	Cu-ZnGa CO ₃	0.2				0.8			[39]
	Au-ZnGa CO ₃	0.12		0.1					[40]
	Ag-ZnGa CO ₃	0.03		0.2					[40]
	Cu ₂ O/SiC	38							[41]
Compósito	AgBr/TiO ₂	16				6			[42]
	NiO/InTaO ₄	1.4							[43]
	CdS(Bi ₂ S ₃)/TiO ₂	32							[44]
	CoPc/TiO ₂	1		45	3.8				[45]
	CoFe CO ₃		1.3			27		1.6	[22]
	NiV CO ₃					36		1.0	[22]

Hidróxidos dobles laminares	ZnCe CO ₃		4.4					33	[34]
	ZnTi CO ₃		3.3					41	[34]
	MgAl CO ₃					2.5		5	[46]

Como se observa en la Tabla 1.3, el producto de reacción de la fotorreducción de CO₂ es una mezcla de compuestos. Es complicado comparar las eficiencias en la reducción de CO₂, debido a que las condiciones de reacción son diferentes, desde el tipo de iluminación, la configuración, la temperatura y la presión del reactor. Sin embargo, se ha podido notar que los materiales con Cu mostraron las tasas de producción más altas, en comparación con los demás materiales revisados. Debido a que el CuO actúa como una trampa de electrones, que inhibe la recombinación del par hueco-electrón y, por lo tanto, se promueve la eficiencia de la reducción fotocatalítica [38]. Como se discutió anteriormente, los mecanismos de reacción al respecto son complejos y existen pocos trabajos que expliquen la selectividad de algunos materiales hacia la producción de un compuesto en particular. Por otra parte, los métodos de evaluación de los productos de fotorreducción de CO₂ deben ser selectivos y eliminar las posibles interferencias, debido a la naturaleza química de los productos de reacción, por lo que es un reto implementar estos métodos.

1.5 Métodos de evaluación de los productos de fotoreducción de CO₂

Hasta el momento, los productos de reacción de la reducción fotocatalítica del CO₂ han sido evaluados mediante cromatografía de gases y líquidos (GC y HPLC) y no se ha explorado el uso de otras técnicas menos costosas como la espectroscopía UV. En el anexo A se presenta la Tabla A.1, la Tabla A.2 y la Tabla A.3, como resumen de los métodos desarrollados para la identificación y cuantificación de los productos de reacción en fase líquida, en particular para HCHO, CH₃OH y HCOOH.

En relación con la cuantificación de los productos de reacción a través de cromatografía de gases, los métodos propuestos en la bibliografía han empleado el uso de helio como fase móvil y un detector de ionización de flama (FID), debido a la naturaleza orgánica de los productos obtenidos. La columna, flujo de inyección, temperatura de la muestra y el tiempo de retención presentan variaciones, dependiendo del método implementado. Los intervalos de concentración en los que pueden ser evaluados el HCOOH, HCHO y CH₃OH mediante esta técnica son aproximadamente de 20–100, 0.5–500 y 2.6–100 mg L⁻¹ respectivamente [47-55].

Por otra parte, en la cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) se usa generalmente la columna C18 y detector UV, mientras que las fases móviles empleadas son metanol-agua, acetonitrilo–agua, fosfato de sodio–acetonitrilo y

n-hexano-diclorometano, donde la elección de la fase móvil depende del producto para analizar. Por ejemplo, para el análisis de metanol se sugiere el uso de n-hexano-diclorometano como fase móvil, debido a que el uso de solventes polares como el agua provocarían interferencias en la cuantificación. Los intervalos de concentración en los que pueden ser evaluados el HCOOH, HCHO y CH₃OH mediante esta técnica son, aproximadamente: de 7-23, 0.25–2 y 32-640 mg L⁻¹, respectivamente. En cuanto a la temperatura y el flujo de inyección de la muestra, varían, dependiendo del método desarrollado [56-67].

Alternativamente, es posible realizar la cuantificación del HCOOH, HCHO y CH₃OH a través de métodos espectrofotométricos, mediante la formación de complejos que absorben en la región visible del espectro electromagnético, en medio ácido o básico. Para la detección de HCOOH y HCHO se destaca el uso de ácido cromotrópico, para formar un complejo coloreado de color violeta, que absorbe en 471 nm. Los intervalos de concentración que pueden ser evaluados son 0.25-15 mg L⁻¹ para el HCOOH y de 0.8–11 mg L⁻¹ para el HCHO. En cuanto al CH₃OH, se emplean sales de sodio en un medio básico, para la formación del complejo. Este compuesto se detecta en un intervalo de concentraciones aproximado de 0.02–6 mg L⁻¹ [68-73].

La principal diferencia entre las técnicas mencionadas con anterioridad son los niveles de concentración y su grado de confiabilidad. Por ejemplo, los niveles de

detección de estos compuestos son más bajos a través de métodos espectrofotométricos, respecto a los métodos que involucran el uso de CG y HPLC. Por otro lado, el uso de cromatografía es más selectiva que los métodos espectroscópicos, en los que, por la naturaleza química de los productos analizados, se puede generar interferencia (positiva o negativa) en la cuantificación de los productos de reacción. Sin embargo, la ventaja del análisis mediante espectroscopia UV-vis es su bajo costo.

En resumen, es un reto desarrollar e implementar métodos de evaluación de los productos de reacción de la reducción fotocatalítica del CO₂ que sean selectivos, confiables y eficaces, además, de proponer o mejorar materiales para ser usados como fotocatalizadores que sean más eficaces y selectivos que los reportados en la bibliografía. En este sentido, los hidróxidos laminares han recibido un interés creciente como sorbentes y fotocatalizadores en la reducción de CO₂, debido a su estructura de tipo laminar, que promueve una alta área superficial y, por lo tanto, una alta exposición de los sitios activos para la reducción de CO₂. Además, los HDL presentan propiedades básicas que favorecen la adsorción de CO₂ (el cual tiene carácter ácido) y su posterior conversión a combustibles alternos. Por lo expuesto anteriormente, los HDL tienen el potencial para llevar a cabo la fotoreducción de CO₂ a compuestos de valor agregado [22][34][39][40][74-77].

1.6 Análisis crítico de la bibliografía de materiales laminares aplicados a la conversión fotocatalítica de CO₂

En la siguiente sección se presenta lo más relevante de la bibliografía científica acerca de hidróxidos laminares, que han sido estudiados para la captura y conversión fotocatalítica de CO₂, con especial atención en el hidróxido laminar Mg(OH)₂ y los hidróxidos dobles laminares $[M_{1-x}^{2+}M_x^{3+}(\text{OH})_2](A^{m-})_{x/m} \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

1.6.1 Hidróxido Laminar Mg(OH)₂

El hidróxido de magnesio (Mg(OH)₂), también conocido como brucita es un compuesto laminar perteneciente a la familia de hidróxidos de metales divalentes con formula general M(OH)₂, donde M puede ser Mg, Ca, Ni, Co, Fe, Mn y Cd [78]. Su estructura cristalina es hexagonal (Figura 1.6) donde el magnesio está coordinado con grupos OH, que forman láminas de octaedros [79].

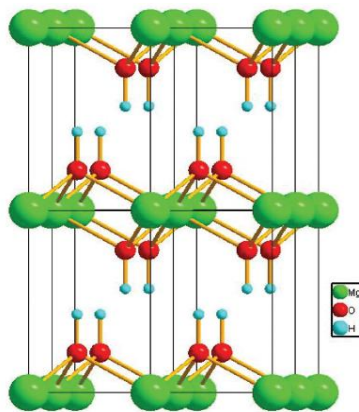
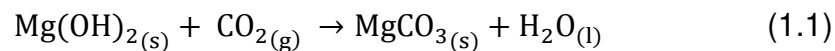


Figura 1.6 Estructura del Mg(OH)₂ [80].

Diversos métodos de síntesis han sido empleados para sintetizar el $\text{Mg}(\text{OH})_2$; no obstante, el método convencional es la precipitación [79]. Con la finalidad de obtener partículas con una distribución de tamaño homogénea y morfología controlada, se han explorado métodos alternos como el sol-gel [81], hidrotermal [82], ultrasonido [83] y microondas [84].

El $\text{Mg}(\text{OH})_2$ se ha empleado en diversas aplicaciones tales, como retardante de fuego [85], conservación de papel [86], antiácido [87], antibacterial [88] y en años recientes en la captura de CO_2 . En particular, la captura de CO_2 ha recibido un creciente interés, debido a que se puede disponer permanentemente del CO_2 a través de la formación de MgCO_3 , también conocido como magnesita, que es un compuesto termodinámicamente estable [89] (Ecuación 1.1).

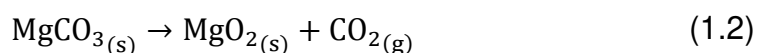


Cabe destacar que el compuesto $\text{Mg}(\text{OH})_2$ es 14 veces más reactivo que el MgO para la captura de CO_2 [90]. Además, este compuesto tiene un mayor interés dentro de la comunidad científica e industrial debido a su alta abundancia y disponibilidad a nivel mundial (Tabla 1.4) de minerales, ya que puede extraerse de minerales como la serpentina, la olivina, la dunita, etc. En particular en México, existen yacimientos naturales de dolomita que es un mineral con alto contenido de magnesio. Estos yacimientos se localizan en Monclova y en Nueva Rosita (Coahuila) [91].

Tabla 1.4 Producción mundial de materiales con base en Magnesio, en 2016 [92].

País	Producción (Millones de toneladas)
Brasil	16
China	800
Israel	25
Kazakhstan	20
República de Corea	10
Rusia	30
Serbia	2
Ucrania	9
México	1

La reacción simultánea de deshidroxilación y carbonatación del $Mg(OH)_2$ mostrada en la Ecuación 1 ha sido estudiada por Butt y col., quienes sugieren que el $MgCO_3$ precipita sobre la superficie de los cristales del $Mg(OH)_2$ formando una capa delgada que impide que el proceso de carbonatación evolucione y que, debido a esto, a 375 °C y 0.76 atm la velocidad de carbonatación disminuye por la descomposición del $MgCO_3$ (Ecuación 1.2) acumulado en la superficie [93].



Como se puede observar en la Tabla 1.5, los reportes de captura de CO_2 empleando $Mg(OH)_2$ como sorbente son pocos y las condiciones para su captura requieren altas temperaturas y presiones, con porcentajes de carbonatación

menores del 18%. Con el propósito de incrementar el porcentaje de captura de CO₂, se ha explorado el uso de Mg(OH)₂ obtenido a partir de recursos minerales, el cual es activado mediante procesos físicos a través de aire y vapor y químicos, con el uso de ácidos y bases como H₂SO₄ y NaOH. Lo anterior con la finalidad de acelerar las tasas de reacción de carbonatación y eficiencias mediante la activación de la superficie, alcanzado porcentajes de carbonatación significativamente superiores respecto al material comercial, como se observa en la Tabla 1.5. A pesar de la alta reactividad de este material para capturar CO₂, los trabajos reportados hasta ahora son pocos y no se han explorado diversos métodos de síntesis que permitan incrementar la reactividad del material mediante la modificación de diversas propiedades fisicoquímicas.

Tabla 1.5 Resumen de reportes sobre la captura de CO₂ empleando como Mg(OH)₂.

Material	Condiciones	% convertido a MgCO ₃	Ref.
Mg (OH) ₂ Comercial (Aldrich Chemical)	T = 375 °C P = 0.765 atm Tiempo = 12 h	16.7	[93]
Mg (OH) ₂ (Depósitos Delora, Canadá)	T = 585 °C P _{CO2} = 27.2 atm Tiempo = 16 h	26.1	[89]
Mg (OH) ₂ Extraída de la dunita (Depósitos Aheim, Noruega)	T = 250 °C P = 0.8 atm Tiempo = 6 h Fase: líquido – gas	36.1	[94]

Mg(OH) ₂ Comercial (Acros Organics)	T = 400 °C P _{CO2} = 14.3 atm Tiempo = 1 h Fase: líquido – gas	17.6	[95]
Mg (OH) ₂ Extraído del mineral serpentine (Mg ₃ Si ₂ O ₅ (OH) ₄) (Pensilvania, EUA)	T = 20 °C P = 45 atm Tiempo = 3.5 h Fase: líquido – gas	53.0	[96]

Como se muestra en la Tabla 1.5, el Mg(OH)₂ tiene la capacidad de absorber CO₂ y convertirlo en un compuesto estable como el MgCO₃, por lo que, se vuelve un reto científico y tecnológico aprovechar el CO₂ previamente capturado para convertirlo en combustibles alternos, tales como HCOOH, HCHO, CH₃OH, CH₄ y CO, mediante fotocátalisis heterogénea. Hasta el momento no se han realizado investigaciones sobre el uso de este material como fotocatalizador en la conversión de CO₂; sin embargo, se ha propuesto el uso de Mg(OH)₂ para formar compósitos con Fe₃O₄ y emplearlo como fotocatalizador en la degradación de naranja de metilo [97] y con Al₂O₃/ZnO para la degradación de rodamina B. En este caso, la eficiencia en la degradación de rodamina aumentó un 35.7%, al formar el compósito con Mg(OH)₂ [98].

1.6.2 Hidróxidos doble laminares (HDL)

Los hidróxidos dobles laminares son materiales compuestos por láminas formadas por octaedros, que contienen en su centro un metal bivalente M^{2+} ($M^{2+} = \text{Mg, Zn, Ni, Cu, Fe, Co, Mn, Cd y Ca}$) y parcialmente un metal trivalente M^{3+} ($M^{3+} = \text{Al, Cr, Fe, Co, V, Y, Mn, Ga, In y La}$), los cuales están octaédricamente coordinados por grupos OH. Su fórmula química es: $[M_{1-x}^{2+}M_x^{3+}(\text{OH})_2](A^{m-})_{x/m} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, donde x es la relación molar M^{2+}/M^{3+} y A representa un anión con carga m . En la bibliografía se ha propuesto su identificación como $M^{2+}M^{3+}|A$. Cuando los iones M^{2+} son sustituidos por iones M^{3+} de radio similar, se genera una carga positiva adicional en las láminas de los HDL, que es compensada por moléculas de H_2O y aniones (A), que pueden ser CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , Cl^- y NO_3^- (Figura 1.7) [22][99-101].

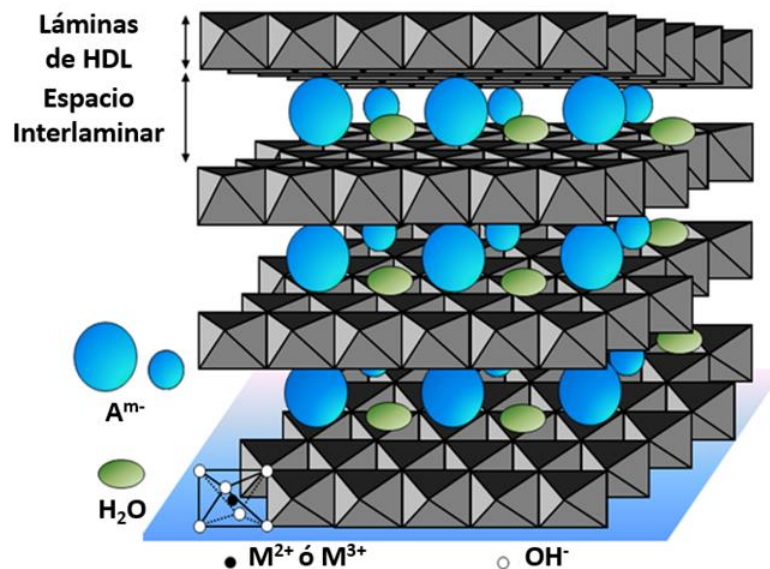
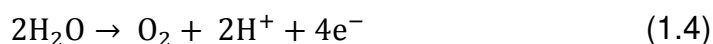
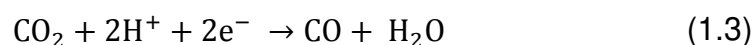


Figura 1.7 Estructura del hidróxido doble laminar [102].

Los hidróxidos dobles laminares han sido sintetizados convencionalmente por el método de co-precipitación de sales inorgánicas de los cationes M^{2+} y M^{3+} a un pH básico [103,104]. En este contexto, los parámetros más importantes para obtener materiales con alta pureza son: i) la relación molar (M^{2+}/M^{3+}) [105], ii) el pH [106], iii) la velocidad de agitación, iv) el orden de adición de los reactivos, v) el tiempo de envejecimiento y vi) la temperatura [105]. Sin embargo, en los últimos años se han propuesto diversos métodos de síntesis como alternativa a la co-precipitación, con el objetivo de investigar las propiedades fisicoquímicas desarrolladas por los HDL, así como para disminuir los largos tiempos de reacción requeridos para su obtención. Entre los métodos más utilizados son el de sol-gel [99] y el hidrotermal [107]. Recientemente se ha propuesto el uso de microondas para asistir al método hidrotermal y disminuir el tiempo y la temperatura de reacción involucrados en la preparación de estos materiales.

Los HDL han recibido un creciente interés dentro de la comunidad científica debido a sus numerosas aplicaciones, como adsorbentes de CO_2 [108], retardantes de fuego [109], catalizadores [110] y en años recientes como fotocatalizadores [22]. En este sentido, sus propiedades fotocatalíticas, han sido investigadas en diversas aplicaciones, tales como la degradación de compuestos orgánicos [104], la disociación de la molécula del agua para la producción de H_2 y O_2 [111] y recientemente en la reducción de CO_2 a compuestos de valor agregado, tales como CH_4 , CO y CH_3OH . En la Figura 1.8, se observa que la modificación del metal bivalente y trivalente puede favorecer la producción y la

selectividad de combustibles solares hacia CO, O₂, H₂, CH₄. En particular, el NiV|CO₃ es el compuesto que ha presentado la mayor eficiencia para la conversión de CO₂ a CO, entre los HDL estudiados. En este caso se atribuye su alta eficiencia fotocatalítica, en comparación con los otros HDL, a la compleja sinergia entre el V³⁺ y Ni³⁺ disueltos en el medio, los cuales participan en reacciones de óxido-reducción; además, en el medio de reacción se emplea una mezcla NaCl y NaCO₃ que promueve la estabilidad del NiV|CO₃ y los Cl⁻ actúan como secuestradores de huecos fotogenerados, lo que favorece la disminución de la recombinación del par hueco-electrón [22]. En los HDL M²⁺= Ni, Mg y Zn y M³⁺= Al, Ga y In se observa una producción preferencial hacia CO y O₂ (Figura 1.8), debido a que en estos fotocalizadores la reducción de CO₂ es más competitiva que la reducción de los iones H⁺ a H₂, debido a que los H⁺ son consumidos en la reducción de CO₂ y el agua es oxidada a O₂ (Ecuación 1.3 y 1.4).



En particular, entre este grupo de HDL, Teramura y col. realizaron un estudio con el MgIn|CO₃ acerca de la influencia de los CO₃²⁻ interlaminares como precursores para la producción de CO. Los resultados mostraron que los CO₃²⁻ interlaminares promueven producciones de CO, aunque en cantidades no significativas. Por lo tanto, la cantidad total de CO producida es en parte por los CO₃²⁻ interlaminares

y el CO₂ adsorbido. Como es sabido, los HDL adsorben rápidamente el CO₂ como CO₃²⁻ en solución acuosa; esto es una ventaja respecto a otros fotocatalizadores [46].

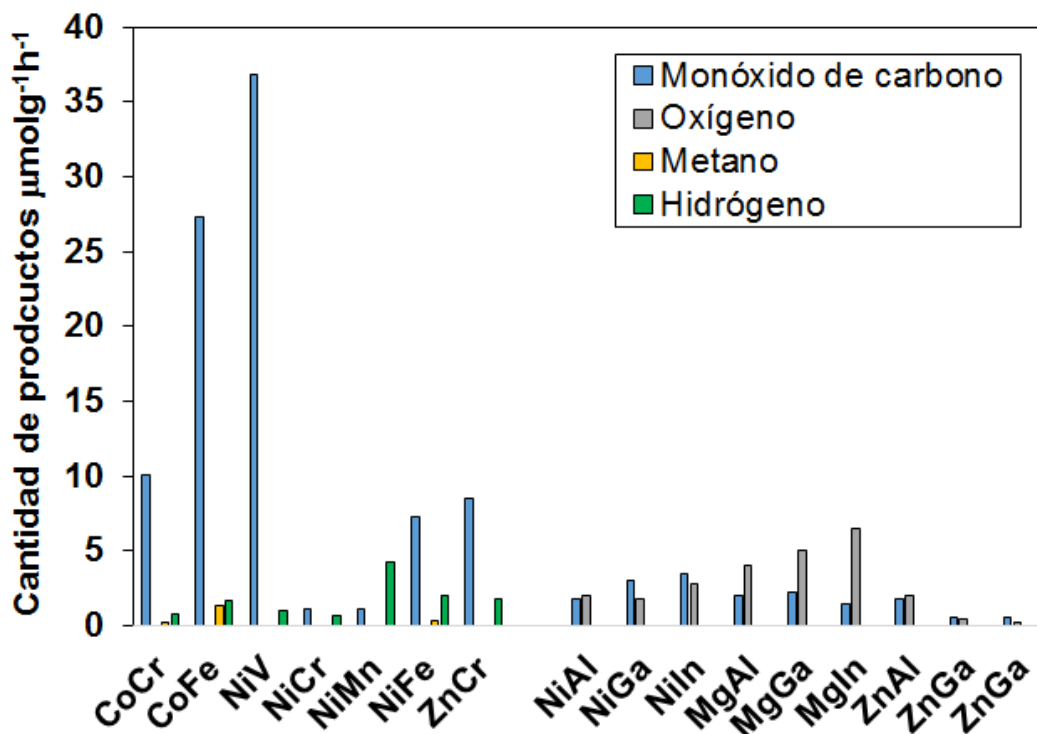


Figura 1.8 Conversión de CO₂ hacia CO, O₂, CH₄ y H₂, usando diferentes HDL como fotocatalizador [22,46].

No obstante, en la producción de combustibles solares el CO no es un producto deseable, por lo que se han propuesto diversas modificaciones a los fotocatalizadores, para evitar esta etapa limitante del proceso e incrementar la selectividad hacia la producción de CH₄ y CH₃OH [22]. En este sentido, el HDL ZnTi|CO₃ mostró una alta producción de CH₄ (77 μmol g⁻¹h⁻¹). Su alta actividad

es atribuida a que este HDL es adsorbente de CO_2 ; además, el contenido de Zn promueve la reducción fotocatalítica de CO_2 , porque éste absorbe la luz e inyecta electrones en la molécula de CO_2 , lo cual se cree es una ventaja que tienen las hidrotalcitas con este metal, respecto a otras [34]. Por otra parte, se ha propuesto el dopado de los HDL con compuestos basados en cobre (Cu) con el fin de incrementar la producción y selectividad hacia CH_3OH . Por ejemplo, Ahmed y col. propusieron añadir Cu en el $\text{ZnAl}|\text{CO}_3$ y $\text{ZnGa}|\text{CO}_3$ y encontraron que la selectividad hacia la formación de CH_3OH aumentó 3 veces al añadir Cu a los HDL (Figura 1.9). En el caso del $\text{Zn-Cu-Ga}|\text{CO}_3$, sintetizado por Kawamura y col., se muestra que al agregar Cu al HDL, se incrementó la producción de CH_3OH ; sin embargo, la producción de metanol fue menor que lo reportado por Ahmed y col. para el mismo HDL. En ambos casos, el metanol se determinó por cromatografía de gases. Se atribuye el incremento en la producción de CH_3OH a la interacción del CO_2 con Cu, como especies de carbonato de hidrogeno $\text{Cu-O}(-\text{Zn})-\text{C}-\text{C}(\text{OH})=\text{O}$ y $\text{Cu-O}(-\text{Ga})-\text{C}(\text{OH})=\text{O}$ [40]. Debido a esa interacción se promovió una transferencia de carga más eficiente de los electrones fotogenerados para la producción de CH_3OH . Cabe destacar que la síntesis de ambos HDL se realizó por el método de co-precipitación, con diferencia del % en peso de Cu añadido. Dicho porcentaje fue 0.3 y 0.2%, en $\text{ZnCuGa}|\text{CO}_3$ (Ahmed y col.) y $\text{ZnCuGa}|\text{CO}_3$ (Kawamura y col) respectivamente. A partir de estos datos, se puede inferir que a mayor carga de Cu se favorece la producción de CH_3OH , debido al aumento de sitios en el HDL, donde el Cu y el CO_2 interaccionan como

se mencionó anteriormente. Sin embargo, hasta el momento no se ha realizado un estudio sistemático del % de Cu óptimo en la estructura de los HDL.

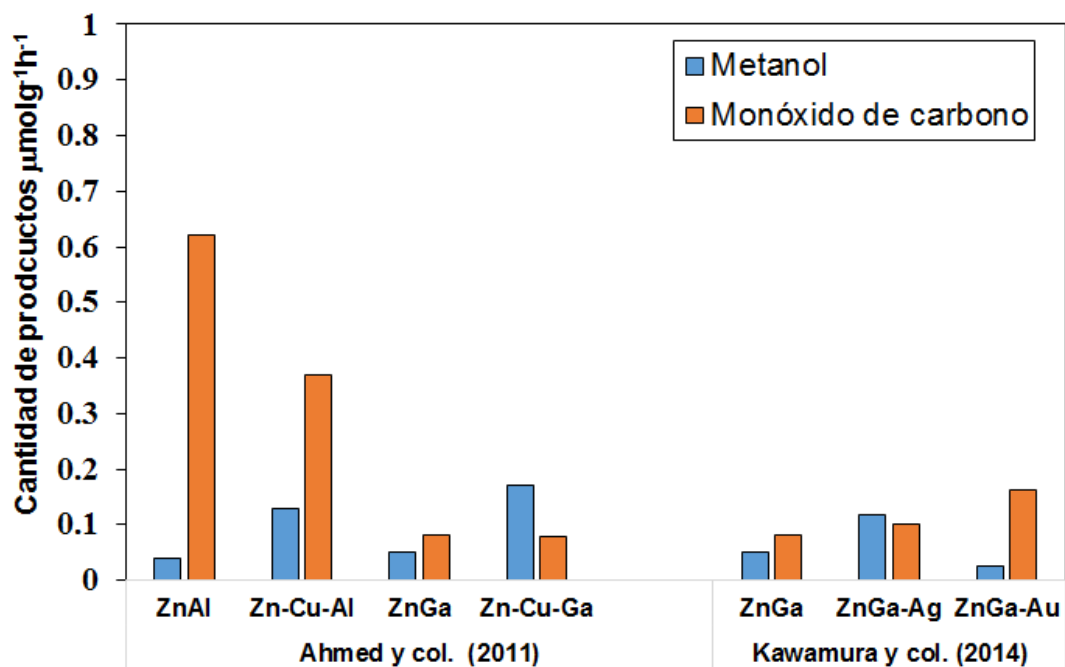


Figura 1.9 Conversión de CO₂ hacia CH₃OH y CO, usando HDL con Cu [40,75].

Por otra parte, se ha explorado la impregnación de los HDL mediante el uso de metales nobles, como Ag y Au, y se ha demostrado que el uso de estos metales promueve la selectividad hacia la producción de CH₃OH. A modo de ejemplo se menciona la impregnación de Ag en ZnGa|CO₃, cuyos resultados muestran un incremento en 5 veces de la producción de CH₃OH (0.2 μmolg⁻¹h⁻¹) respecto a la muestra de referencia. Cabe mencionar que la muestra de ZnGa|CO₃ también fue impregnada con Au; sin embargo, los resultados no se vieron favorecidos en comparación con la impregnación con Ag. Los investigadores propusieron un mecanismo de flujo de electrones, en el cual en base a la posición de las bandas

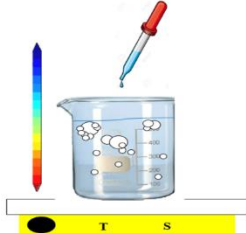
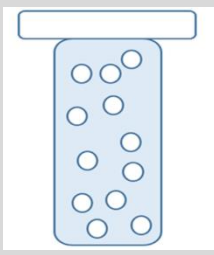
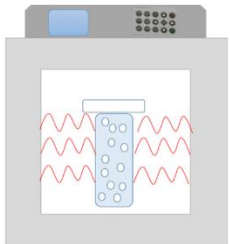
de valencia y conducción el flujo de electrones en el AuZnGa|CO_3 es del ZnGa|CO_3 (2 eV) hacia el Au (-3.2 eV), mientras que en el AgZnGa|CO_3 es de la Ag (-1.8 eV) hacia el ZnGa|CO_3 (2 eV). Con base en lo anterior, se explica el aumento de producción de CH_3OH cuando se usan nanopartículas de Ag, debido a que éstas actúan como donadoras de electrones lo que favorece la formación de CH_3OH [39].

Adicionalmente, se ha empleado la fluoración de los HDL con hexafluoroamina (AlF_6^{3-}). La fluoración promueve un aumento en la adsorción del CO_2 , debido a que la incorporación del flúor como AlF_6^{3-} , que tiene una alta electronegatividad, mejora las propiedades básicas del HDL. En el MgAl|CO_3 la conversión hacia CO ($4.5 \mu\text{mol g}^{-1}\text{h}^{-1}$) se ve favorecida al estar dopada con AlF_6^{3-} , mientras que la evolución hacia H_2 se ve disminuida. En el caso del NiAl|CO_3 la reacción es totalmente selectiva hacia CO ($12 \mu\text{mol g}^{-1}\text{h}^{-1}$), pues al impregnar con AlF_6^{3-} no se presenta evolución hacia H_2 . La selectividad y evolución hacia CO se atribuye a la incorporación de AlF_6^{3-} , además, del uso de NaCl como agente de sacrificio en el medio de reacción, donde el Cl^- captura los huecos fotogenerados promoviendo la evolución hacia CO [74]. Por otra parte, se ha propuesto el uso de compósitos de MgAl|CO_3 , ZnAl|CO_3 , NiAl|CO_3 y ZnCr|CO_3 para formar compósitos con el nitruro de carbono (C_3N_4) y platino (Pt) para la evolución hacia CH_4 . En particular, el MgAl|CO_3 mostró una mayor actividad fotocatalítica con $1.9 \mu\text{mol/h}$. Se atribuye una mayor eficiencia respecto a los otros HDL, debido que la

basicidad del catión Mg es mayor en comparación con la del Zn y Ni, lo que permitió adsorber una mayor cantidad de CO₂ [112].

Hasta ahora, los HDL empleados como fotocatalizadores en la reducción de CO₂ han sido sintetizados, en su mayoría, por el método de co-precipitación, que es el método convencional para obtener estos materiales, seguido por el método hidrotérmal. Hasta el momento, no se han empleado métodos de síntesis alternativos para la obtención de los HDL y su aplicación como catalizadores en la reducción fotocatalítica de CO₂. En este sentido, el método de hidrotérmal asistido con microondas reduce las etapas y tiempos de reacción, además de que proporciona al material características físicas mejoradas como la disminución del tamaño de cristalito, mayor cristalinidad, mayor área superficial y una mayor apertura entre las láminas que componen al HDL [113]. En la Tabla 1.6 se presenta una descripción de los métodos anteriormente mencionados. El método de síntesis hidrotérmal asistido con microondas presenta numerosas ventajas respecto a los métodos convencionales de co-precipitación e hidrotérmal. Diferentes tipos de HDL han sido sintetizados por medio del método hidrotérmal asistido con microondas tales como el ZnAl|NO₃, ZnAl|CO₃, MgAl|CO₃, MgAl|NO₃ y NiAl|CO₃ [113-117].

Tabla 1.6 Descripción de algunos métodos de síntesis de los HDL [103,113]

Método de síntesis	Descripción
<p>Co-precipitación</p> 	<ul style="list-style-type: none"> • Se generan gradientes de temperatura debido a que el calor proporcionado a la mezcla de reacción proviene de una plancha de calentamiento lo que provoca un crecimiento heterogéneo de los cristales. • Los parámetros de síntesis de relevancia en este método son: la relación molar (M^{2+}/M^{3+}), el pH, la velocidad de agitación, el orden de adición de los reactantes, el tiempo de envejecimiento y la temperatura. • El tiempo de obtención de la fase cristalina es de hasta 72 h.
<p>Hidrotermal</p> 	<ul style="list-style-type: none"> • La presión y temperatura generada en la mezcla de reacción promueven una nucleación y crecimiento homogéneo del cristal en tiempos más cortos que en la co-precipitación. • Los parámetros de síntesis de relevancia en este método son: la relación molar (M^{2+}/M^{3+}), el pH, el tiempo de envejecimiento y la temperatura. • El tiempo de obtención de la fase cristalina es de hasta 24 h.
<p>Hidrotermal asistido con microondas</p> 	<ul style="list-style-type: none"> • Además de las ventajas del método hidrotermal, el calor proporcionado por las ondas de microondas a la mezcla de reacción es uniforme, por lo que no se generan gradientes de temperatura y promueve de esta manera una nucleación y crecimiento homogéneo del cristal en periodos breves de tiempo. • Los parámetros de síntesis de relevancia en este método son: la relación molar (M^{2+}/M^{3+}), el

	<p>pH, la temperatura, el tiempo y la radiación de microondas.</p> <ul style="list-style-type: none"> • El tiempo de obtención de la fase cristalina es de a partir de 10 min.
--	---

Como se pudo observar, el método hidrotermal asistido con microondas presenta numerosas ventajas respecto a los métodos convencionales de síntesis. Respecto a este método de síntesis se han estudiado los siguientes parámetros:

a) Tiempo de radiación de microondas

La ventaja de mayor relevancia de usar radiación proveniente de microondas para la obtención de HDL es la reducción de los tiempos de reacción, en comparación con los métodos convencionales de síntesis. En numerosos estudios al respecto se obtiene la fase cristalina de los materiales $ZnAl|CO_3$, $ZnAl|NO_3$, $MgAl|CO_3$, $MgAl|NO_3$ y $NiAl|CO_3$, a través del uso de microondas en tiempos cortos de reacción, generalmente menores que 60 min. Lo anterior debido al calor proporcionado por las ondas de microondas a la mezcla de reacción, el cual es uniforme, no genera gradientes de temperatura y promueve de esta manera una nucleación y crecimiento homogéneo del cristal en periodos cortos de tiempo [113,114].

b) Potencia de radiación de microondas

A partir del estudio y análisis de cómo afecta el uso de diferente potencia de irradiación de microondas (200, 300, 400 y 600 W) en la obtención la fase cristalina del $\text{MgAl}|\text{NO}_3$, se concluye que la potencia de irradiación no tiene influencia significativa en la obtención de la fase cristalina, debido a que con todas las potencias propuestas se obtienen. Sin embargo, el uso de potencias altas promueve la homogeneidad en propiedades como la morfología y el tamaño de la partícula [101].

c) Temperatura

En un estudio realizado por Benito y col. respecto a este parámetro, se sugieren que la temperatura de formación adecuada para evitar la formación de fases por la reacción incompleta de los precursores empleados en un $\text{NiAl}|\text{CO}_3$ debe ser superior a 125 °C. En este caso se usaron cloruros y urea, empleando la urea con el fin de obtener el HDL con morfología y tamaño de partícula homogéneo. Sin embargo, se han reportado temperaturas de síntesis desde 80 °C para $\text{MgAl}|\text{CO}_3$, usando como precursores nitratos y NaOH, lo que sugiere que este parámetro depende de la naturaleza de los precursores empleados y la temperatura adecuada para su reacción completa [114].

d) Naturaleza de los precursores

Hasta el momento, los HDL han sido obtenidos a partir de sales inorgánicas de cloruros y nitratos en un medio básico [103,108]. No se han realizado estudios sobre la obtención de los HDL a partir de sales orgánicas. Sin embargo, se ha empleado la urea para proporcionar el medio básico y en presencia de cantidades adecuadas de iones CO_3^{2-} , para la formación de la fase cristalina. La finalidad de usar urea es sustituir a precursores como NaCO_3 y NaOH , los cuales se usan convencionalmente. Además, la urea tiene un momento dipolar mayor (4.5 D) que el agua (1.83 D), por lo que se promueve un mayor movimiento y fricción entre las moléculas en la mezcla de reacción [114,115,117].

e) pH

Generalmente los HDL se sintetizan a pH básico para promover la formación de la fase cristalina. En este contexto, Wang y col, estudiaron el efecto del pH en la composición y morfología del $\text{MgAl}|\text{CO}_3$, y encontraron que:

- A $\text{pH} < 9$, coexisten fases como $\gamma\text{-AlOOH}$, Mg-Al-NO_3 y Mg-Al-HCO_3 .
- A $\text{pH} = 9$ se forma la fase $\text{Mg}_{2.3}\text{Al}_1\text{-HCO}_3$ con una morfología “stone-like” (como piedra).
- A $\text{pH} = 10$ se forma la fase del $\text{MgAl}|\text{CO}_3$ con una morfología “rosette” (rosa).
- A $\text{pH} > 10$ se forma la fase del $\text{MgAl}|\text{CO}_3$, el material es mesoporoso.

Por lo anterior, se asume que el pH es un parámetro determinante para la formación de la fase de los HDL y el control sobre su morfología. El HDL a pH=10, donde se tiene la fase de HDL y morfología “rosette” presenta la mejor adsorción de CO₂ [106].

f) Relación molar (M^{2+}/M^{3+})

La relación molar entre el metal divalente y el trivalente (M^{2+}/M^{3+}) en la composición de los HDL generalmente es de 2 a 3.5. Este parámetro no tiene influencia significativa en la obtención de la fase, pero sí en las propiedades físicas del material. Sharma y col., estudiaron el efecto de la relación molar M^{2+}/M^{3+} (2 a 3.5) en el MgAl|HDL y lograron obtener la fase en las relaciones molares propuestas; sin embargo, sí se ven afectadas las propiedades físicas como la cristalinidad y el área superficial. La cristalinidad aumenta al disminuir la relación molar y el área superficial incrementa al aumentar la relación molar [105].

1.7 Uso de compósitos a base de cobre

El uso de metales como Cu, Pt y Pd en compósitos ha sido empleado para ampliar la fotorrespuesta de los compósitos hacia la luz visible. En particular el cobre ha recibido creciente atención dentro de la comunidad científica, sobre otros metales como Pt y Pd, debido a que existen numerosos reportes de la selectividad de compuestos con Cu hacia la producción de CH₃OH [119,120]. En

la reducción de CO₂ se ha propuesto el uso de compósitos a base de cobre (Cu_xO_y, x = 1,2 y = 0,1,2) debido a las eficiencias reportadas para convertir el CO₂ a combustibles solares. Este resultado positivo se relaciona con una mejora en la transferencia de carga y una disminución en la recombinación del par hueco-electrón en el compósito [123]. La influencia de Cu⁺ y Cu²⁺ sobre la actividad fotocatalítica de los compósitos se ha reportado. El Cu⁺ tiene una mejor eficiencia que el Cu²⁺ debido a que la presencia de Cu²⁺ genera que la banda de conducción de los compósitos sea más positiva, con lo cual se reduce su potencial para reducir el CO₂ [41]. Además, se ha asociado que la presencia de Cu⁺ promueve la selectividad hacia la producción de CH₃OH debido a que el Cu⁺ estabiliza a los intermediarios en el medio de reacción, lo que permite la hidrogenación de los átomos de oxígeno de los adsorbatos de H₃CO [122-123]. Incluso estudios indican que el rendimiento de CH₃OH puede ser alterado según el estado de oxidación del cobre, la productividad de CH₃OH aumenta de la siguiente manera Cu < Cu⁺ < Cu²⁺ [38]. Diversas investigaciones acerca del porcentaje óptimo en peso de Cu en TiO₂ sugieren que es de ~ 3. La actividad fotocatalítica se ve favorecida al incrementar el porcentaje de cobre debido a que se incrementa el número de sitios activos los cuales sirven como trampas de electrones que inhiben la recombinación del par hueco-electrón; sin embargo, con porcentajes superiores a ~ 3% la actividad fotocatalítica disminuye, porque el Cu ocupa un excedente de sitios activos que son necesarios para la fotoexcitación del TiO₂ [38,124]. Se han empleado, diferentes compósitos con Cu⁺ y Cu²⁺, por ejemplo, Li y col. reportan el uso del compósito de SiC/Cu₂O como fotocatalizador en la

reducción de CO_2 a CH_3OH . En su estudio evalúan el SiC, Cu_2O , y SiC/ Cu_2O como fotocatalizadores y reportan una producción de CH_3OH de 30, 20 y 40 $\mu\text{molg}^{-1}\text{h}^{-1}$, respectivamente. Atribuyen el aumento de la producción de CH_3OH en el compósito a la eficiencia en la separación del par electrón-hueco y que prolonga la vida útil del portador de carga [41]. Otros compuestos como TiO_2 - CuO han promovido una producción de 1600 $\mu\text{molg}^{-1}\text{h}^{-1}$ de formiato de metilo [29] y el GO- CuO 51 $\mu\text{molg}^{-1}\text{h}^{-1}$ de CH_3OH como productos de reacción [125].

1.8 Justificación

Es necesario realizar investigaciones que aporten conocimientos científicos y tecnológicos que permitan mitigar las altas concentraciones de CO₂ debido al excesivo consumo de combustibles fósiles. En el presente trabajo de Tesis, se emplean estrategias para coadyuvar a minimizar los efectos del cambio climático mediante la captura y fotoconversión de CO₂ a compuestos de valor agregado. Se buscará aprovechar la sinergia entre las propiedades fotocatalíticas y de captura de CO₂ de los materiales propuestos para ser usados en esta aplicación. Los materiales propuestos fueron preparados por el método hidrotermal asistido con microondas con el objetivo de obtenerlos en periodos cortos de tiempo y con propiedades fisicoquímicas adecuadas para esta función, tales como altas áreas superficiales, tamaño de partícula homogéneo, potenciales de banda de valencia y conducción adecuados, alta cristalinidad, entre otras con la finalidad de incrementar la eficiencia en la fotoconversión de CO₂ a compuestos de valor agregado.

1.9 Hipótesis

Los materiales laminares tienen la capacidad de convertir la molécula de CO₂ a combustibles de bajo contenido de carbono de base solar, cuya eficiencia fotocatalítica se verá incrementada por las propiedades físicas obtenidas mediante su preparación por el método hidrotérmal asistido con microondas.

1.10 Objetivos

a) Objetivo general

Preparar materiales con estructura laminar, por el método de hidrotérmal asistido con microondas, para ser evaluados como fotocatalizadores en la conversión de CO₂ a combustibles alternos de bajo contenido de carbono. Además, los materiales serán evaluados en la captura de CO₂ bajo condiciones atmosféricas simuladas.

b) Objetivos específicos

- Sintetizar materiales laminares mediante el método de hidrotérmal asistido con microondas.

- Caracterizar las propiedades estructurales (DRX), morfológicas (SEM), texturales (BET), superficiales (FTIR), ópticas (UV-Vis) y electroquímicas (EIE) de los materiales sintetizados.
- Evaluar la actividad fotocatalítica de los materiales propuestos en la reducción de CO₂ en medio acuoso. Lo anterior, implica la implementación de métodos analíticos que permitan la cuantificación de los productos de reacción en cada fase.
- Evaluar la capacidad de sorción de CO₂ de los materiales propuestos, mediante un análisis térmico diferencial (TGA/DTA) y técnicas volumétricas.
- Optimizar las condiciones de preparación de los materiales propuestos, mediante el uso del diseño de experimentos.
- Proponer un mecanismo de reacción que permita explicar la activación de los materiales propuestos.

Capítulo 2

MÉTODO EXPERIMENTAL

En este capítulo se describe el método utilizado para efectuar la síntesis de los hidróxidos laminares con fórmula $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$ y $Mg(OH)_2$, así como las técnicas utilizadas para la caracterización de los materiales, la evaluación fotocatalítica para la reducción de CO_2 y la cuantificación de los productos de reacción. Además, se detalla el procedimiento utilizado para la evaluación de la captura de CO_2 en los hidróxidos simples.

La síntesis de los hidróxidos laminares se realizó mediante el método hidrotermal asistido con microondas. Posteriormente, los materiales sintetizados fueron caracterizados mediante diferentes técnicas, para conocer sus propiedades fisicoquímicas. Las propiedades estructurales fueron caracterizadas mediante difracción de rayos X en polvo (DRX), las morfológicas a través de microscopia electrónica de barrido (SEM), las texturales mediante el método Brauner Emmett Teller (BET) que involucra la fisisorción de N_2 , las ópticas mediante espectroscopia de reflectancia difusa mediante el UV-Vis y, finalmente, mediante la espectroscopia de impedancia electroquímica se determinó la posición de las bandas de los materiales sintetizados. Además, se identificaron los compuestos interlaminares (CO_3^{2-}) mediante espectroscopía de infrarrojo (FTIR). La evaluación de la actividad fotocatalítica en la reducción de CO_2 se realizó en fase líquida y gas, con el fotocatalizador disperso (polvo) y utilizando diferentes tipos

de fuentes de radiación, tales como lámparas de halógeno, UV y un simulador solar. Los productos de reacción fueron cuantificados mediante detección complejométrica, a través de espectroscopia UV-Vis y cromatografía de gases. La evaluación de la absorción de CO₂ en los hidróxidos sintetizados se realizó mediante técnicas volumétricas y mediante el análisis térmico-diferencial simultáneo.

2.1 Síntesis de hidróxidos laminares

La síntesis por hidrotermal asistida con microondas es un método que emplea la radiación de microondas como fuente de energía. Este método promueve un calentamiento uniforme de la solución, lo que reduce en gran medida los gradientes térmicos originados dentro del recipiente. El uso de radiación de microondas aumenta la cinética de cristalización, lo que evita el empleo de largos periodos de envejecimiento, que generalmente se utilizan para la cristalización de los HDL. En la siguiente sección se describe el procedimiento experimental para la obtención de los hidróxidos laminares propuestos mediante este método de síntesis.

a) Síntesis de los hidróxidos laminares Mg(OH)₂ y Mg(OH)₂-CuO

El hidróxido de magnesio (Mg(OH)₂) se sintetizó por el método hidrotermal asistido con microondas. En un experimento típico, se prepararon soluciones de

los precursores: $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.2 M) y NaOH (2 M). La solución de hidróxido de sodio se agregó gota a gota a la solución de magnesio, y la mezcla resultante se colocó en un reactor de teflón, que cuenta con una "chaqueta" que le permite un mejor calentamiento dentro del microondas. Una vez dentro, se lo expuso a radiación proveniente de microondas de 600 W a diferentes temperaturas: 100, 150 y 180°C, durante 30 min. Las muestras se lavaron 3 veces con agua y una con etanol, con el fin de eliminar los subproductos de reacción. Finalmente, las muestras se secaron en la estufa a 80°C, para evaporar el solvente.

Con el objetivo de incrementar la eficiencia en la producción de los combustibles alternos, se preparó un compósito de hidróxido de magnesio con óxido de cobre (Mg-Cu-x), debido a los efectos positivos que presenta sobre la selectividad para la formación de los compuestos deseados, específicamente en la producción de metanol, tal como se detalló en la sección 1.7. Cabe mencionar que para estos experimentos se utilizó la muestra $\text{Mg}(\text{OH})_2$ -100°C. Para dicho propósito, durante la síntesis del hidróxido de magnesio se añadieron cantidades adecuadas de acetato de cobre [$(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu} \cdot \text{H}_2\text{O}$] (Fermont 98.1%) para lograr un porcentaje final de cobre de 0.5, 5, 10, 15 y 20% en peso (Tabla 2.2).

Tabla 2.1 Concentración de precursores y condiciones de reacción para la síntesis del $\text{Mg}(\text{OH})_2$ y Mg-Cu-x .

Muestra	Concentración de precursores			Condiciones de reacción	
	Mg $(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (M)	NaOH (M)	CuO (%P)	T (°C)	T (min)
$\text{Mg}(\text{OH})_2$ -100°C	0.2	2	-	100	30
$\text{Mg}(\text{OH})_2$ -150°C	0.2	2	-	150	30
$\text{Mg}(\text{OH})_2$ -180°C	0.2	2	-	180	30
Mg-Cu-0.5%	0.2	2	0.5	100	30
Mg-Cu-5%	0.2	2	5	100	30
Mg-Cu-10%	0.2	2	10	100	30
Mg-Cu-15%	0.2	2	15	100	30
Mg-Cu-20%	0.2	2	20	100	30

b) Síntesis del hidróxido doble laminar $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Para la síntesis del hidróxido doble laminar con fórmula $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, se mezclaron los precursores acetato de magnesio ($\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) (Aldrich, 99%) o $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Fermont, 99.4%), $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Fermont, 98.4%) y NH_2CONH_2 (Fermont, 99%) en 50 mL de agua desionizada. Una vez disueltos, se colocaron en un reactor de teflón de 80 mL; posteriormente, la mezcla resultante se expuso a radiación de microondas a 200 W y 100°C durante intervalos de 20 y 40 min. Una vez concluido el tiempo de radiación de microondas, se obtuvo un precipitado color blanco, que fue lavado 3 veces con agua y una con etanol, con el fin de eliminar los subproductos de reacción. Finalmente las muestras se secaron en una estufa, a 80°C.

Con el objetivo de encontrar las condiciones óptimas de preparación se empleó un diseño factorial fraccionado, que permitió estudiar el efecto de las variables utilizadas sobre una respuesta que puede ser la (actividad fotocatalítica) o bien alguna propiedad fisicoquímica analizada. Para el diseño factorial se eligió modificar cuatro factores, que se enlistan a continuación:

- 1) Modificación del pH: Para este propósito se usó una solución 1 M de KOH y 0.125 M de K_2CO_3 , que se agregó gota a gota, hasta obtener un pH de 8.
- 2) Tiempo de irradiación en el microondas: 20 y 40 min.
- 3) Concentración del precursor de magnesio (Mg^{+2}) 0.2 y 0.4 M.
- 4) Precursor de Mg^{+2} : orgánico $Mg(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ y nitrato de magnesio $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$.

En la Tabla 2.1 se muestra el diseño experimental utilizado, que propuso la preparación de 8 muestras. Además, el diseño factorial fraccionado sugiere un orden aleatorio para minimizar el error experimental entre cada experimento.

Tabla 2.2 Diseño experimental utilizado para la síntesis de los hidróxidos dobles laminares.

Orden Aleatorio	Muestra	pH	Tiempo de radiación de microondas (min)	Concentración del precursor Mg (M)	Precursor de Mg
8	HDL-A- 40 min-pH8	8	40	0.4	Acetato
6	HDL-N- 20 min-pH8	8	20	0.4	Nitrato

7	HDL-N- 40 min-pH5	5	40	0.4	Nitrato
5	HDL-A- 20 min-pH5	5	20	0.4	Acetato
4	HDL-N- 40 min-pH8	8	40	0.2	Nitrato
3	HDL-A- 40 min-pH5	5	40	0.2	Acetato
1	HDL-N- 20 min-pH5	5	20	0.2	Nitrato
2	HDL-A- 20 min-pH8	8	20	0.2	Acetato

2.2 Caracterización de los hidróxidos laminares

En la siguiente sección se describen las técnicas empleadas para la caracterización de las propiedades fisicoquímicas de los materiales sintetizados, el sistema de reacción para la fotoreducción de CO₂, así como los métodos utilizados para la cuantificación de los productos de reacción.

a) Difracción de rayos X

La caracterización estructural de los materiales laminares se realizó mediante difracción de rayos-X en polvo, utilizando un difractómetro Bruker D8 Advanced con radiación de Cu K α (40 kV, 30 mA). Las mediciones se hicieron en un intervalo 2 θ de 5° a 70°, con un tamaño de paso de 0.02° y un tiempo de 0.3 segundos por cada paso, utilizando un portamuestras de acero acrílico para la deposición de la muestra. Los resultados obtenidos se compararon con las tarjetas JCPDS 038-0468 para Mg₆Al₂(OH)₁₆CO₃•4H₂O y JCPDS 07-0239 para el Mg(OH)₂ obtenidas de la base de datos del Joint Committee on Powder

Difraction Standars (JCPDS). Para la determinación del tamaño de cristalito se utilizó la ecuación de Scherrer, mediante el análisis de la reflexión de mayor intensidad como referencia. La ecuación de Scherrer (Ecuación 2.1) establece que el tamaño de cristalito es inversamente proporcional al ancho medio del pico máximo de difracción y al coseno del ángulo del pico máximo. Esta ecuación se usa para calcular el tamaño de cristalito.

$$G_{DRX} = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (2.1)$$

Donde:

G_{DRX} = Tamaño de cristalito.

k =Constante 0.9.

λ = Longitud de onda de Cu α (1.5405 Å).

θ = Ángulo máximo de difracción.

β = Ancho del pico a la mitad de la reflexión.

Por otra parte, se calcularon los parámetros de red a y c (Figura 2.1), mediante el uso de la ecuación 2.2 tomando como referencia el plano (010) y los planos (003) y (006) para la estimación de los parámetros de red a y c , respectivamente. Cabe mencionar que para la determinación de estos parámetros no se realizó un análisis Rietveld, que se sugiere para contar con valores más precisos.

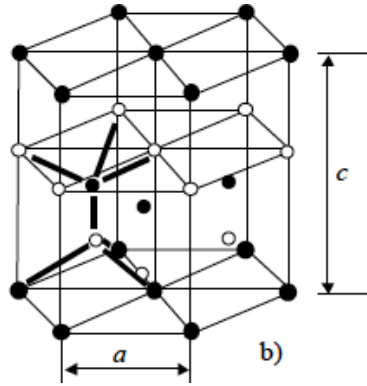


Figura 2.1. Estructura cristalina hexagonal.

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad (2.2)$$

b) Análisis XPS

La espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) es una técnica de análisis químico empleada para determinar la composición superficial y el estado químico de materiales sólidos. Esta técnica utiliza rayos X para irradiar una muestra sólida, provocando la emisión de electrones emitidos desde la superficie. Las energías características dependen de los tipos de átomos que hay en la superficie y de las interacciones electrónicas entre ellos; por lo que, en el presente trabajo de investigación resultó una técnica muy útil para determinar el número de oxidación del cobre que se tenía en la superficie de los compósitos desarrollados. El equipo utilizado fue un espectrofotómetro Axis-Ultra con una fuente de emisión de rayos X monocromada Al K α , $h\nu = 1486,6$ eV operada a 3 mA en ultra alto

vacío (10⁻⁹ Torr). El estudio de la composición de la superficie se realizó en un intervalo de energías de eV 1200-0 eV. Se utilizó como referencia la señal C1s neutra a 284,8 eV.

c) Microscopía electrónica de barrido (SEM/EDS).

La microscopía electrónica de barrido utiliza un haz de electrones para formar una imagen ampliada de la superficie de los materiales analizados, con lo cual permite observar la morfología y el tamaño de las partículas. A través de un sistema acoplado de espectroscopía por dispersión de energía (EDS) se logra la identificación y cuantificación de los elementos presentes en la muestra.

El análisis morfológico de los materiales se realizó mediante un microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-6490LV, equipado con un detector de energía dispersiva (EDS) Oxford, a una distancia electrodo-muestra de 10 mm y un spot size de 30. El análisis por EDS se llevó a cabo con un spot size de 30 que permitió conocer el porcentaje de elementos en las muestras. Debido a la naturaleza no conductora de las muestras, fue necesario recubrirlas con una aleación de oro-paladio, mediante el uso de una recubridora Denton Vacuum Desk IV.

d) Área superficial por el método BET

Para la cuantificación del área superficial se utilizó el método BET, que basa su principio de operación de la fisisorción de N_2 a $-196\text{ }^\circ\text{C}$. El equipo utilizado fue un Minisorp II (Bel Japan) para realizar isotermas de adsorción-desorción de N_2 . Las muestras fueron des-gasificadas previamente mediante un tratamiento térmico de $100\text{ }^\circ\text{C}$ a vacío, durante 4 h. Posteriormente, se realizaron isotermas de adsorción-desorción de N_2 sobre las muestras, a la temperatura de nitrógeno líquido ($-196\text{ }^\circ\text{C}$).

e) Determinación de grupos funcionales por espectroscopía de infrarrojo

La técnica de espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier se empleó para la identificación de grupos funcionales en las muestras sólidas. Los espectros IR se obtuvieron de un espectrómetro Nicolet 380 FT-IR en un intervalo de números de onda de 400 a 4000 cm^{-1} , operado en modo de transmitancia. Por medio de esta técnica espectrofotométrica se identificó el CO_3^{2-} interlaminar en la estructura del HDL.

f) Espectroscopía de UV-Vis para la determinación del ancho de la banda prohibida (E_g)

Las propiedades ópticas de los materiales laminares se determinaron mediante espectroscopía de reflectancia difusa para la evaluación de su energía de banda prohibida, E_g . Para este propósito se utilizó un espectrofotómetro Agilent Technologies UV-Vis-NIR modelo Cary 5000, equipado con una esfera de

integración. La muestra en polvo se colocó en un portamuestras de cuarzo y se utilizó como patrón estándar sulfato de bario (BaSO_4). Para cada muestra se realizó un barrido de longitud de onda (λ) en el intervalo de 200 a 1200 nm. A partir de los espectros de absorbancia, se ubicó la región donde ocurrió un cambio en la absorción de la muestra, en la cual se trazó una línea tangente al eje de las abscisas; es decir, a la longitud de onda. El punto (o longitud de onda) donde la absorbancia fue 0, se eligió para el cálculo de la banda de energía prohibida, mediante la Ecuación 2.3.

$$E_g \text{ (eV)} = \frac{hc}{\lambda} \quad (2.3)$$

Donde:

E_g = Energía de banda prohibida (eV).

h = Constante de Planck (eVs^{-1}).

c = Velocidad de la luz (ms).

λ = Longitud de onda (nm).

g) Espectroscopía de impedancia electroquímica.

La determinación de la posición del mínimo de la banda de conducción de los hidróxidos laminares se llevó a cabo mediante espectroscopía de impedancia electroquímica, utilizando una celda de tres electrodos, en presencia de una

solución de Na_2SO_4 0.5 M como electrolito, Ag/AgCl como electrodo de referencia y Pt como contraelectrodo (Figura 2.2a). Para los experimentos electroquímicos, las muestras fueron fijadas a un sustrato conductor ITO de un área de $1 \times 1 \text{ cm}^2$ mediante una solución polimérica conocida como Nafion. Para esto, se calentó el ITO a 50°C y el polvo se fijó enseguida (Figura 2.2b).

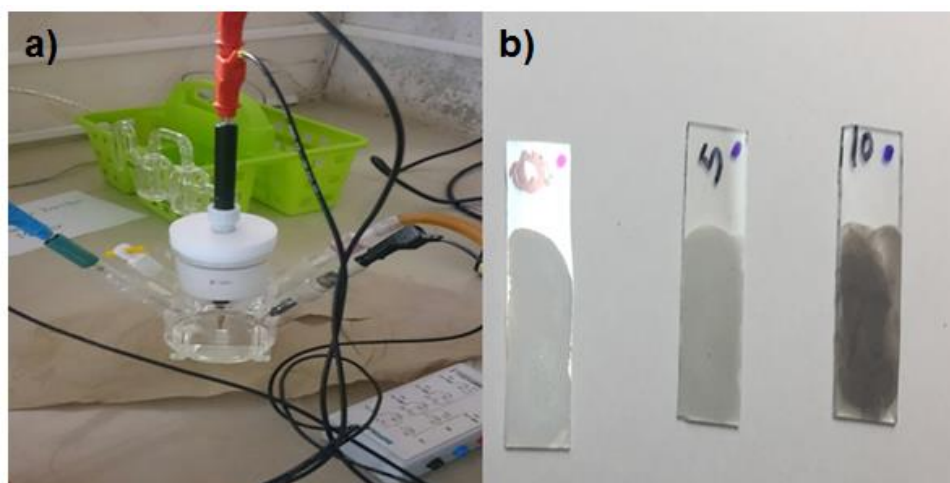


Figura 2.2 a) Celda de cuarzo con tres electrodos y b) materiales fijados en ITO.

Los experimentos electroquímicos se realizaron usando un potenciostato AUTOLAB PGSTAT 302N, conectado a una computadora con el software NOVA, que permitió la recolección de los datos.

h) Análisis termogravimétrico y térmico diferencial

Mediante el análisis termogravimétrico y térmico diferencial se determinaron los cambios térmicos de las muestras, con respecto a la temperatura. Con la finalidad

de conocer el proceso de deshidroxilación y descarbonatación de las muestras de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ se realizó un análisis simultáneo termogravimétrico (TGA) y térmico diferencial (DTA). Para lo anterior se utilizó el equipo SDT Q 600. El análisis se realizó en una atmósfera de aire con un flujo de 20 mL min^{-1} y una velocidad de calentamiento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$.

2.3 Experimentos fotocatalíticos para la reducción de CO_2 en fase líquida.

Los experimentos fotocatalíticos se llevaron a cabo en un reactor cilíndrico Pyrex de 200 mL, a temperatura ambiente. La masa de fotocatalizador utilizada para cada experimento fue 0.1 g y dispersada en 100 mL de agua desionizada con agitación vigorosa. Durante el inicio del experimento, la suspensión obtenida fue purgada con CO_2 durante 15 min y posteriormente la presión del reactor fue ajustada a 2 psi. Una vez transcurrido el tiempo de purga, el reactor fue iluminado de manera externa con dos lámparas de halógeno de 20 W cada una, que emiten entre 290 y 900 nm (Figura 2.3). Después de 3 h de continua irradiación, la lámpara se apagó e inmediatamente se tomaron alícuotas para la detección de productos de reacción.

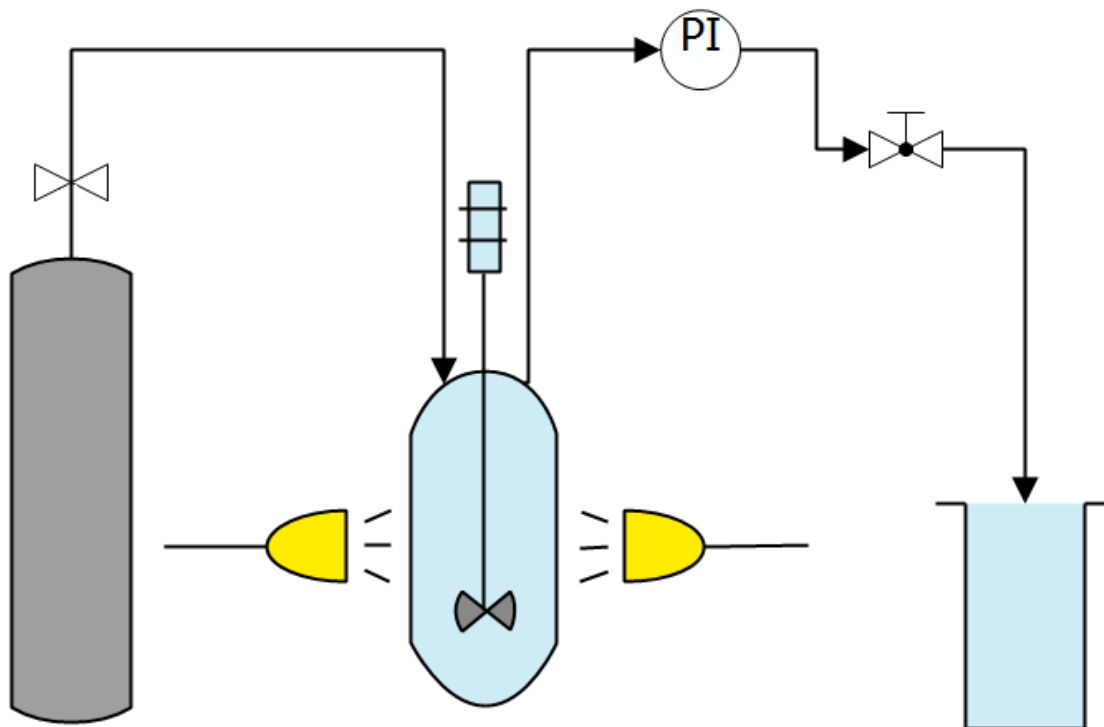


Figura 2.3 Sistema de reacción para la reducción fotocatalítica de CO₂ en fase líquida.

2.4 Experimentos fotocatalíticos para la reducción de CO₂ en fase gas

Los experimentos fotocatalíticos se llevaron a cabo en un reactor cilíndrico de acero inoxidable de 200 mL. El reactor en la parte superior tiene una ventana de cuarzo por donde es iluminado por un simulador solar ABET Technologies SunLite, con una lámpara de Xe de 150 W (AM 1.5 G 100 mW cm⁻²), durante 6h (Figura 2.4). La masa de fotocatalizador utilizada para cada experimento fue 0.1 g. Una vez que el fotocatalizador estuvo dentro del reactor, el sistema se purgó con N₂ durante 5 min y después se saturó con CO₂ con un flujo 3 mL h⁻¹ por 30

min. Se tomó muestra del gas generado cada 2 h, a través de un cromatógrafo de gases Agilent Technologies 7820 A con detector TCD y FID.

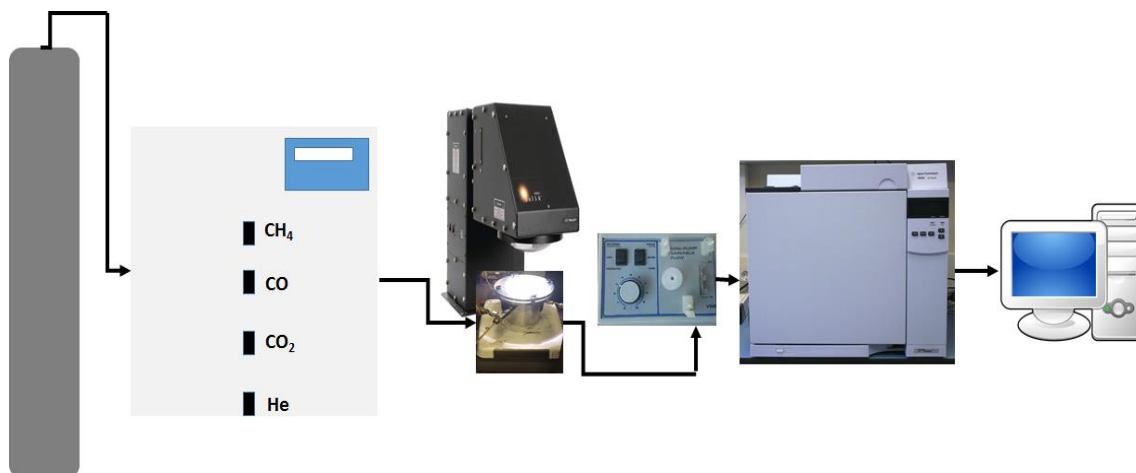


Figura 2.4 Sistema de reacción para la reducción fotocatalítica de CO₂ en fase gas.

2.5 Determinación de metanol y formaldehído mediante métodos complejométricos

Para la determinación de formaldehído, se empleó un método complejométrico, basado en la formación de un complejo formado por el formaldehído en medio ácido (ácido fosfórico (H₂PO₃) y ácido cromotrópico (C₁₀H₈O₈S₂), que es de color violeta y absorbe en 570 nm. Siguiendo el método reportado por Gigante y col. [69] se elaboró una curva de calibración con los siguientes puntos 0.1, 0.5, 1, 2, 3, 4 y 5 ppm, la que se detalla en el Anexo B.

Para la determinación de formaldehído en las muestras se siguió el método siguiente:

- 1) Colocar en un reactor de microondas lo siguiente:
 - 1 mL de la muestra
 - 0.3 mL de la solución de $C_{10}H_6Na_2O_8S_2 \cdot H_2O$ (0.12 M).
 - 3 mL de H_2PO_3 (Concentrado al 85%).
 - 0.05 mL de la solución de H_2O_2 (2.5×10^{-2} M).
- 2) En el microondas, el tiempo de reacción fue de 35s a 1100 W.
- 3) El producto de la reacción anterior absorbe a una longitud de 570 nm.
- 4) Con la absorbancia obtenida en el paso anterior se calculó la concentración, mediante la ecuación descrita en el Anexo B.

Por otro lado, el metanol se determinó mediante la formación de un complejo formado por metanol y nitroprusiato de sodio en medio básico. Este compuesto tiene un color rojizo y absorbe en 481 nm. Siguiendo el método reportado por Zhan y col. [72], se elaboró una curva de calibración con los siguientes puntos 0.06, 0.09, 0.9, 1.2, 1.5, 3 y 6 ppm la que se detalla en el Anexo B.

Para la determinación de metanol en las muestras se utilizó el siguiente método:

- 1) Mezclar 5 mL de la muestra y 4.8 mL de nitroprusiato de sodio y aforar con agua desionizada a 10 mL.

- 2) Se dejó reposar durante 15 min en oscuridad, para que el complejo terminara de formarse.
- 3) Se analizó la absorción de la muestra líquida en 481 nm.
- 4) Con la absorbancia obtenida en el paso anterior se calculó la concentración, mediante la ecuación descrita en el Anexo B.

2.6 Determinación de formaldehído mediante cromatografía de líquidos de alta resolución

La cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) es una técnica empleada para resolver numerosos problemas analíticos. Su objetivo es separar mezclas en sus componentes individuales para ser identificados y cuantificados. Esta técnica es adecuada para el análisis de moléculas no volátiles y térmicamente sensibles, como el formaldehído. La técnica consiste en un líquido en movimiento que lleva la muestra a través de una fase estacionaria que puede ser metanol-agua. Los componentes de la muestra se separan con base en sus diferencias de afinidad con la fase estacionaria [126]. El método seleccionado para la determinación de formaldehído en fase acuosa se basa en la reacción del formaldehído con 2,4 dinitrofenilhidracina, para formar una base de Schiff que absorbe a 360 nm [67]. El análisis se realizó en un cromatógrafo HP1100 acoplado con un detector UV-Vis de longitud de onda variable, bajo las siguientes condiciones:

- Fase estacionaria: Columna Phenomenex Luna 3 μ C18.

- Fase móvil: Acetonitrilo: Agua 45/55.
- Flujo: 0.15 mL min⁻¹.
- Detección: 360 nm.
- Temperatura: 25° C.
- Volumen de inyección: 5µL.

A partir de una solución de 10 mg mL⁻¹ se prepararon los estándares (Tabla 2.3) para la curva de calibración de la siguiente manera:

Tabla 2.3 Estándares para la construcción de la curva de calibración.

Estándar	Concentración (µg mL ⁻¹)
1	0.1
2	0.5
3	1
4	5
5	10

La determinación de formaldehído se realizó mediante el siguiente método:

- 1) Colocar en un tubo de ensaye 1 mL de cada uno de los estándares, de la muestra y blanco (agua).
- 2) Añadir 200 µL de H₃PO₄.
- 3) Añadir 200 µL de 2,4 dinitrofenilhidracina.
- 4) Agitar durante 30 minutos.
- 5) Añadir 1 mL de acetonitrilo.

- 6) Agitar y filtrar a través de un filtro de 0.45 micras. Recibir el filtrado en un vial oscuro e inyectar en el cromatógrafo.

2.7 Determinación volumétrica de especies carbonatadas.

Mediante una titulación ácido-base se determinó la cantidad máxima de CO_3^{2-} que podría estar presente en la muestra carbonatada. Siguiendo el método reportado por Smithson [127], se realizó la determinación de la siguiente manera:

- (1) Disolver la muestra en HCl (0.25 M) previamente estandarizada. La cantidad de HCl para disolver la muestra se determinó mediante la Ecuación 2.5.

$$(X) \left(\frac{\text{mol HMg}}{100,09 \text{ g HMg}} \right) \left(\frac{2 \text{ mol HCL}}{\text{mol HMg}} \right) = K \quad (2.4)$$

$$Y = K \left(\frac{1 \text{ L}}{0.25 \text{ mol}} \right) \left(\frac{1000 \text{ mL}}{1 \text{ L}} \right) \quad (2.5)$$

Donde:

X = masa (g) de la muestra que contiene CO_3^{2-}

Y= volumen (mL) de HCl de preparación

- (2) Titular con NaOH (0.1 M) previamente estandarizado usando como indicador fenolftaleína.

(3) Registrar el volumen de NaOH gastado y mediante la siguiente manera calcular el % de carbonatación:

$$(Z) \left(\frac{1L}{1000 \text{ mL}} \right) \left(\frac{0.104 \text{ mol NaOH}}{1L} \right) \left(\frac{\text{mol de HCl}}{\text{mol de NaOH}} \right) = R \quad (2.6)$$

$$(K - R) \left(\frac{\text{mol de HMg}}{\text{mol de HCl}} \right) = P \quad (2.7)$$

$$P \left(\frac{100.09 \text{ g HMg}}{\text{mol de HMg}} \right) \left(\frac{1}{X} \right) = W \quad (2.8)$$

Donde:

Z = volumen (mL) gastado de NaOH

R = volumen (mL) de HCl de titulación

P= mol de HMg

W= Porcentaje de % HMg

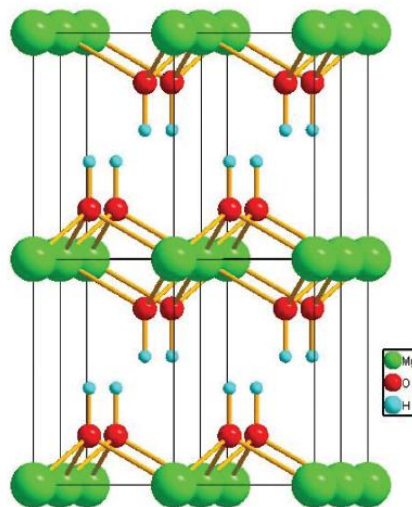
Capítulo 3

DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS

En el presente capítulo se describen y discuten los resultados de:

- a) La síntesis y caracterización de los hidróxidos laminares $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Mg}(\text{OH})_2\text{-CuO}$ y $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, los cuales fueron preparados por el método hidrotermal asistido con microondas.
- b) Se discuten los resultados de la evaluación fotocatalítica de los materiales sintetizados para la reducción de CO_2 en fase líquida y gas.
- c) Se presentan y discuten los resultados obtenidos de la captura de CO_2 utilizando $\text{Mg}(\text{OH})_2$ como sorbente.

3.1 Hidróxido de Magnesio



Estuctura tipo brucita del hidroxido de magnesio (Grupo espacial P-3m).

3.1.1 Síntesis

La síntesis del $\text{Mg}(\text{OH})_2$ se realizó a través del método hidrotermal asistido por microondas. El $\text{Mg}(\text{OH})_2$ es un material que se puede sintetizar por precipitación convencional; sin embargo, el método hidrotermal asistido por microondas provee a los materiales de propiedades físicas y químicas adecuadas, tales como altas áreas superficiales, morfologías adecuadas y distribución homogénea del tamaño de la partícula. En la siguiente sección se discutirá cada una de ellas.

3.1.2 Caracterización

a) Caracterización estructural

La identificación de la fase $\text{Mg}(\text{OH})_2$ se realizó mediante difracción de rayos-X en polvo. Como se puede observar en la Figura 3.1, todas las reflexiones obtenidas coincidieron con la fase hexagonal de la brucita ($\text{Mg}(\text{OH})_2$), de acuerdo con la tarjeta JCPDS 07-0239. Además, se observó un ligero incremento en la intensidad de la reflexión correspondiente con el plano (001) de la muestra $\text{Mg}(\text{OH})_2$ -180°C, lo que sugiere un crecimiento preferencial de ese plano al aumentar la temperatura de síntesis. En algunos reportes previos se ha observado el mismo comportamiento; es decir, el crecimiento preferencial del plano (001) con el aumento de la temperatura en el método hidrotermal [128-130].

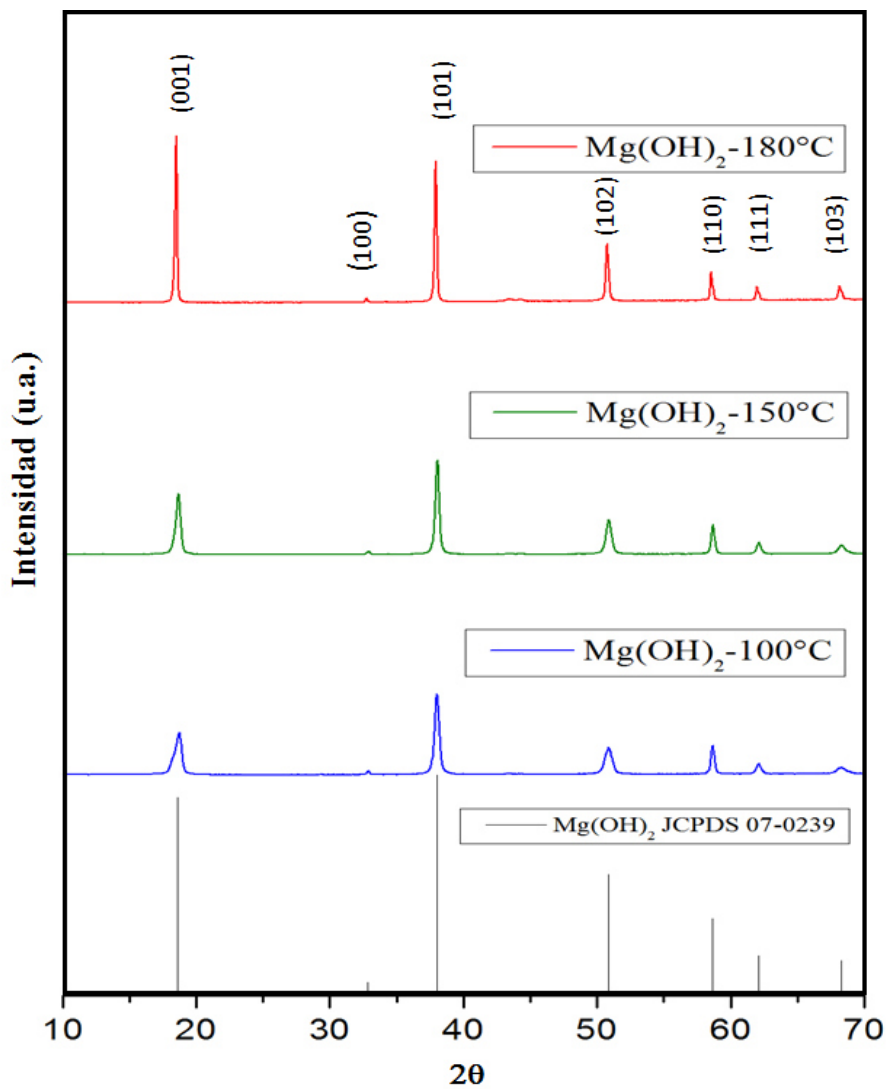


Figura 3.1 Difractogramas de las muestras obtenidas de Mg(OH)₂.

El tamaño de cristalito (Tabla 3.1) se calculó con base en la reflexión más intensa como se detalla en la sección 2.2.1; sin embargo, no se observaron cambios significativos entre sus valores.

Tabla. 3.1 Tamaño de cristalito de las muestras de Mg(OH)₂.

Muestra	Tamaño de cristalito (nm)
Mg(OH) ₂ -100°C	97
Mg(OH) ₂ -150°C	97
Mg(OH) ₂ -180°C	93

b) Morfología y distribución del tamaño de la partícula

En la Figura 3.2, se muestra la morfología observada por microscopía electrónica de barrido de los materiales sintetizados. En las muestras de Mg(OH)₂ obtenidas a 100 y 150°C, las partículas presentaron un crecimiento en el tamaño de partícula y un notable aglomeramiento entre ellas, al aumentar la temperatura. Por otra parte, en la muestra Mg(OH)₂-180°C, las partículas desarrollaron una morfología de láminas hexagonales, lo cual está asociado con el incremento de la temperatura del tratamiento, debido a que se promueve que las partículas de Mg(OH)₂ sean propensas a nuclearse rápidamente y a crecer individualmente, en comparación con la muestra a 100°C [131].

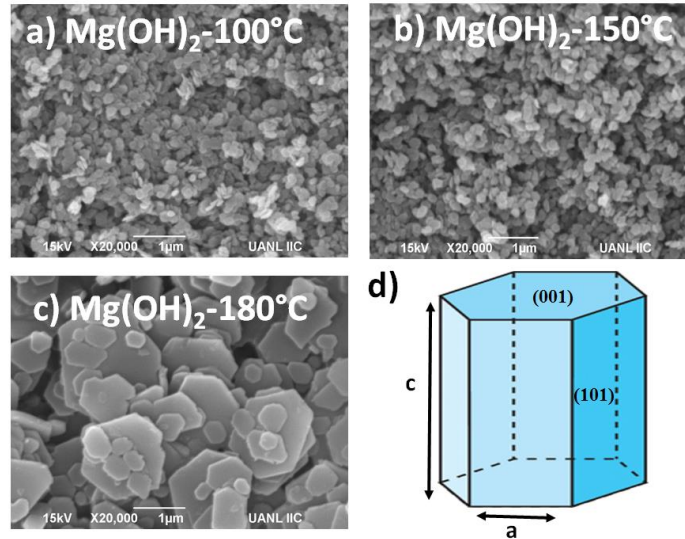


Figura 3.2 Micrografías SEM de las muestras a) $\text{Mg}(\text{OH})_2$ -100°C, b) $\text{Mg}(\text{OH})_2$ -150°C y c) $\text{Mg}(\text{OH})_2$ -180°C y d) Planos (001) y (100) en la estructura hexagonal [132].

A partir de las micrografías obtenidas por SEM, se estimó un valor promedio del tamaño de partícula a partir de la medición de 100 partículas individuales en el software *Image J*. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 3.2 y Figura 3.3.

Tabla 3.2 Distribución de tamaño de partícula de las muestras de $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

Muestra	Distribución de tamaño de partícula (nm)
$\text{Mg}(\text{OH})_2$ -100°C	111
$\text{Mg}(\text{OH})_2$ -150°C	126
$\text{Mg}(\text{OH})_2$ -180°C	172

La muestra $\text{Mg}(\text{OH})_2$ -150°C (Figura 3.3 b)) presentó una distribución más estrecha, lo que sugiere una distribución más homogénea de sus partículas. En contraste, la muestra $\text{Mg}(\text{OH})_2$ -180°C (Figura 3.3 c)), presentó una distribución más ancha, lo que puede estar asociado con un tamaño heterogéneo de sus partículas. Cabe mencionar que, de acuerdo con lo observado en la Figura 3.2 c), se detectaron pequeñas partículas depositadas sobre las láminas hexagonales, las cuales tuvieron un tamaño promedio de 70 nm.

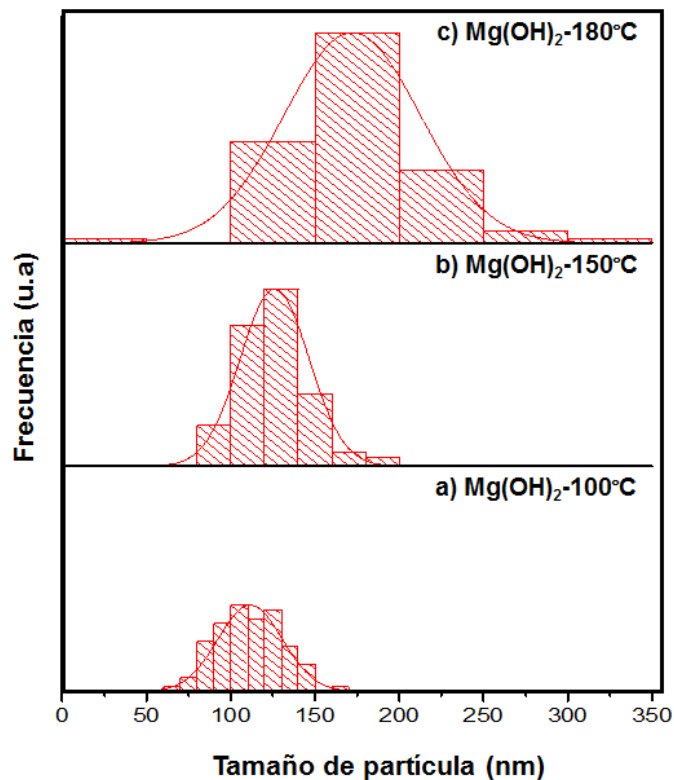


Figura 3.3 Distribución de tamaño de partícula de las muestras a) $\text{Mg}(\text{OH})_2$ -100°C, b) $\text{Mg}(\text{OH})_2$ -150°C y c) $\text{Mg}(\text{OH})_2$ -180°C.

c) Área superficial por el método BET

Los valores de área superficial obtenidos para las muestras de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ son reportados en la Tabla 3.3. En general, el área superficial tendió a desarrollar menores valores, a medida que la temperatura de reacción se incrementó de 100 ($54 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) hasta 180°C ($14 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$), lo que puede estar relacionado con un incremento en su tamaño de partícula (véase Figura 3.3). Los resultados obtenidos de área superficial obtenida en los materiales sintetizados son mayores que lo reportado en la bibliografía. Por ejemplo, Henrist y col. [79] prepararon $\text{Mg}(\text{OH})_2$ por el método hidrotérmal a 100°C y obtuvieron un área superficial de $20 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Por otro lado, Hui y col. prepararon $\text{Mg}(\text{OH})_2$ por el método de ultrasonido y obtuvieron un área superficial de $48 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ [133]. La mayor área superficial obtenida en el presente trabajo es mayor ($54 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$), incluso que la de algunos óxidos comerciales como MgO (Adrich), que tiene un área de $48 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.

Tabla. 3.3 Área superficial específica de las muestras de $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

Muestra	Área superficial (m^2g^{-1})
$\text{Mg}(\text{OH})_2$ - 100°C	54
$\text{Mg}(\text{OH})_2$ - 150°C	37
$\text{Mg}(\text{OH})_2$ - 180°C	14

Las isotermas de adsorción-desorción de N_2 se muestran en la Figura 3.4, donde se puede observar que presentan un perfil del tipo III, de acuerdo con la clasificación de la IUPAC. Este tipo de perfil se desarrolla en sólidos que

consisten en aglomerados en forma de placas, esta morfología se observó en las micrografías de estos materiales (Figura 3.2) [134].

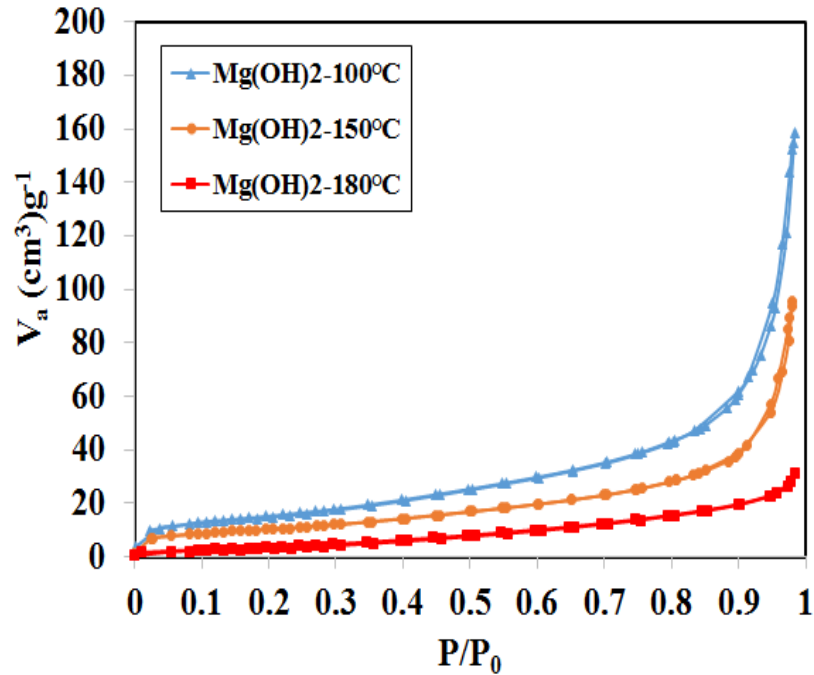


Figura 3.4 Isothermas de adsorción-desorción de Mg(OH)₂ sintetizado a diferentes temperaturas.

d) Determinación del ancho de banda prohibida (E_g)

Los espectros de absorción de Mg(OH)₂ mostraron que la región con mayor absorción de las muestras se localiza en el intervalo de longitudes de onda de 250 a 200 nm, que corresponde con la región UV del espectro electromagnético (Figura 3.5). Los resultados obtenidos de la banda de energía prohibida no presentaron diferencias significativas en los valores, los cuales fueron 4.9 eV y 4.9 eV.

5.0 eV para las muestra $\text{Mg}(\text{OH})_2$ -100°C, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ -150°C y $\text{Mg}(\text{OH})_2$ -180°C, respectivamente. Los valores obtenidos mostraron similitud con los reportados en la bibliografía, los cuales fluctúan entre 4.3 y 5.0 [121,135].

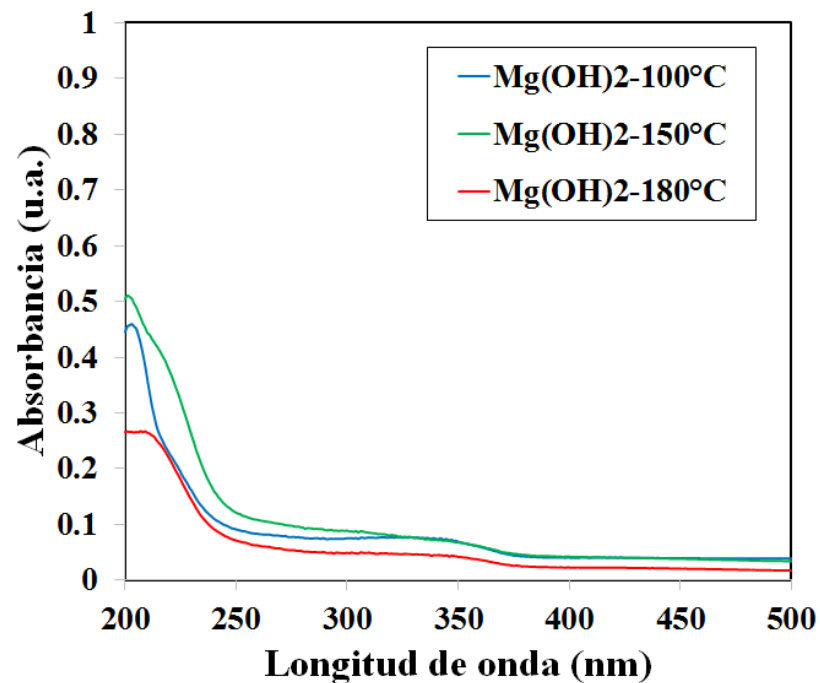


Figura 3.5 Espectros de absorción del $\text{Mg}(\text{OH})_2$ sintetizado a diferentes temperaturas.

Adicionalmente, se observaron diferencias en la cantidad de energía absorbida entre las muestras de $\text{Mg}(\text{OH})_2$. En general, las muestras que presentaron una morfología de aglomerados irregulares muestran mayor absorción en la región UV, mientras que la muestra $\text{Mg}(\text{OH})_2$ -180°C, que consistía de láminas hexagonales absorbió la menor cantidad de radiación.

3.1.3 Evaluación de los productos de reacción en la reducción fotocatalítica de CO₂

Las reacciones de reducción de CO₂ se evaluaron utilizando las muestras de Mg(OH)₂, Mg(OH)₂-CuO y MgAl₂(OH)₄CO₃ como fotocatalizadores en fase líquida a 2 psi y 20°C. En un experimento típico, se utilizaron dos lámparas de halógeno como fuente de irradiación durante 3h. Una vez transcurrido este tiempo, la solución resultante fue filtrada y utilizada para la determinación de los productos de reacción. En primera instancia, el análisis de productos de las pruebas fotocatalíticas se realizó mediante espectroscopia UV-Vis. Dicha técnica, solo proporciona información cualitativa que permite identificar la presencia de productos en la conversión de CO₂, tales como CH₃OH, HCOH y HCOOH. Posteriormente, el análisis de productos se realizó en fase líquida, mediante métodos espectrofotométricos y en fase gas, mediante cromatografía de gases.

En el Anexo C, se presentan los espectros de absorción de los productos de reacción que se obtienen a partir de la reducción de CO₂, en particular CH₃OH, HCOH y HCOOH, los que se emplearon como referencia para identificar alguno de estos compuestos en la fase líquida a través de espectroscopia UV-Vis.

Con el objetivo de analizar si el CO₂ experimentaba reducción u oxidación cuando estaba disuelto en la fase líquida en presencia de luz (fotólisis) y oscuridad, se

realizaron experimentos al respecto sin la presencia del fotocatalizador (Figura 3.6). De acuerdo con los resultados obtenidos, no se aprecia la aparición de alguna banda característica a estos compuestos. Asimismo, la solución obtenida después de 3 horas de reacción fue analizada con los métodos complejométricos implementados, donde se confirmó la nula presencia de los compuestos buscados.

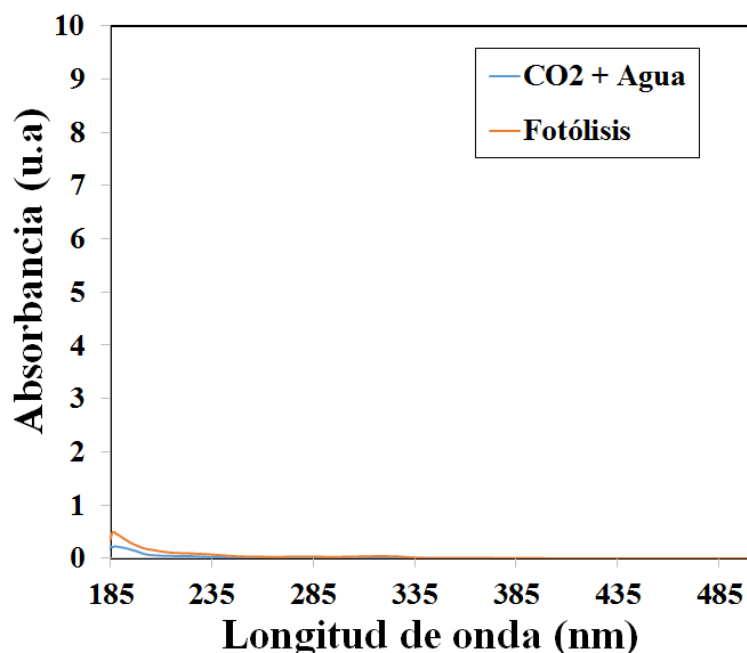


Figura 3.6 Espectro de absorción UV-Vis de prueba de fotólisis.

En la Figura 3.7 se muestran los espectros de absorción UV-Vis de los productos de reacción empleando muestras de $Mg(OH)_2$ tratadas a las temperaturas señaladas. Según los espectros de absorción, no se detectan diferencias significativas entre las muestras analizadas. De acuerdo con el perfil de absorción

de las curvas obtenidas, se puede inferir la presencia de HCOH como único producto de reacción (véase Anexo C).

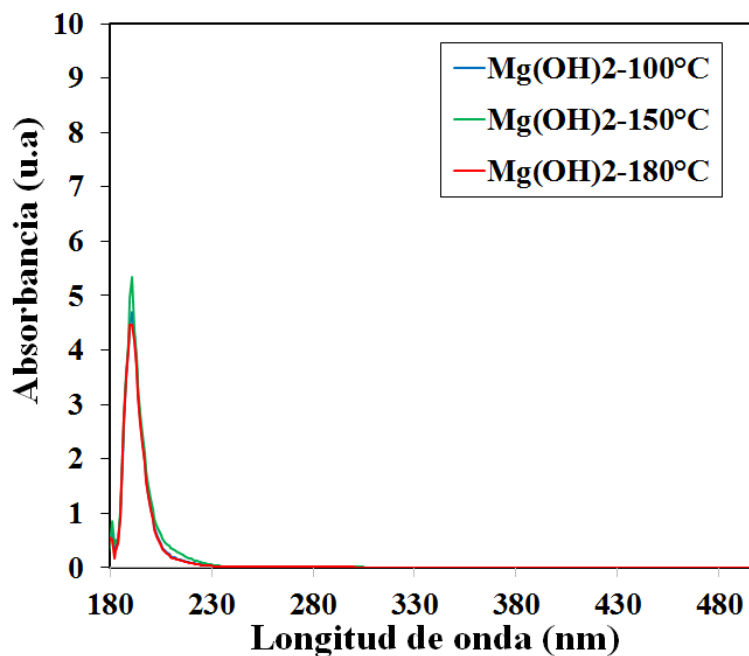


Figura 3.7 Espectro de absorción UV-Vis de los productos de reacción empleando $\text{Mg}(\text{OH})_2$ como fotocatalizador.

La concentración de HCHO y CH_3OH se evaluó en la fase líquida mediante los métodos complejométricos descritos en la sección 2.4. Como se observa en la Figura 3.8, con los métodos de detección empleados no fue posible la identificación de CH_3OH ni HCOH en la fase líquida, debido posiblemente a dos motivos: 1) que no se formaron estos productos o 2) a que se generaron en una concentración menor que el límite de detección del método utilizado, que es 0.1 y 0.05 ppm para HCOH y CH_3OH , respectivamente.

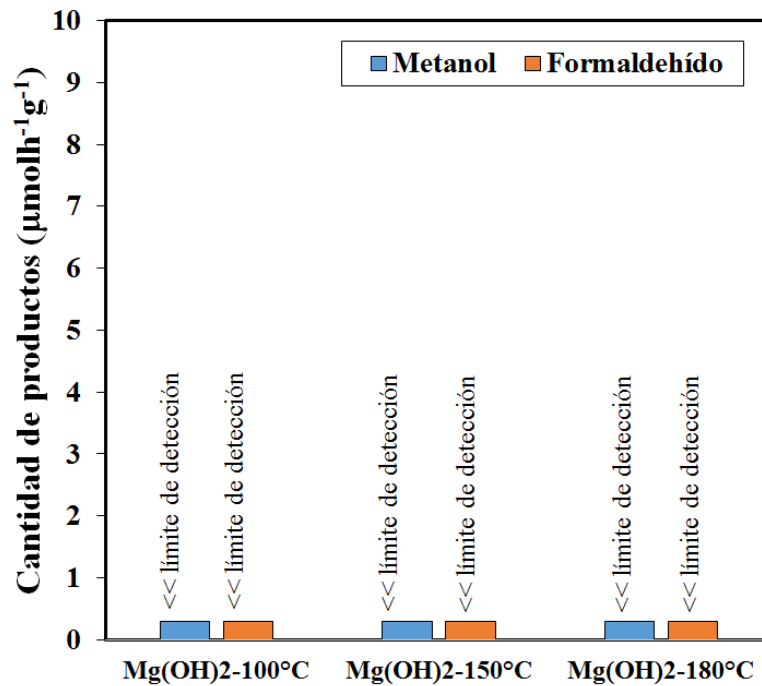


Figura 3.8 Evaluación de productos de reacción empleando Mg(OH)₂ como fotocatalizador en la reducción de CO₂.

3.1.4 Evaluación de la capacidad de captura de CO₂

Una vez concluidas las reacciones de reducción de CO₂ empleando como fotocatalizador el Mg(OH)₂, se recuperó el Mg(OH)₂ y se realizó la identificación del material. Posteriormente se evaluó su capacidad de captura de CO₂ y se reusó como fotocatalizador para la reducción de CO₂.

a) Caracterización estructural

En la Figura 3.9 se muestran los difractogramas de las muestras $\text{Mg}(\text{OH})_2$, después de ser empleado como fotocatalizador en la reducción de CO_2 . Como se observa, las muestras sufrieron un cambio de fase debido a la absorción de CO_2 . En los difractogramas mostrados en la Figura 3.9, se detectó la fase de hidromagnesita ($\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) (JCPDS 25-0513) en las tres muestras. Esta especie carbonatada ha sido reportada como producto de reacción en la captura de CO_2 cuando se usa $\text{Mg}(\text{OH})_2$, como absorbente en medio acuoso [95].

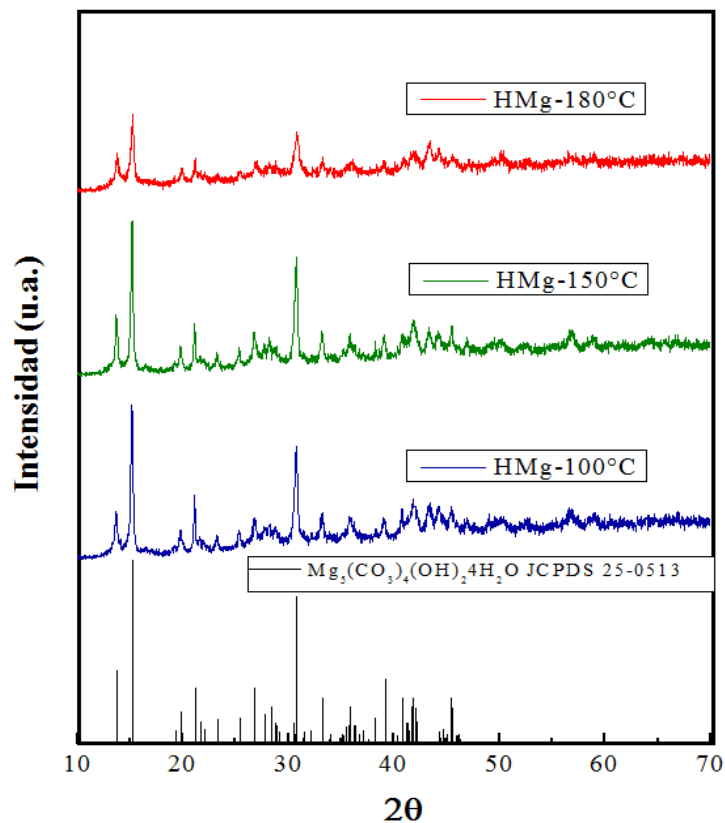
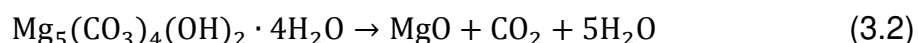


Figura 3.9 Difractogramas de las muestras de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ después de que fueron evaluadas como fotocatalizadores en la reducción de CO_2 .

b) Análisis termogravimétrico y térmico diferencial

Mediante un análisis termogravimétrico y térmico diferencial simultáneo (TGA/DTA) se determinaron las transiciones y pérdidas en peso de $Mg_5(CO_3)_4(OH)_2 \cdot 4H_2O$. En la Figura 3.10, se muestran los gráficos correspondientes al análisis simultáneo TGA/DTA de las muestras a) $Mg(OH)_2$ -100°C, b) $Mg(OH)_2$ -150°C y c) $Mg(OH)_2$ -180°C comparando las muestras antes (en azul) y después (en rojo) de ser usadas como fotocatalizadores en la reducción de CO_2 . El material de referencia presentó una pérdida en peso de 37%, que corresponde con el proceso natural de deshidroxilación (324°C) (Ecuación 3.1), mientras que la $Mg_5(CO_3)_4(OH)_2 \cdot 4H_2O$ presentó una pérdida en peso del 15%, correspondiente a la pérdida de H_2O a temperaturas menores que 110°C y, posteriormente, otra pérdida de 38% a 424°C debida a la descarbonatación (Ecuación 3.2).



Por otro lado, los termogramas diferenciales para el $Mg(OH)_2$ muestran una transición endotérmica a una temperatura de 385°C, lo que está asociado a la cristalización del MgO y para el $Mg_5(CO_3)_4(OH)_2 \cdot 4H_2O$ se muestran dos transiciones endotérmicas registradas a 247°C y 447°C asociadas a la pérdida de agua quimisorbida y a la cristalización del MgO [136,137].

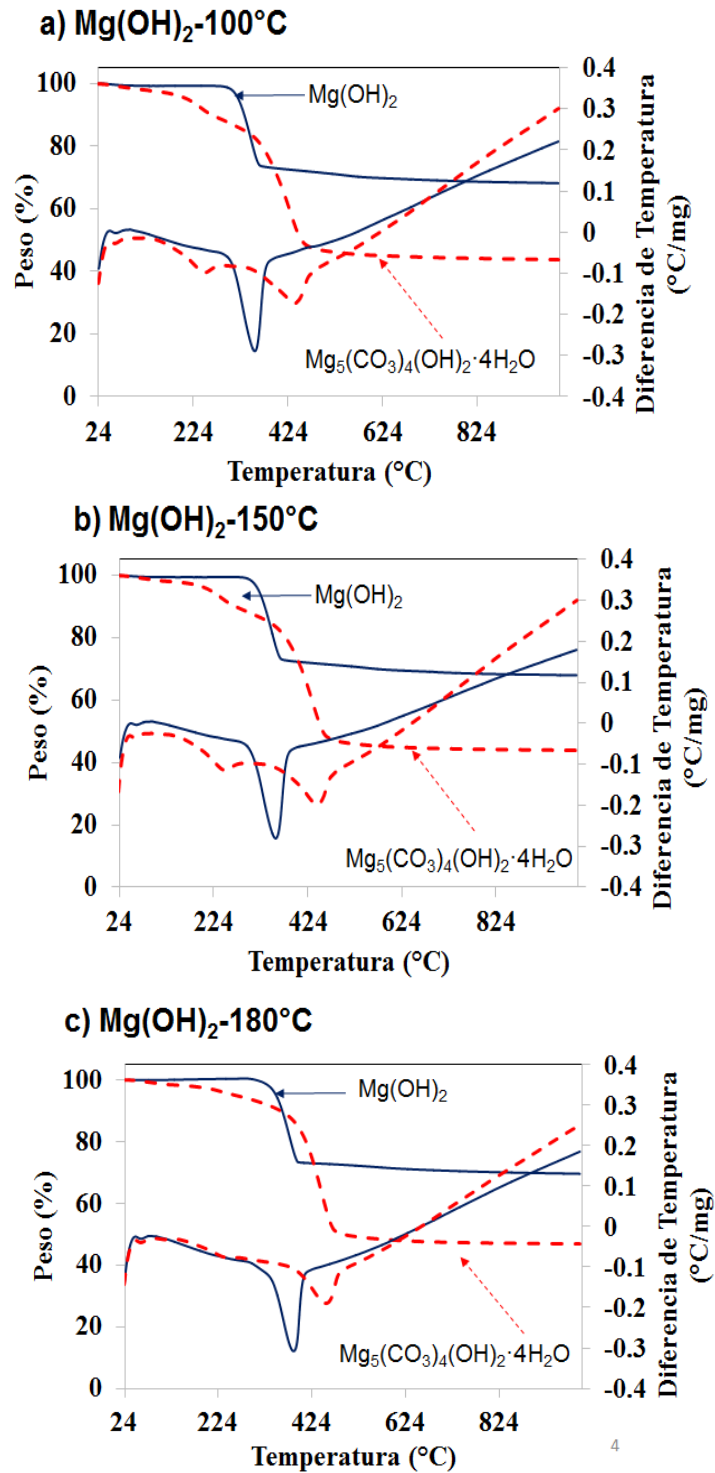


Figura 3.10 Análisis TGA/DTA de las muestras a) Mg(OH)₂-100°C, b) Mg(OH)₂-150°C y c) Mg(OH)₂-180°C antes y después de ser usadas como fotocatalizadores en la reducción de CO₂.

c) Cuantificación de las especies carbonatadas

Una vez realizada la reacción fotocatalítica, las muestras fueron recuperadas para realizar la cuantificación de los carbonatos presentes. Los resultados obtenidos indicaron que la carbonatación se incrementó al aumentar la temperatura de síntesis (Figura 3.11). Este fenómeno puede estar relacionado con el crecimiento preferencial observado en el plano (001) y la morfología laminar. Liete y col., estudiaron la reactividad de diversos planos cristalinos [(110), (101) y (001)] de un compuesto isoestructural al $\text{Mg}(\text{OH})_2$, la cual asociaron con la energía superficial asociada a cada uno. En particular, el plano (001) presenta una energía superficial mayor comparado con el plano (101), las cuales son 1.84 y 1.43 J/m^2 , respectivamente [138,139]. Por lo que, los resultados obtenidos pueden estar relacionados con que la muestra preparada a 180°C que presentó un crecimiento preferencial en el plano (001) tiene una mayor energía superficial que en contacto con el medio de reacción utilizado y tiende a absorber una mayor cantidad de CO_2 para disminuir su energía y tender a un estado energético menor. Adicionalmente, en el plano favorecido están localizados los Mg^{2+} , por lo que esa cara de la estructura se encuentra parcialmente positiva e interacciona con el CO_2 disuelto en el medio de reacción en forma de HCO_3^- ($\text{pH}=7$) [140]. Hasta el momento, en la bibliografía no se ha reportado directamente el efecto positivo de estas propiedades en la captura de CO_2 . Por otro lado, en la bibliografía, se ha empleado $\text{Mg}(\text{OH})_2$ como sorbente de CO_2 alcanzando porcentajes de carbonatación de 17% (usando el hidróxido

comercial) [95] mientras que de fuentes minerales es de 53% [96]. Los valores mencionados en estos reportes son menores que los alcanzados en el presente trabajo de investigación.

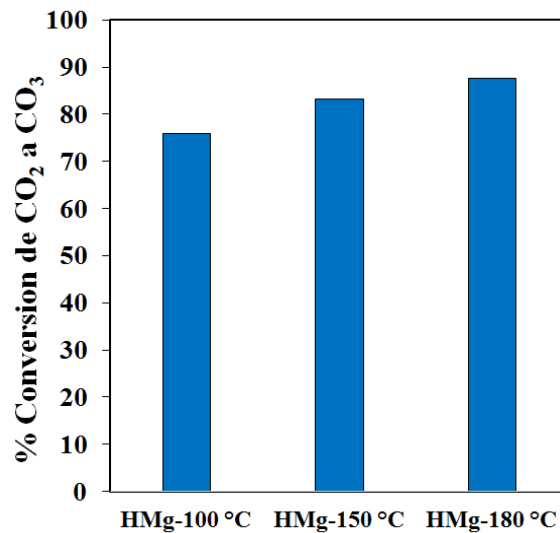
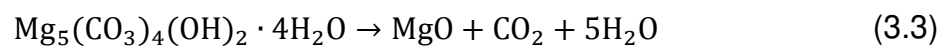


Figura 3.11 Porcentaje de CO₂ convertido a CO₃ usando usando Mg(OH)₂ como sorbente.

d) Determinación del porcentaje de CO₂ capturado

Mediante los datos obtenidos del análisis TGA se realizó un balance de materia considerando la reacción Ecuación 3.3 para determinar la cantidad en gramos desorbida de CO₂.



Y posteriormente mediante la Ecuación 3.4 se calculó el %CO₂ capturado [141].

$$\text{CO}_2 \text{ capturado (\%)} = \frac{\text{CO}_2 \text{ final (\%)} - \text{CO}_2 \text{ inicial(\%)}}{100 - \text{CO}_2 \text{ final (\%)}} \times 100 \quad (3.4)$$

Los resultados se muestran en la Figura 3.12, donde es posible observar que la muestra obtenida a 180°C presenta una mayor capacidad para capturar el CO₂, bajo las condiciones estudiadas. Baciocchi y col. han reportado que escorias básicas de hornos, compuestas de Mg(OH)₂ y Ca(OH)₂ capturan 40% de CO₂. En comparación con lo obtenido en este trabajo, los porcentajes son similares; sin embargo, la muestra obtenida de Mg(OH)₂ supera ligeramente este porcentaje de CO₂ capturado [141].

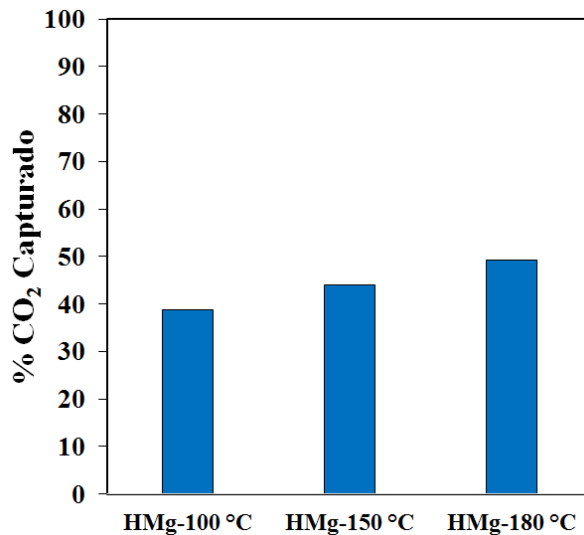


Figura 3.12 Porcentaje de CO₂ capturado usando Mg(OH)₂ como sorbente.

3.1.5 Evaluación fotocatalítica del $\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ en la reacción de reducción de CO_2

Con el objetivo de analizar si las muestras de $\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ lograban desorber el CO_2 en fase líquida para reducirlo a los combustibles deseados, se realizó un experimento fotocatalítico en medio acuoso, a una temperatura de 50°C . En la Figura 3.13, se muestran los espectros de absorción obtenidos por espectroscopia Uv-Vis, en los que se observa una ligera disminución en su intensidad en las muestras con mayor temperatura de tratamiento térmico. Se puede inferir, por su perfil de absorción, la presencia de CH_3OH y HCOH (Anexo C).

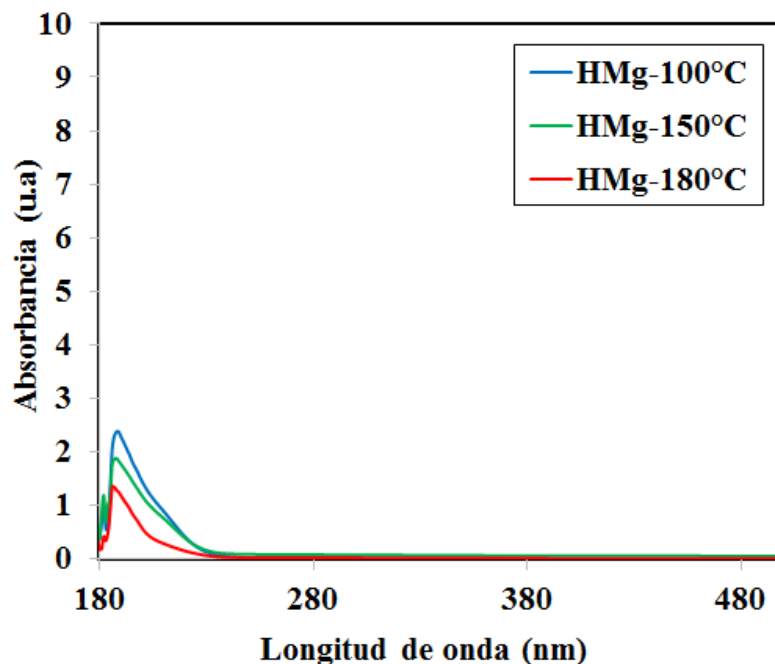


Figura 3.13 Espectro de absorción UV-Vis de la evaluación fotocatalítica de las muestras recuperadas de $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

Además, se cuantificó el CH₃OH y HCOH en fase líquida con métodos complejométricos, cuyos resultados se muestran en la Figura 3.14. En todos los casos se detectó la presencia de los dos combustibles. Por una parte, la cantidad de CH₃OH producida no muestra diferencias significativas entre la producción de las muestras recuperadas; sin embargo, la muestra recuperada a partir de la que fue sintetizada a 100°C muestra una producción de formaldehído de hasta 8 veces mayor. Lo anterior puede estar asociado a que la muestra Mg(OH)₂-100°C que tiene un área superficial de 2 y hasta 4 veces mayor que las muestras sintetizadas a 150°C y 180°C, respectivamente. En este contexto, una mayor área superficial provee al material de una mayor cantidad de sitios activos para la adsorción, absorción y conversión CO₂ a CH₃OH y HCOH.

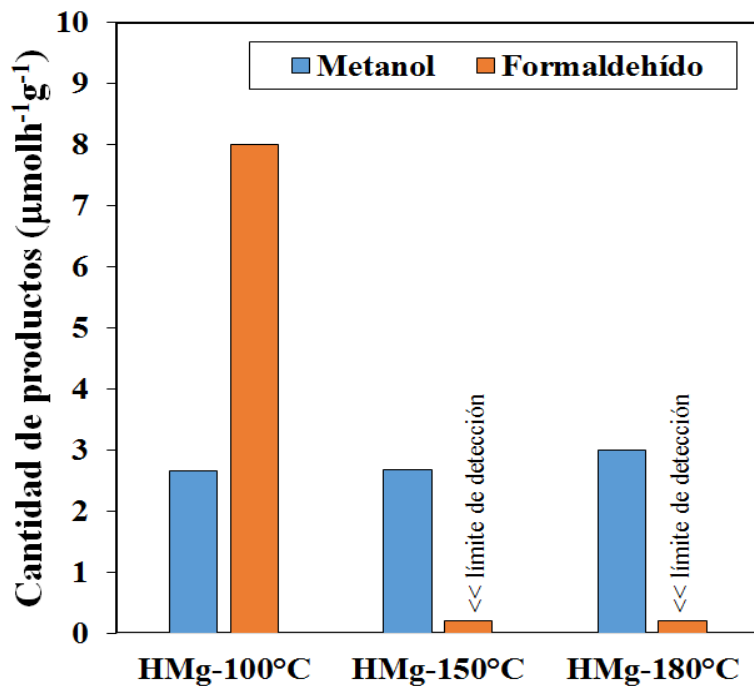


Figura 3.14 Evaluación de productos de reacción empleando

Mg₅(CO₃)₄(OH)₂·4H₂O como fotocatalizador en la reducción de CO₂.

a) Caracterización electroquímica de productos de reacción

Con la finalidad de observar si la muestra de hidromagnesita HMg-100°C, mostraba foto-repuesta al ser iluminada con las lámparas empleadas, se realizó un análisis de potencial a circuito abierto (OCP). Los resultados se muestran en la Figura 3.15. Para fines comparativos, en la Figura 3.15 a) se muestra el resultado de OCP para la muestra Mg(OH)₂-100°C, en donde se observó que no se obtuvo una respuesta al ser irradiada, por otra parte la muestra HMg-100°C sí mostró foto-respuesta con la fuente de iluminación utilizada, lo que sugiere que los carbonatos adsorbidos proveen un mecanismo de activación alterno.

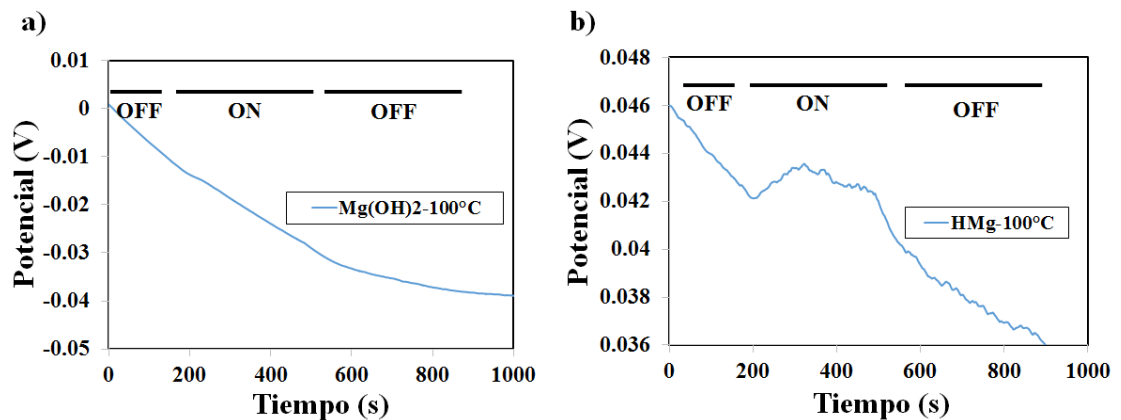
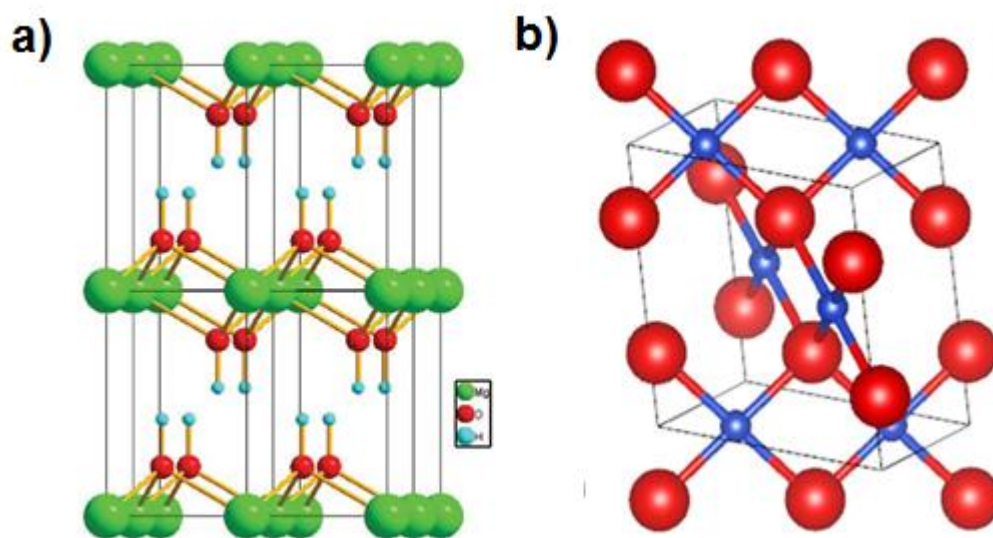
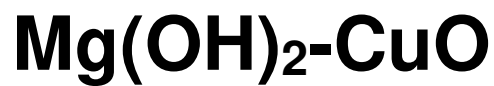


Figura 3.15. Evolución temporal del potencial de circuito abierto (OCP) en la oscuridad (OFF) y bajo iluminación (ON).

3.2 Hidróxido de Magnesio – Óxido de Cobre



- a) Estructura tipo brucita del hidróxido de magnesio (Grupo espacial P-3m)
y b) Estructura monoclinica del óxido de cobre (Grupo espacial C2/c).

3.2.1 Síntesis

Con el objetivo de incrementar la producción de los combustibles alternos, se propuso la formación de materiales compósitos de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ con CuO , ya que se ha reportado en la bibliografía el efecto positivo del cobre en diferentes estados de oxidación, usando la reducción de CO_2 como reacción modelo [142]. Para este propósito, se eligió el $\text{Mg}(\text{OH})_2$ -100°C como referencia. Como se mencionó en la sección 2.1, las muestras fueron identificadas como Mg-Cu-0.5%, Mg-Cu-5%, Mg-Cu-10%, Mg-Cu-15% y Mg-Cu-20% el porcentaje corresponde a la cantidad de Cu en peso.

3.2.2 Caracterización

a) Caracterización estructural

En la Figura 3.16 se muestran los difractogramas de los compósitos sintetizados de Mg-Cu-x. En todas las muestras las reflexiones coinciden con la fase hexagonal de la brucita ($\text{Mg}(\text{OH})_2$), de acuerdo con la tarjeta JCPDS 07-0239. En general, no se observó la presencia de reflexiones correspondientes al CuO , a excepción de la muestra Mg-Cu-10%, donde se observó una reflexión correspondiente en $2\theta = 36$. Además, la intensidad de los picos disminuyó al incrementar el porcentaje de Cu, lo cual se atribuye a distorsiones en la estructura de la brucita generadas por la sustitución de Cu^{2+} por Mg^{2+} . En este sentido, se

evaluó el porcentaje de distorsión de la estructura cristalina a medida que la cantidad de cobre se incrementa en el compósito. Como se observa en la Tabla 3.4, el porcentaje de distorsión se incrementó a medida que el cobre fue añadido a la red, como era de esperarse. En consecuencia, el tamaño de cristalito mostró una disminución en su valor al aumentar el porcentaje de Cu (Tabla 3.4). En este sentido, previamente se ha reportado que algunos cationes como Cr^{+2} , Cu^{2+} , Mn^{3+} y Ni^{3+} experimentan el efecto Jahn-Teller, el cual se define como la distorsión ocasionada de estos cationes en una estructura octaédrica [143]. Wang y col., reportan la sustitución de Mg^{2+} por Cu^{2+} en el hidróxido doble laminar Mg-Al, el cual es isoestructural al $\text{Mg}(\text{OH})_2$ [50,144]. Por lo que en el presente trabajo se propone que el Cu^{2+} ocupa sitios del Mg^{2+} . El Cu^{2+} tiene radio iónico mayor que el Mg^{2+} , por lo tanto cuando el Cu^{2+} es sustituido por Mg^{2+} se generan distorsiones en la estructura de la brucita.

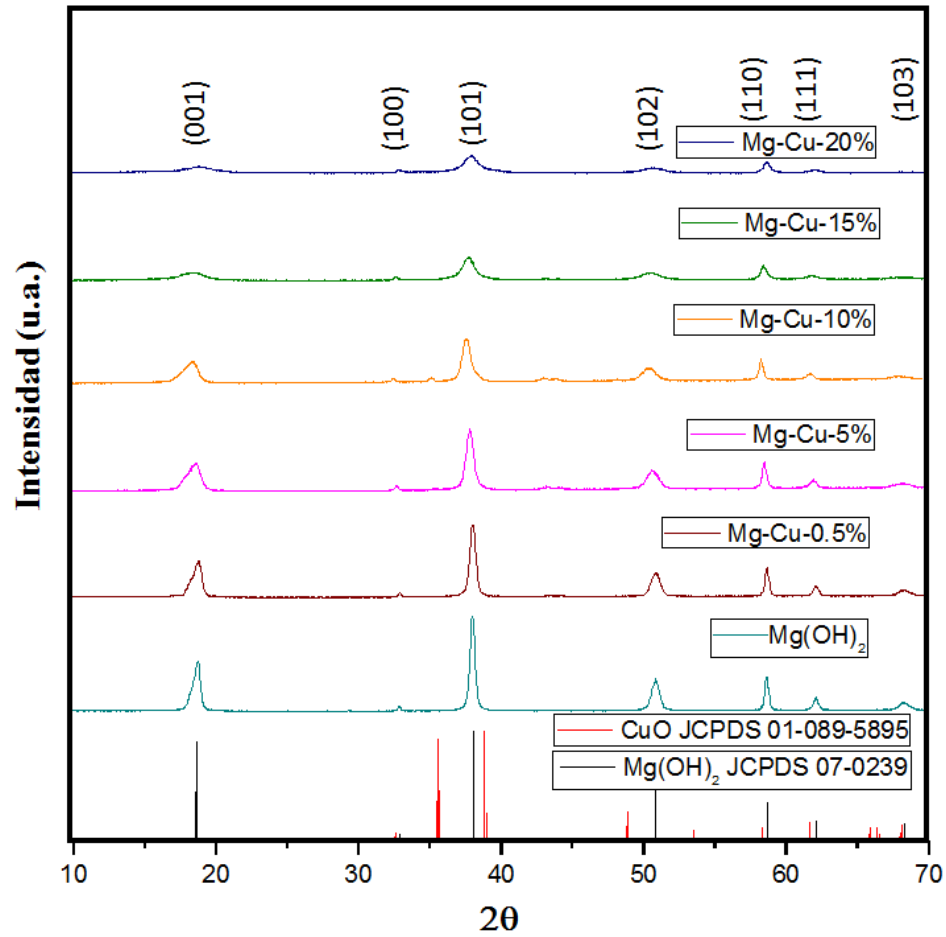


Figura 3.16 Difractogramas de las muestras Mg-Cu-x.

Tabla 3.4 Tamaño de cristalito y porcentaje de distorsión de las muestras de

Mg-Cu-x.

Muestra	Tamaño de cristalito (nm)	Porcentaje de distorsión (%)
Mg(OH) ₂	97	0.109
Mg-Cu-0.5%	97	0.109
Mg-Cu-5%	29	0.358
Mg-Cu-10%	30	0.358
Mg-Cu-15%	16	0.668
Mg-Cu-20%	16	0.667

b) Análisis XPS

Con la finalidad de corroborar la presencia y estado de oxidación de Cu en los compósitos, se realizó un análisis XPS a las muestras Mg-Cu-5% y Mg-Cu-10%. En la Figura 3.17 se muestra el espectro XPS para las muestras Mg(OH)₂, Mg-Cu-5% y Mg-Cu-10%, donde se observan los picos característicos del Mg en todas las muestras y se comprobó la presencia de Cu en las muestras Mg-Cu-5% y Mg-Cu-10%, el cual no fue posible determinar a través de la técnica DRX. También, se observó un pico correspondiente al C empleado como referencia [145,146].

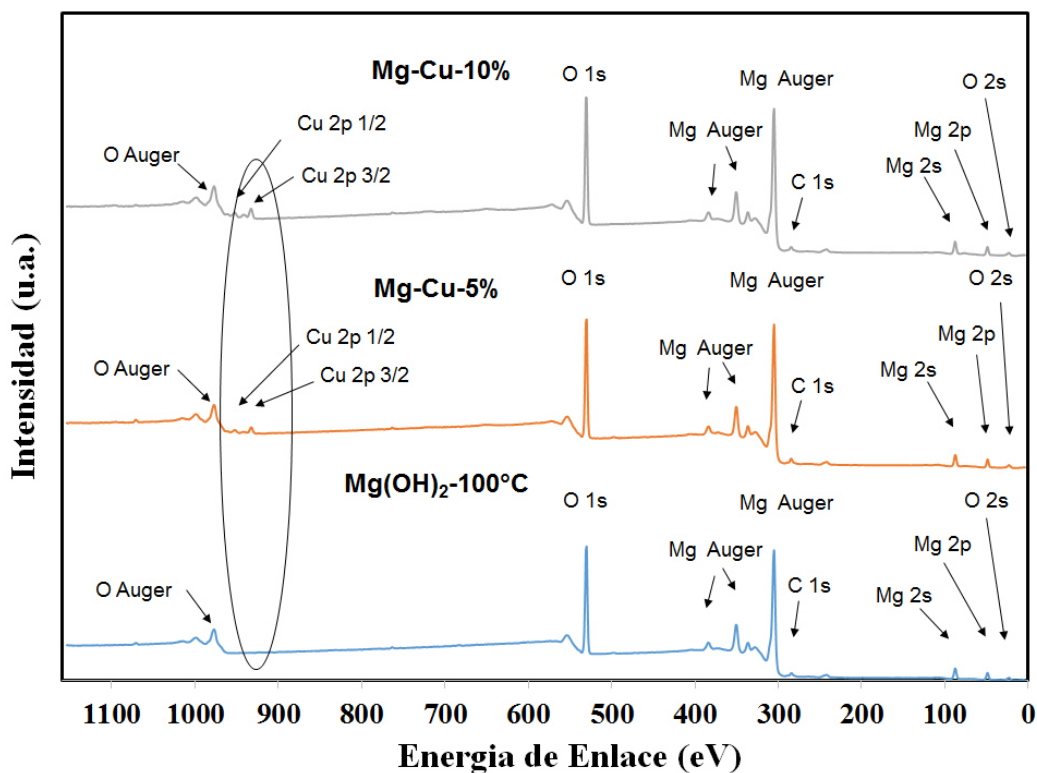


Figura 3.17 Espectro XPS de las muestras Mg-Cu-x

Por otra parte, en la Figura 3.18 se muestran los espectros XPS de Cu2p de las muestras Mg-Cu-5% y Mg-Cu-10%. Se observó que en ambas muestras aparecen los picos característicos de Cu2p_{3/2} y Cu2p_{1/2}, acompañados por una serie de picos (satélites) en 940.3 y 942.8 eV, respectivamente. Sin embargo, la muestra Mg-Cu-5% se descompone en dos picos en 932 y 933.9 eV, los cuales corresponden a Cu⁺ y Cu²⁺, respectivamente. Por otra parte, la muestra Mg-Cu-10% sólo presenta un pico en 933.7 eV, que corresponde con Cu²⁺ en el pico Cu2p_{3/2}. Con base en lo anterior, se corroboró la presencia de Cu₂O y CuO [143,147-150] en la muestra Mg-Cu-5%, mientras que la Mg-Cu-10% se identificó únicamente CuO.

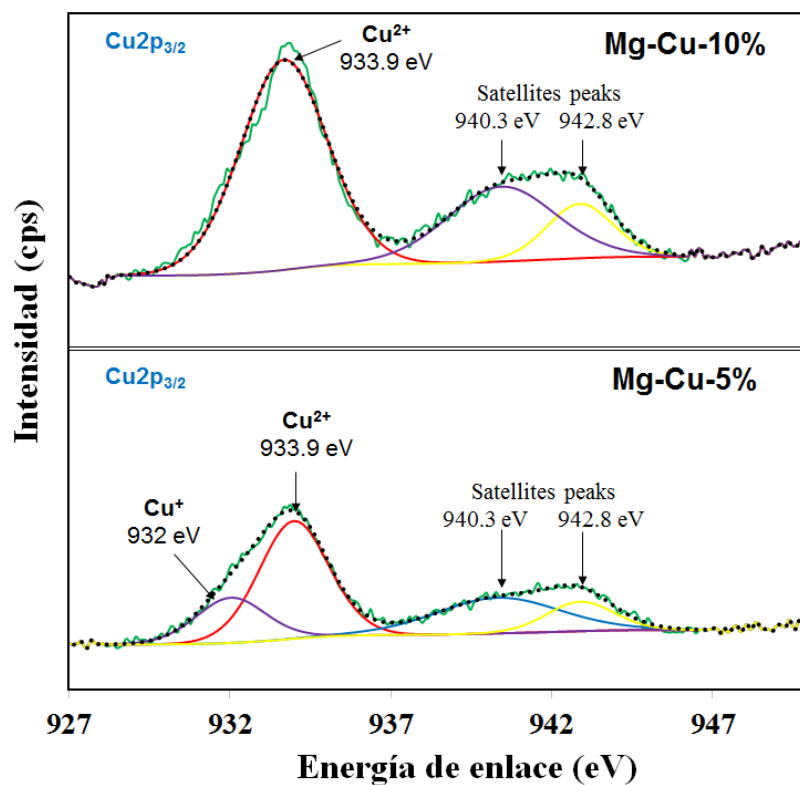


Figura 3.18 Espectro XPS de Cu2p las muestras Mg-Cu-x.

c) Morfología

La caracterización morfológica de los compósitos de Mg-Cu-x se realizó mediante microscopía electrónica de barrido, cuyos resultados se muestran en la Figura 3.19. Se observó que al incrementar el porcentaje de cobre en peso, las partículas desarrollaron un mayor grado de aglomeración, mientras que con porcentajes de 0.5 y 5% de Cu se observó un ligero incremento en la aglomeración respecto a la muestra de referencia (Figura 3.19 a), b) y c)). Con los porcentajes de 10, 15 y 20% de Cu se comenzaron a formar grandes aglomerados con la aparición de pequeñas partículas depositadas sobre los mismos (Figura 3.19 d), e) y f)).

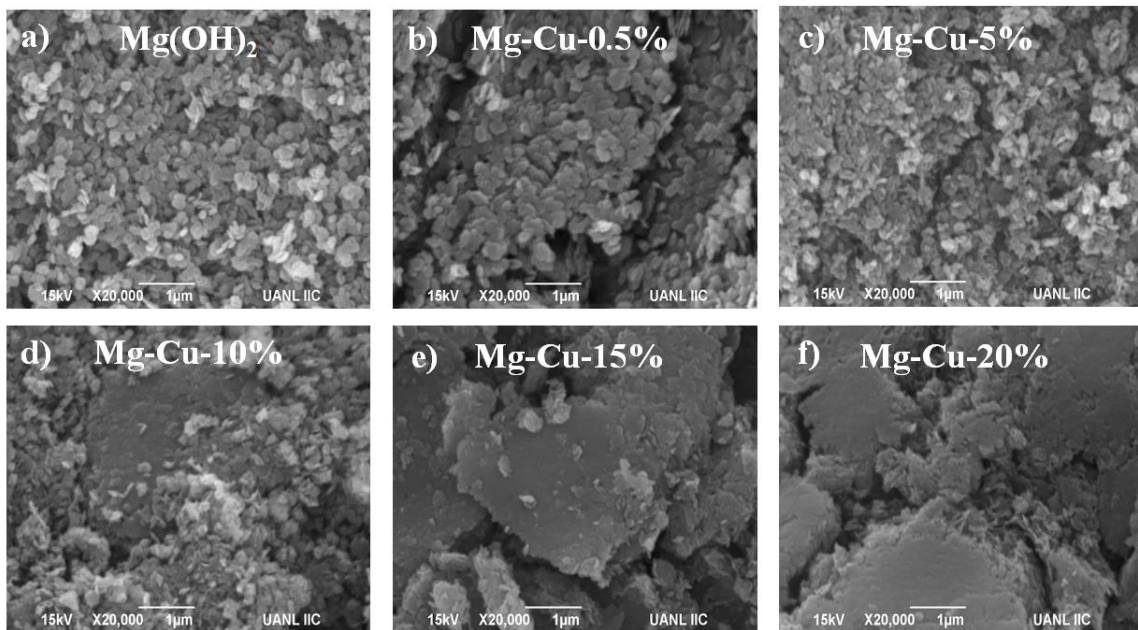


Figura 3.19 Micrografías SEM de las muestras Mg-Cu-x

Adicionalmente, se realizó el análisis de composición elemental por EDS, para comprobar la presencia de Cu, cuyos valores se resumen en la Tabla 3.5. Los resultados obtenidos mostraron valores aproximados a los porcentajes teóricos propuestos, los cuales fueron 0.5, 5, 10, 15 y 20%.

Tabla 3.5 Resultados del análisis EDS de las muestras de Mg-Cu-x

Muestra	Elementos presentes (% en peso)		
	Mg	O	Cu
Mg-Cu-0.5%	67.0	32.1	0.7
Mg-Cu-5%	62.7	33.2	4.0
Mg-Cu-10%	53.4	37.9	8.6
Mg-Cu-15%	46.6	36.2	14.5
Mg-Cu-20%	46.3	35.2	18.5

Adicionalmente, con el fin de investigar la dispersión del cobre en los materiales compósitos se realizó un mapeo en la superficie de las muestras (Figura 3.20), donde los puntos blancos representan al Cu. En general, se observó que el contenido de Cu se encuentra distribuido de forma homogénea en la superficie del material, lo que confirma las ventajas del método de síntesis empleado.

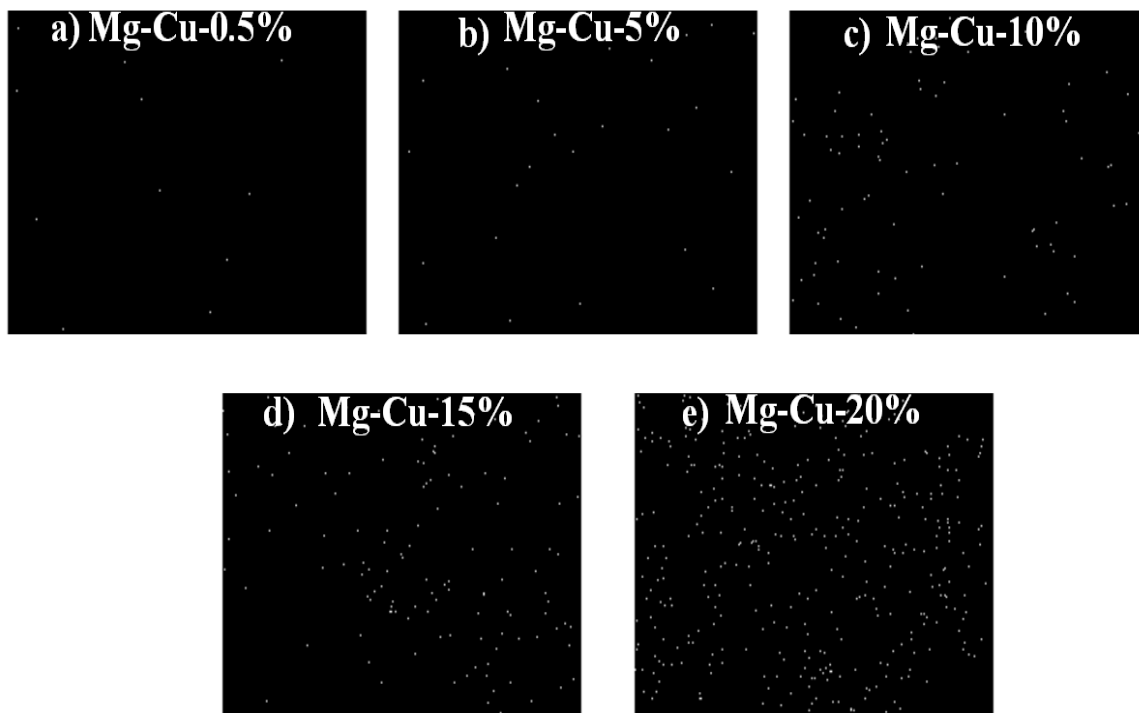


Figura 3.20. Mapeos por EDS de las muestras de Mg-Cu-x.

d) Área superficial por el método BET

La incorporación de cobre al $\text{Mg}(\text{OH})_2$ tuvo un efecto positivo en el área superficial (Tabla 3.6), debido a que, al incrementar su porcentaje en peso, el área se incrementó hasta 3 veces más en relación con la muestra de referencia. Lo anterior resultó beneficioso, debido a que el incremento de área superficial aumenta los sitios activos disponibles para la adsorción de CO_2 y favorece su posterior conversión.

Tabla. 3.6 Área superficial específica de las muestras de Mg-Cu-x.

Muestra	Área superficial (m ² g ⁻¹)
Mg(OH) ₂	54
Mg-Cu-0.5%	70
Mg-Cu-5%	117
Mg-Cu-10%	96
Mg-Cu-15%	142
Mg-Cu-20%	136

En la bibliografía no se encuentran reportes sobre el área superficial de este compuesto; sin embargo, Sahar A y col. reportan un área superficial de 53 m g⁻² para el compuesto MgO-CuO, que contiene 16.7% de CuO [151]. El perfil de las isotermas de las muestras no cambió en relación con la muestra referencia, la cual fue del tipo III (Figura 3.21), según la clasificación de la IUPAC, donde la interacción entre el adsorbato y el adsorbente es baja [152]. No obstante, comenzó a desarrollar una pequeña histéresis en el intervalo de presiones relativas de 0.85 a 0.99, que está relacionado con la formación de poros en las partículas.

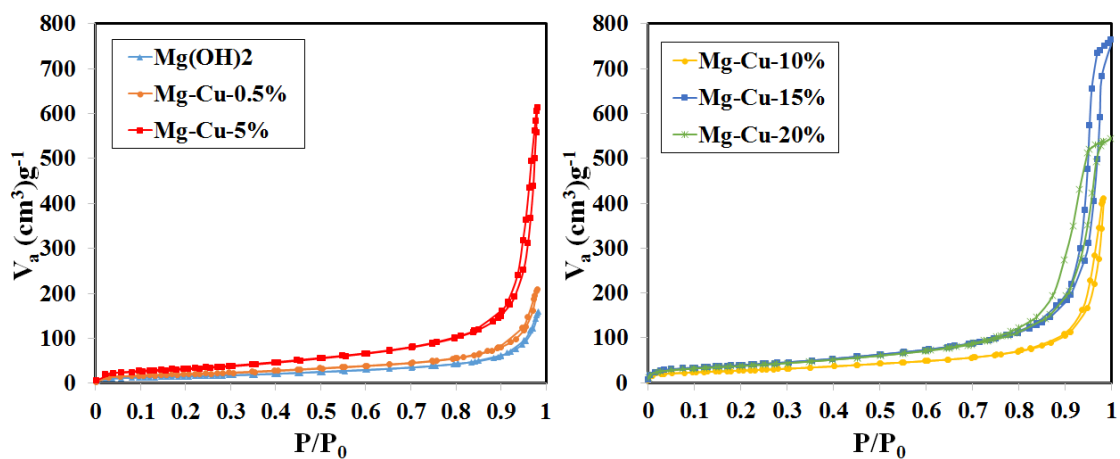


Figura 3.21 Isotermas las muestras Mg-Cu-x

e) Determinación del ancho de banda prohibida (E_g).

En la Figura 3.22 se muestran los espectros de absorción de los compósitos Mg-Cu, donde se observa que la muestra Mg-Cu-0.5% absorbió en el intervalo de longitudes de onda de 200 a 250 nm, correspondiente con la región UV del espectro electromagnético. Sin embargo, las muestras Mg-Cu-5%, Mg-Cu-10%, Mg-Cu-15% y Mg-Cu-20% absorbieron en dos intervalos de longitudes de onda del espectro electromagnético de 200 a 250 y 400 a 800 nm. La absorción en un intervalo de 400 a 800 nm se atribuye a la presencia CuO [153,154], mientras que la muestra Mg-Cu-0.5% no presentó esa absorción debido que el porcentaje en peso es relativamente pequeño. Los resultados obtenidos de la banda de energía prohibida se muestran en la Tabla 3.7, donde se observó que al incrementar la carga de cobre, el valor de la banda de energía prohibida disminuye, en comparación con la muestra que no tiene Cu.

Tabla 3.7 Energía de banda prohibida (E_g) de las muestras de Mg-Cu-x.

Muestra	E_g (eV)
Mg(OH) ₂	4.9
Mg-Cu-0.5%	4.4
Mg-Cu-5%	3.8
Mg-Cu-10%	3.5
Mg-Cu-15%	2.9
Mg-Cu-20%	2.7

Luna y col. reportaron para el compuesto $\text{TiO}_2\text{-CuO}$ la misma tendencia, la que atribuyeron a un probable acoplamiento entre las bandas del TiO_2 y CuO [150]. El band gap calculado en las muestras Mg-Cu-5\% , Mg-Cu-10\% Mg-Cu-15\% y Mg-Cu-20\% en la región del espectro entre 400 y 800 nm fue 1.2-1.3 eV, cuyos valores muestran similitud con los reportado en la bibliografía (1.2 y 2.16 eV) [155,156].

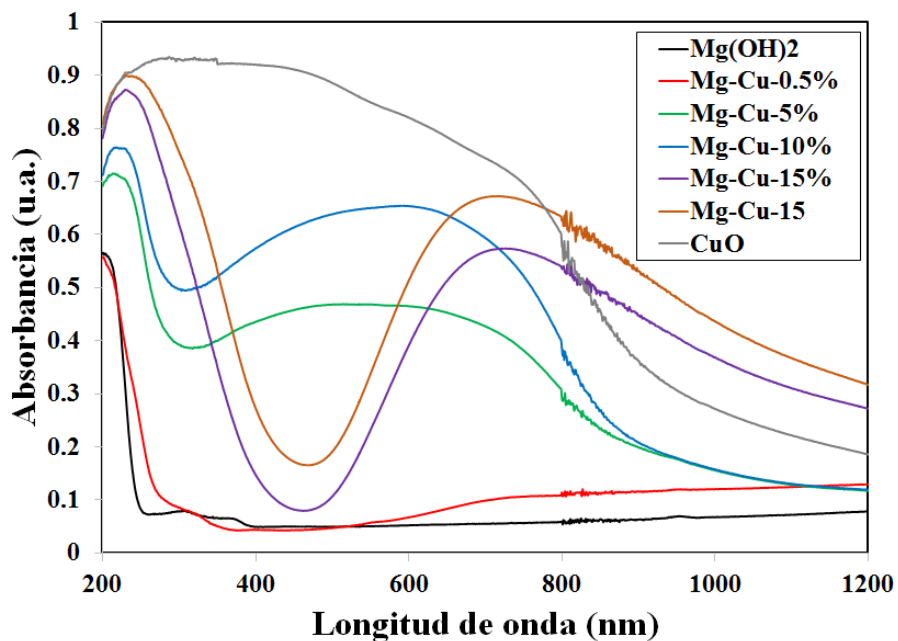


Figura 3.22 Espectros de absorción de las muestras Mg-Cu-x

f) Caracterización electroquímica

Con la finalidad de caracterizar las propiedades electroquímicas de los fotocatalizadores se realizaron diferentes pruebas. En la Figura 3.23 se muestra la gráfica Nyquist de las muestras Mg-Cu-5\% y Mg-Cu-10\% . Se observó que la

muestra Mg-Cu-10% presentó un menor radio de semicírculo respecto a la muestra Mg-Cu-5%, con lo que se puede inferir que esta muestra tiene menor resistencia a la transferencia de carga [157]. Dicho fenómeno podría resultar beneficioso para la reacción fotoinducida analizada.

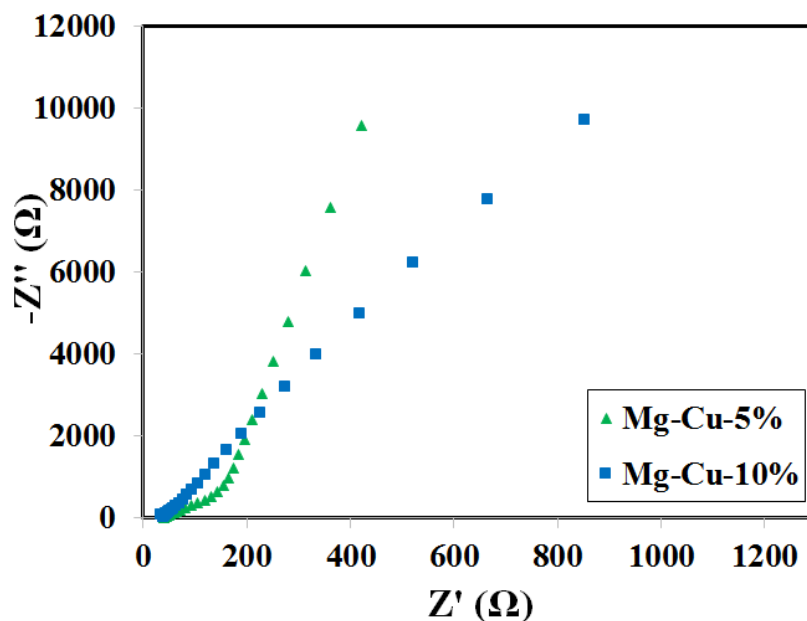


Figura 3.23 Gráficas Nyquist de las muestras Mg-Cu-x.

En la Figura 3.24 se muestran las voltamperometrías lineales obtenidas de las muestras Mg-Cu-x. Se observó que la muestra Mg-Cu-10% presentó un ligero incremento en la densidad de corriente respecto a la muestra Mg-Cu-5%, a un potencial de -1.4 V. Además, se observó un pronunciado incremento de la densidad de corriente en la muestra Mg-Cu-10%, respecto a la Mg-Cu-5% en -

1.2 V. Lo anterior puede asociarse con una posible reducción del CuO a Cu₂O/Cu que se encuentra en mayor cantidad en esta muestra.

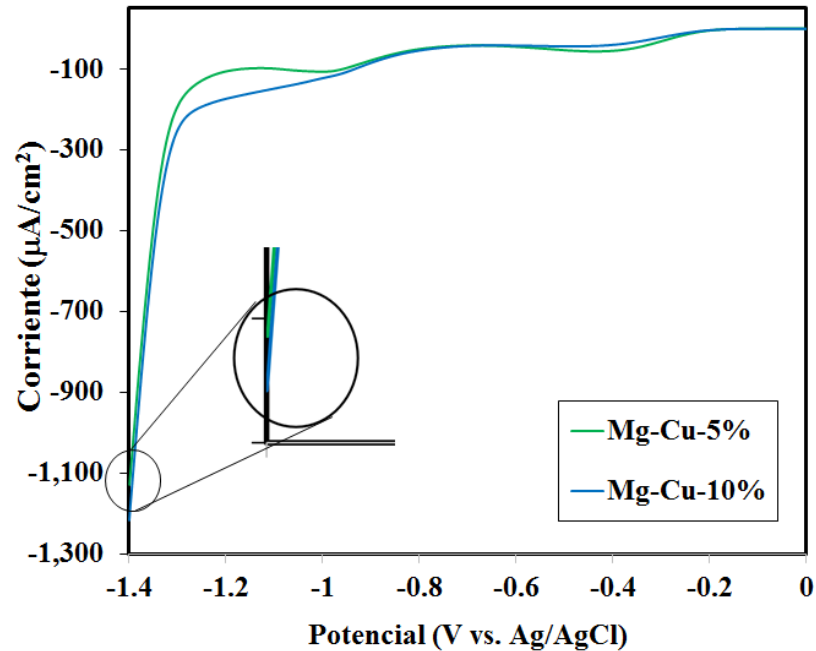


Figura 3.24 Voltamperometría lineal de las muestras Mg-Cu-x.

Mediante espectroscopia de impedancia electroquímica potenciodinámica se determinó el potencial mínimo de la banda de conducción de los compósitos Mg-Cu-x y de la muestra HMg-100°C, mediante los gráficos obtenidos del tipo Mott-Schottky (Figura 3.25). Los valores del potencial mínimo de la banda de conducción de las muestras evaluadas fueron menores que 0. Además, se observó que todos los materiales mostraron una pendiente positiva, lo que indica que son semiconductores de tipo n.

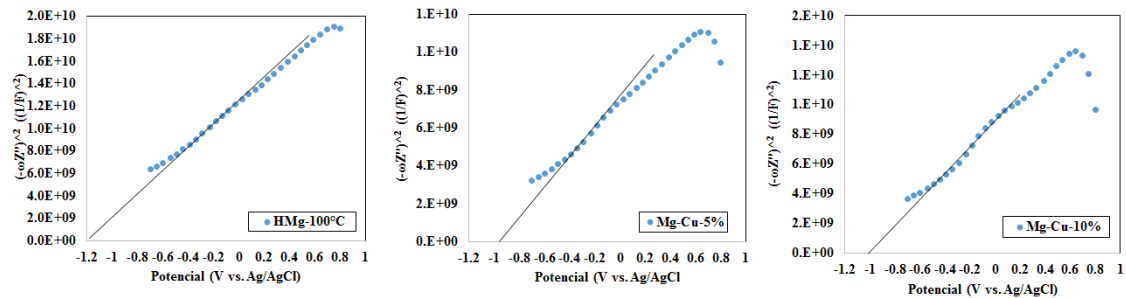


Figura 3.25 Gráficos de Mott-Schottky de las muestras Mg-Cu-x.

Con el uso del valor previamente estimado de E_g , se determinó el potencial máximo de la banda de valencia y se generó el diagrama de bandas mostrado en la Figura 3.26. Se observó que todas las muestras tienen el potencial necesario para reducir CO_2 a HCOOH , HCHO , CH_3OH , CH_4 y CO . Además, se observó que la posición de la banda de conducción de la muestra Mg-Cu-10% resultó más negativa que la muestra Mg-Cu-5%, lo que puede resultar en que los electrones fotoexcitados puedan alcanzar un potencial ligeramente más negativo cuando se incrementa la cantidad de cobre en la muestra.

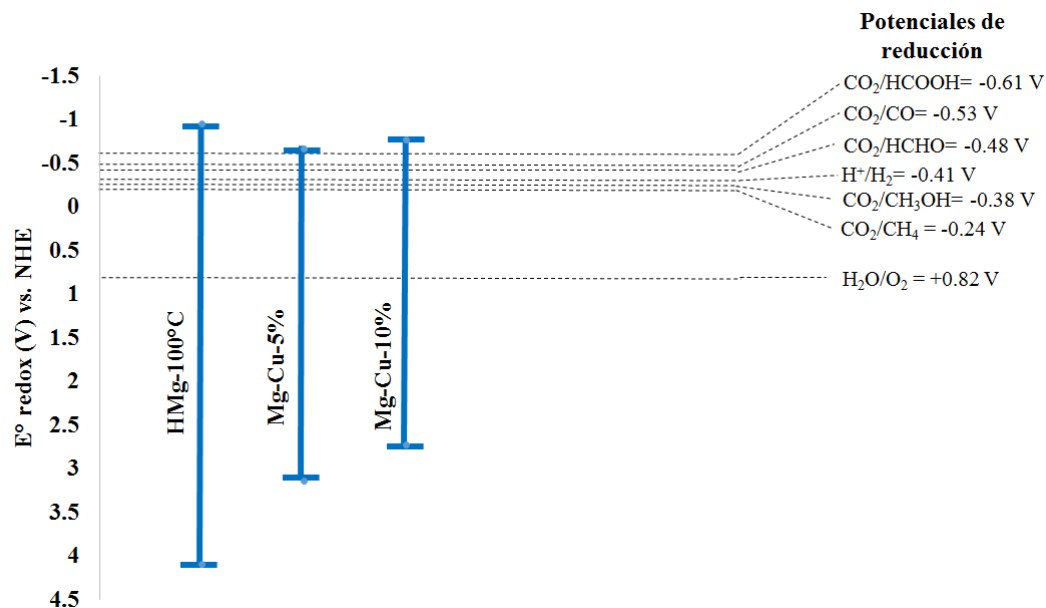


Figura 3.26 Diagrama de posición de bandas de las muestras Mg-Cu-x.

3.2.3 Evaluación fotocatalítica de los compósitos Mg-Cu-x en la reducción de reducción de CO_2

a) En fase líquida

En la Figura 3.27 se muestran los espectros de absorción de los productos de reacción de la reducción de CO_2 obtenidos mediante espectroscopia de UV-Vis, donde se observa una notable diferencia entre ellos. Según los estándares (Anexo C), se puede inferir la presencia de HCHO y CH_3OH en las muestras $\text{Mg}(\text{OH})_2$, Mg-Cu-0.5%, Mg-Cu-5% y Mg-Cu-10%. La muestra Mg-Cu-10% presentó la mayor absorbancia, lo que puede estar asociado con una mayor concentración de estos combustibles. Por otra parte, en los espectros de las

muestras Mg-Cu-15% y Mg-Cu-20%, se observó la aparición de una banda que satura la intensidad de absorbancia, característica de la presencia de ácido fórmico (HCOOH) en la muestra líquida.

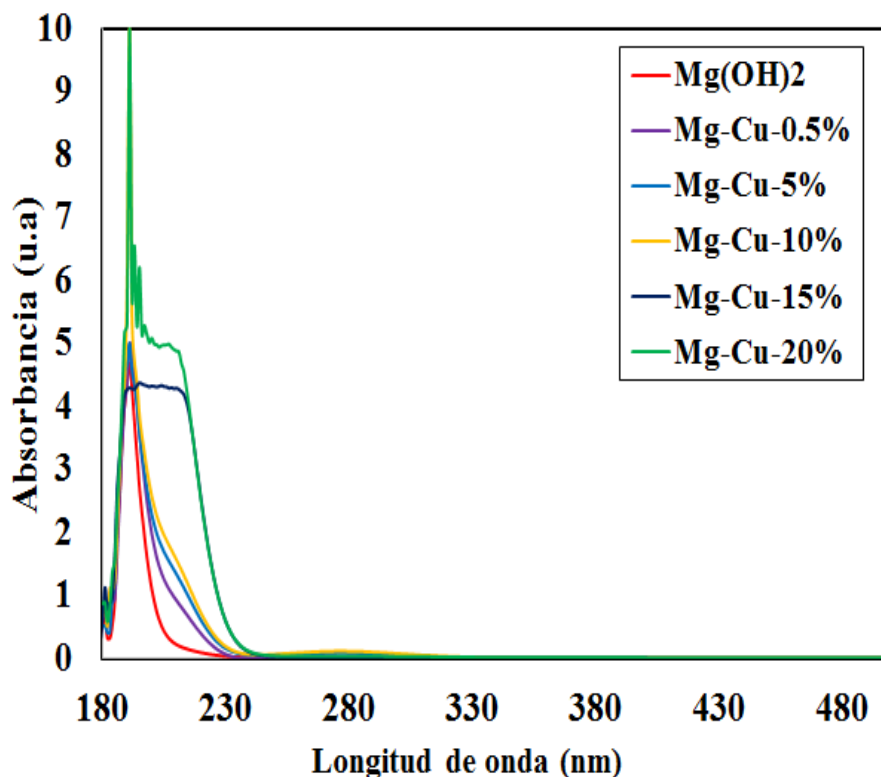


Figura 3.27 Espectro de absorción UV-Vis de los productos de reacción empleando Mg-Cu-x como fotocatalizador.

Por otra parte, los resultados de la cuantificación de HCHO y CH₃OH por medio de métodos complejométricos, en fase líquida, se muestran en la Figura 3.28. En general, incrementar la carga de Cu de 0.5 a 5% tuvo un efecto positivo en la producción de metanol; sin embargo, en esta muestra no se detectó la producción de formaldehído. No obstante, incrementar el porcentaje de Cu a 10% promovió

la eficiencia significativamente hacia la producción de formaldehído. Esto se asocia a que esta muestra presentó una menor resistencia a la transferencia de carga y la posición de su banda de conducción es más negativa que la muestra Mg-Cu-5%. Por otra parte, las muestras con 15 y 20 % no mostraron actividad fotocatalítica. En este sentido, se ha reportado previamente que un exceso de Cu ocupa un excedente de sitios activos que son necesarios para la fotoexcitación del material base [38,124]. Por esto se puede inferir que una carga 15 y 20 % de cobre tiene un efecto negativo en la eficiencia fotocatalítica. Por lo tanto, los compósitos de Mg-Cu-x con cargas de Cu cercanas al 10 % resultan ser óptimas en este material para un eficiente desempeño fotocatalítico.

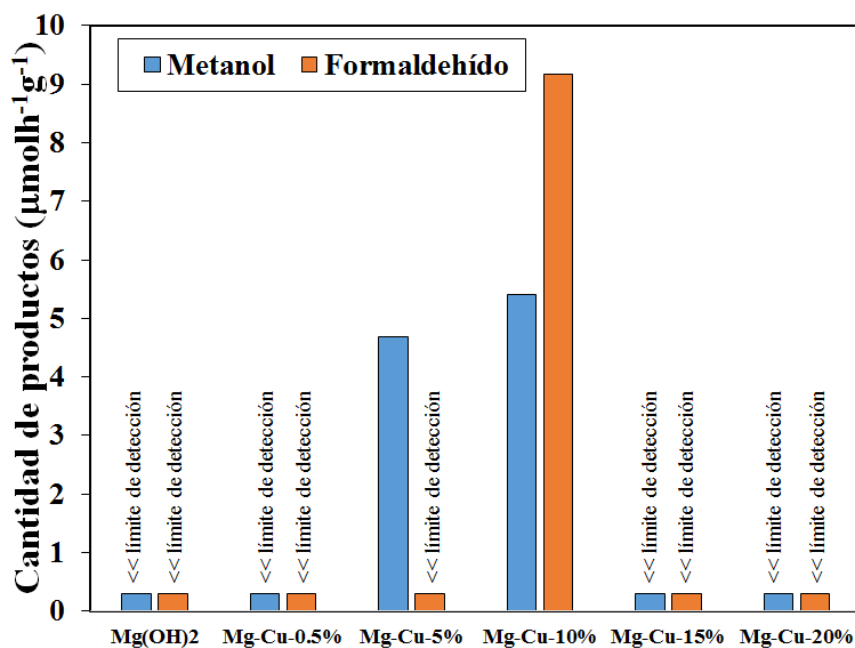


Figura 3.28 Evaluación de los productos de reacción empleando Mg-Cu-x como fotocatalizador en la reducción de CO₂ en fase líquida.

b) Mecanismo de reacción

Como se demostró previamente, el $\text{Mg}(\text{OH})_2$ reacciona con el CO_2 en solución acuosa, produciendo hidromagnesita (HMg). Es bien sabido, que el $\text{Mg}(\text{OH})_2$ se puede considerar como un material aislante, por lo que su activación se dificulta con las condiciones experimentales utilizadas. Sin embargo, la HMg mostró fotorespuesta al ser iluminada con la fuente de radiación empleada (Figura 3.15), lo que sugiere que los carbonatos quimisorbidos promueven un mecanismo alterno de activación y eventualmente promueve la generación de radicales reductores que reducen el CO_2 a CH_3OH y HCOH .

De acuerdo con lo anterior, se propone el mecanismo de reacción mostrado en la Figura 3.29. En este contexto, el compuesto al ser iluminado genera el par hueco-electrón en la banda de valencia y conducción del HMg-100°C, respectivamente. Como se puede observar en la Figura 3.29, la banda conducción del CuO tiene un potencial menos negativo en relación con el HMg-100°C. Bajo esta óptica, el CuO puede actuar como una trampa de electrones, en el que los electrones de la banda de conducción de la HMg-100°C caen en la banda de conducción del CuO. Por otra parte, los huecos generados en la banda de valencia de la HMg-100°C oxidan la molécula de H_2O a O_2 . Los electrones fotogenerados reducen el CO_2 a CH_3OH y HCOH y los huecos en la banda de valencia de la HMg-100°C oxidan la molécula de H_2O a O_2 y H^+ . Los iones H^+ tienen un papel importante en la reacción (véase reacciones Tabla 1.2), debido a

que los protones son necesarios para hidrogenar la molécula y formar los productos de reacción (CH₃OH y HCOOH).

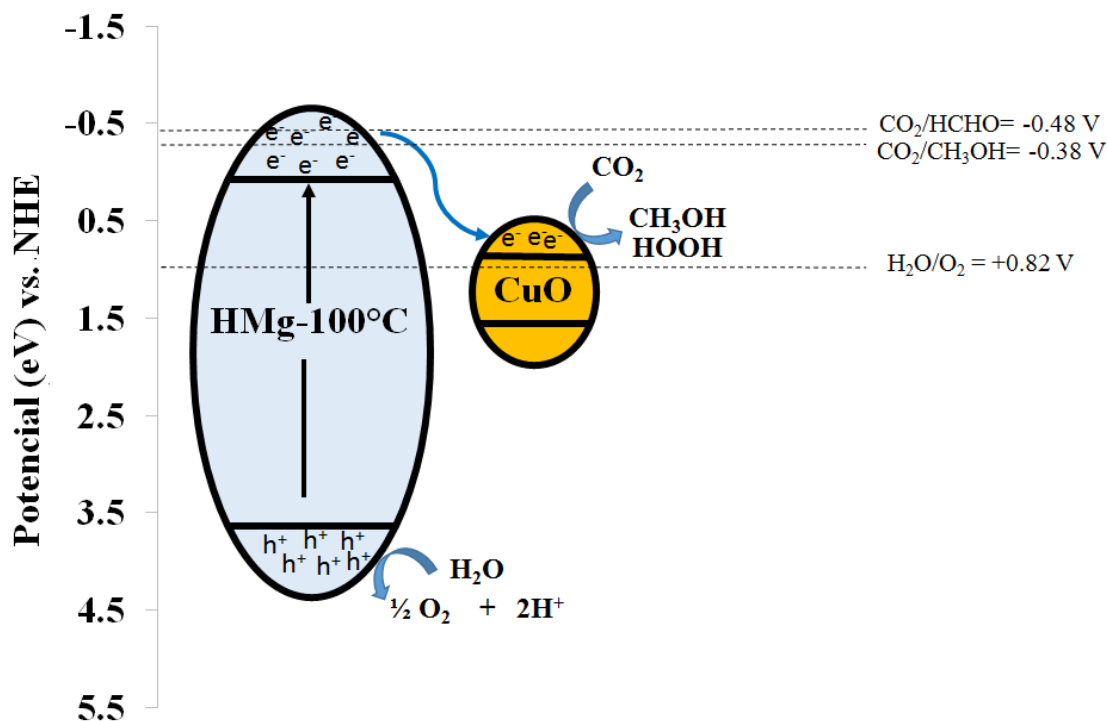


Figura 3.29 Mecanismo de reacción propuesto con CuO.

Por otra parte, en la muestra Mg-Cu-5% se identificó la presencia de Cu₂O, el cual promueve la selectividad hacia la producción de CH₃OH de acuerdo con reportes previos [123,158]. Lo anterior es atribuido a la capacidad del Cu₂O para adsorber selectivamente al CO, el cual es hidrogenado para dar lugar a la formación de formil (HCO⁻) lo que se promueve debido a la presencia de oxígeno insaturado en la superficie del Cu₂O [122]. De acuerdo con lo anterior, se propone el mecanismo de reacción mostrado en la Figura 3.30, el cual basa su operación en la oxidación de la molécula de H₂O a O₂ y H⁺ mediante los huecos generados

en la banda de valencia de la HMg al ser iluminada. Los electrones disponibles pueden participar en las reacciones de reducción de CO_2 a CO , y de acuerdo con los compuestos identificados previamente, se propone que los electrones en la banda de conducción de la HMg se transfieran a la banda de conducción del Cu_2O . Por lo tanto, la especie formada (HCO) continúa hidrogenándose hasta la formación de CH_3OH , como se muestra en la Figura 3.30.

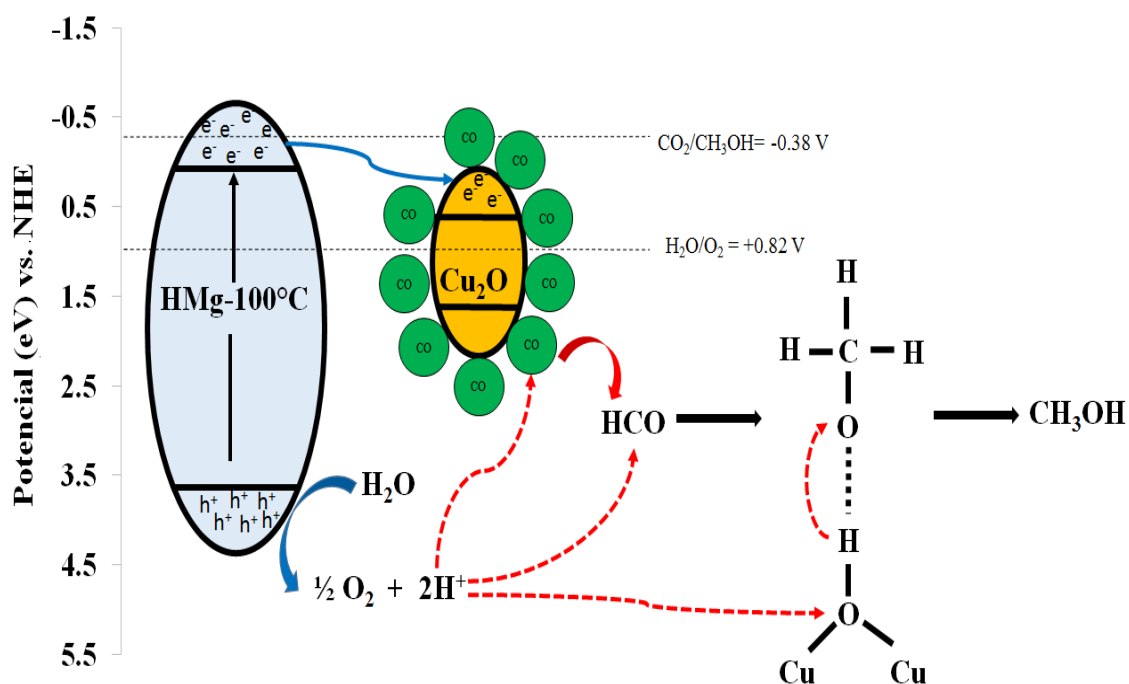


Figura 3.30 Mecanismo de reacción propuesto con Cu_2O .

c) En fase gas

Los resultados de la evaluación de las muestras de Mg-Cu-x en la fotoconversión de CO_2 en fase gaseosa mediante cromatografía de gases se muestran en la

Figura 3.31. Como se puede observar, los compósitos no mostraron actividad fotocatalítica para reducir CO_2 en las condiciones de reacción evaluadas. Es importante mencionar que las señales CO y CH_4 se detectaron en los cromatogramas obtenidos durante la evaluación de las muestras de Mg-Cu-x ; sin embargo, los métodos desarrollados no permitieron cuantificar la concentración de CO y CH_4 generada, debido a que éstas se encuentran por debajo del límite de detección de los métodos, los que son 4 y 2 μmol de CH_4 y CO respectivamente. Se han establecido mecanismos generales en los que los productos de reacción dependen en gran medida del medio de reacción, fase líquida o gas, en el que son evaluados los fotocatalizadores [19-21]. En fase líquida, las producciones tienden a evolucionar hacia CH_3OH , mientras que en fase gas hacia CH_4 y CH_3OH . De acuerdo con lo anterior, los compósitos Mg-Cu-x siguieron la tendencia antes mencionada, debido a que en fase líquida evolucionaron hacia CH_3OH y HCOH mientras que en fase gas hacia CH_4 y CO .

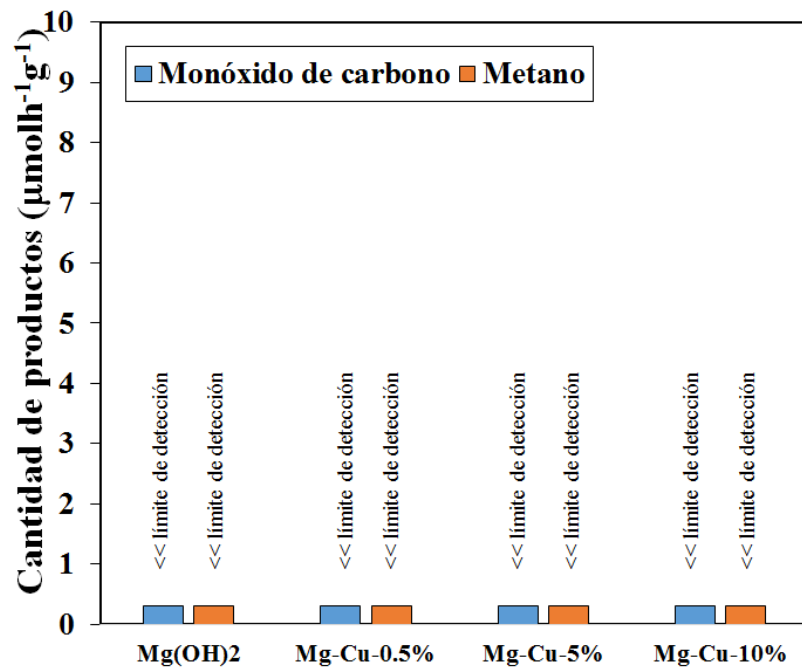
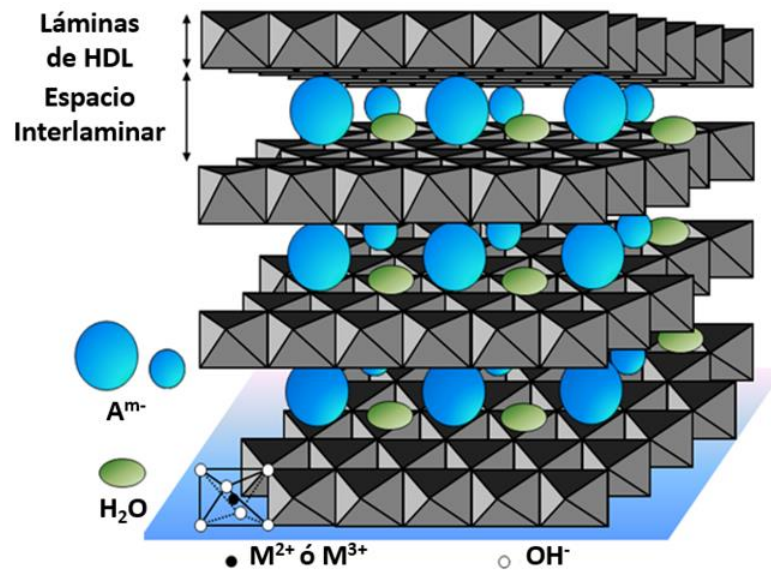
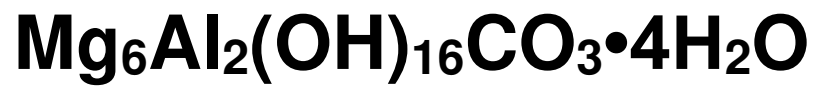


Figura 3.31 Evaluación de los productos de reacción empleando Mg-Cu-x como fotocatalizador en la reducción de CO_2 en fase gas.

3.3 Hidróxido Doble Laminar

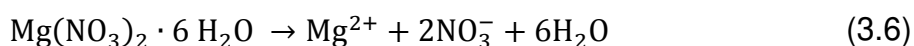
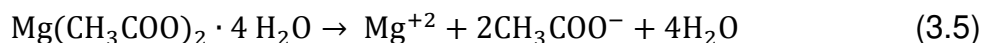


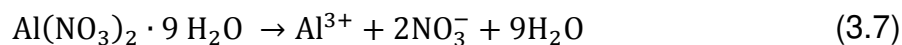
Estructura tipo brucita del hidróxido doble laminar (Grupo espacial R-3m).

3.3.1 Síntesis

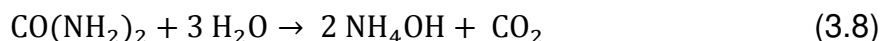
La síntesis de $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($\text{MgAl}|\text{CO}_3$), se realizó empleando un diseño de experimentos factorial fraccionado, el cual permitió conocer el efecto de las variables utilizadas durante el proceso de su preparación (pH, precursor, concentración de precursor Mg^{+2} y tiempo de radiación de microondas). El material $\text{MgAl}|\text{CO}_3$, se logró obtener en un paso utilizando tiempos cortos de reacción (20 min). La obtención de $\text{MgAl}|\text{CO}_3$, empleando un precursor orgánico como fuente de Mg^{+2} es novedoso respecto a lo reportado hasta el momento, debido a que sólo se han empleado sales inorgánicas (nitratos y cloruros) para su preparación, las cuales pueden resultar en la inclusión de aniones (NO_3^-) y Cl^-), dentro de la estructura de los $\text{MgAl}|\text{CO}_3$ y hace necesario que las muestras sean expuestas a tratamientos térmicos mayores que 350°C para removerlos. Además, la presencia de nitratos y cloruros dentro del espacio interlamilar disminuye la capacidad de adsorción de CO_2 en los $\text{MgAl}|\text{CO}_3$, debido a la fuerte interacción que existe entre ellos.

En un principio, las sales metálicas fueron disueltas en un medio acuoso (Ecuaciones 3.5-3.7) para promover el aporte de los cationes metálicos.





Al adicionar urea (NH_2CONH_2) al medio reactivo y aplicar una cantidad adecuada de energía, en este caso proveniente de microondas, ésta se hidroliza y se disocia en NH_4OH y CO_2 , como se muestra en la Ecuación 3.8. La reacción anterior promueve un incremento en la presión interna del reactor que propicia la cristalización de las especies en el medio.



Los productos de la reacción anterior (NH_4OH y CO_2) se disocian en aniones OH^- (Ecuación 3.9) y CO_3^{2-} (Ecuaciones 3.10-3.12), los cuales se requieren para la formación de la estructura del hidróxido doble laminar $\text{MgAl}(\text{OH})_6$. El anión OH^- forma los hidróxidos con los cationes metálicos en la solución y el CO_3^{2-} junto con el H_2O forman la intercapa que compensará la carga positiva generada por el Al^{3+} entre las láminas de los hidróxidos metálicos.



Una vez que estas especies se encuentran en solución, la mezcla resultante fue expuesta a un tratamiento hidrotermal, calentado con radiación de microondas para promover la cristalización de la fase $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

3.3.2 Caracterización

a) Caracterización estructural

Las muestras de $\text{MgAl}|\text{CO}_3$ fueron caracterizadas estructuralmente mediante difracción de rayos X en polvo. La Figura 3.32 muestra los difractogramas de las muestras sintetizadas, donde se observa la presencia de las reflexiones correspondientes a la fase cristalina del $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, de acuerdo con la tarjeta JCDPS 038-0478. Además, se observó que la fase pudo ser obtenida en cortos tiempos de reacción (20 min); no obstante, su cristalinidad fue menor que las muestras obtenidas en mayores tiempos de preparación (40 min).

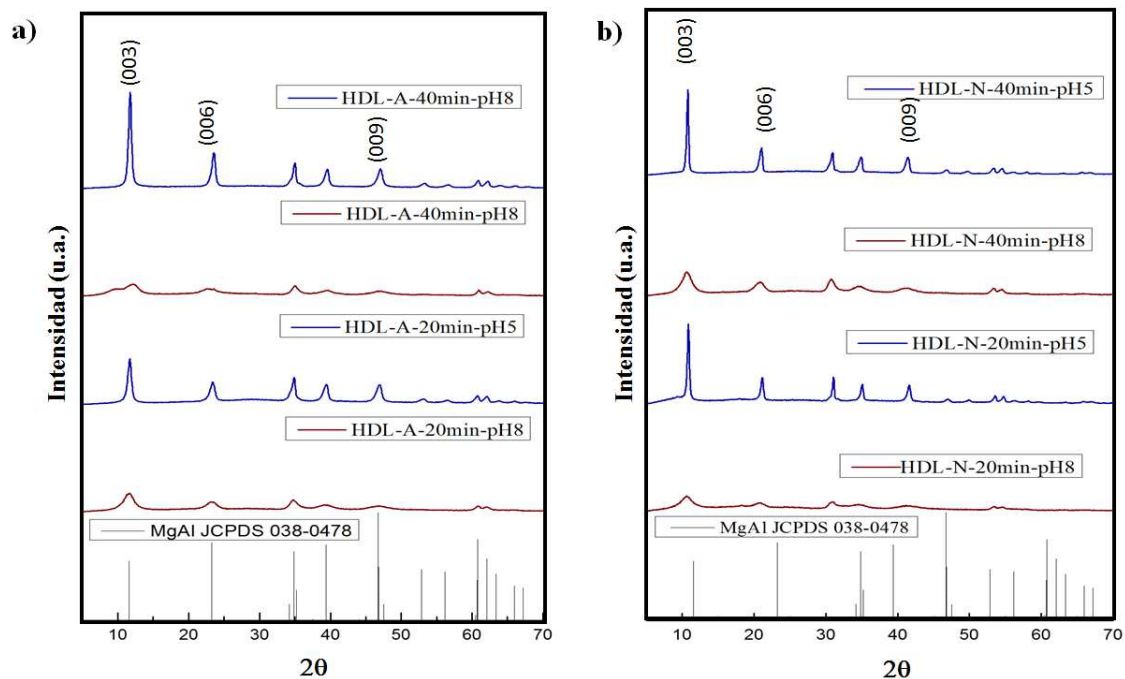


Figura 3.32 Difractogramas de los $\text{MgAl}|\text{CO}_3$ sintetizados usando a) acetato y b) nitrato como fuente de Mg^{+2} .

Por otra parte, las reflexiones de los difractogramas de las muestras en las que se ajustó el pH a 8 mostraron un cierto grado de ensanchamiento, lo que sugiere una disminución en el tamaño del cristalito y una reducción en la cristalinidad del material. Lo anterior se comprobó calculando el tamaño del cristalito mediante la ecuación de Scherrer (Tabla 3.8).

Tabla 3.8 Tamaño de cristalito y parámetros de red (a y c) de los $\text{MgAl}|\text{CO}_3$.

Muestra $\text{MgAl} \text{CO}_3$	Tamaño de cristalito (nm)	a (nm)	c (nm)
-----------------------------------	---------------------------	----------	----------

HDL-A-20min-pH5	28	2.63	22.75
HDL-A-20min-pH8	9	2.63	22.94
HDL-A-40min-pH5	47	2.63	22.65
HDL-A-40min-pH8	4	2.64	22.75
HDL-N-20min-pH5	56	2.63	22.92
HDL-N-20min-pH8	6	2.63	22.60
HDL-N-40min-pH5	75	2.63	22.55
HDL-N-40min-pH8	9	2.63	22.90

Como se puede observar, las muestras donde se ajustó el pH a 8 muestran un tamaño de cristalito de hasta 10 veces menor que las muestras con pH 5. Esto puede estar relacionado con el efecto estérico de los grupos OH⁻ en la solución, que causan una fuerte atracción electrostática con los iones dentro de la mezcla reactiva, lo que previene su aglomeración.

De acuerdo con el análisis de los parámetros *a* y *c* (Tabla 3.1), se observaron algunas diferencias en las muestras preparadas a pH 8. En este sentido, el incremento en el parámetro *c* puede indicar la presencia de un mayor número de aniones del tipo CO₃²⁻ y OH⁻ por la solución alcalina (K₂CO₃ y KOH) que fue agregada durante su preparación. Cabe mencionar que para la estimación de *a* y *c* no se realizó un refinamiento Rietveld, el cual permite la determinación de los parámetros de la estructura cristalina con una mayor precisión.

b) Área superficial por el método BET

Los valores de área superficial específica para cada muestra de $\text{MgAl}|\text{CO}_3$ sintetizadas se muestran en la Tabla 3.9. Los valores de área superficial son mayores cuando se usó acetato como precursor de Mg^{+2} , lo que sugiere que su naturaleza orgánica promovió la obtención de áreas superficiales superiores. Lo anterior puede estar asociado con el punto de fusión y ebullición de compuestos orgánicos; al ser menores, en comparación con los inorgánicos, pueden promover a menores temperaturas su descomposición. Por lo que este fenómeno promovería una mayor actividad química durante el proceso de formación de $\text{MgAl}|\text{CO}_3$ y, por lo tanto, una mayor área superficial. La muestra $\text{MgAl}|\text{CO}_3$ con el área superficial más alta fue HDL-A-20min-pH5, con $462 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, la cual fue sintetizada usando acetato como precursor de Mg^{+2} . Por el contrario, la muestra con el área superficial más baja fue HDL-N-40min-pH5 con $77 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. En general, menores tiempos de radiación de microondas promovieron el desarrollo de valores más altos de área superficial, con excepción de la muestra HDL-N-40min-pH8. En cuanto al efecto del pH sobre esta propiedad, se encontró una tendencia relacionada que con un mayor contenido de OH^- y se promovió un incremento en el área superficial. Cabe mencionar que los valores de área superficial obtenidos son hasta cuatro veces mayores con lo reportado en la bibliografía [113]. Lo anterior puede estar relacionado con la estabilización electrostática de las partículas en el medio de reacción propuesto que promovió una disminución en su tamaño y por lo tanto, el desarrollo de una mayor cantidad de sitios activos para que las moléculas del adsorbato tuvieran oportunidad de ser adsorbidas

sobre la superficie de los $\text{MgAl}|\text{CO}_3$. Las isothermas de N_2 mostradas en la Figura 3.33 mostraron un comportamiento diferente entre las muestras sintetizadas. De acuerdo con el perfil de adsorción -desorción de las isothermas de N_2 , la mayoría de las muestras mostraron porosidad (Tabla 3.9) excluyendo la muestra HDL-N-40min-pH5.

Figura 3.9 Área superficial y porosidad de los $\text{MgAl}|\text{CO}_3$.

Muestra $\text{MgAl} \text{CO}_3$	Área superficial (m^2g^{-1})	Porosidad
HDL-A-20min-pH5	462	Mesoporosidad
HDL-A-20min-pH8	252	Mesoporosidad
HDL-A-40min-pH5	109	No – poroso
HDL-A-40min-pH8	231	Mesoporosidad
HDL-N-20min-pH5	274	Mesoporosidad
HDL-N-20min-pH8	299	Mesoporosidad
HDL-N-40min-pH5	77	Microporosidad
HDL-N-40min-pH8	323	Microporosidad

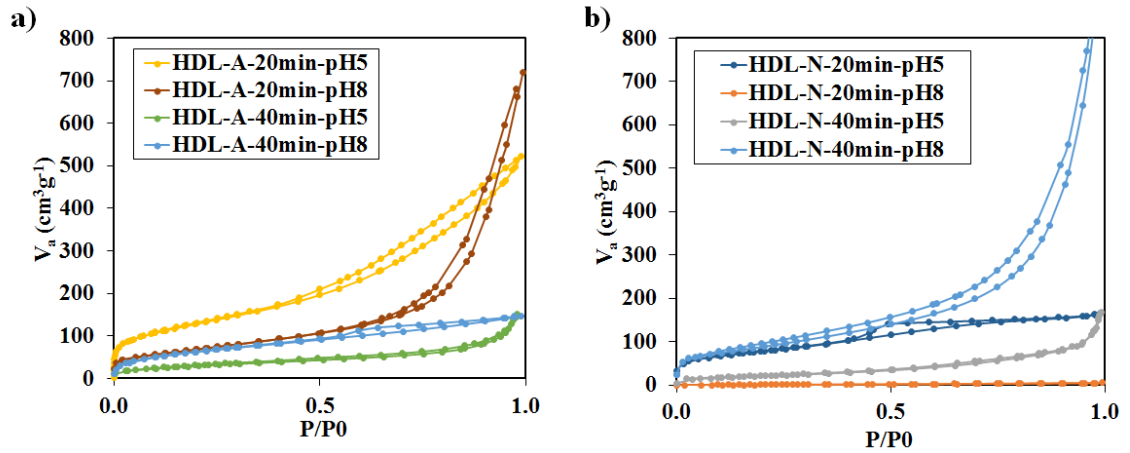


Figura 3.33 Isothermas de los $MgAlCO_3$ sintetizados usando a) acetato y b) nitrato como fuente de Mg^{+2} .

Se realizó un análisis detallado utilizando el tipo de porosidad como una respuesta en función del tiempo de irradiación y del pH, a través de un gráfico de contorno utilizando el software *Minitab* (Figura 3.34). Es evidente que la mesoporosidad se desarrolló en un amplio intervalo de pH y tiempo de reacción. A partir de este análisis, se infiere que a medida que el tiempo de MW se incrementó, los poros tienden a colapsarse y disminuyen su tamaño desde meso (~ 10 nm) hasta micro (~ 2 nm) en todo el intervalo del pH estudiado. La muestra HDL-N-40min-pH5 es la única muestra que no presentó porosidad, lo que puede estar relacionado con el mayor tiempo a la que fue expuesta.

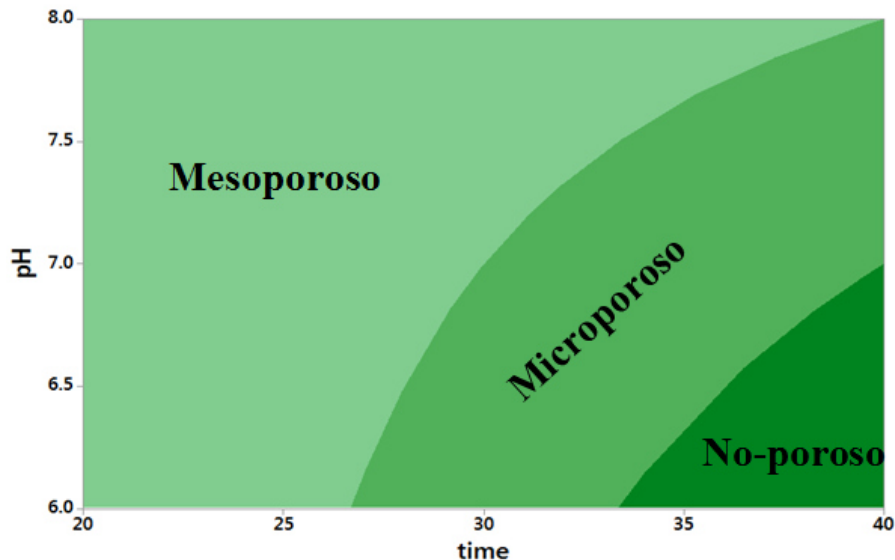
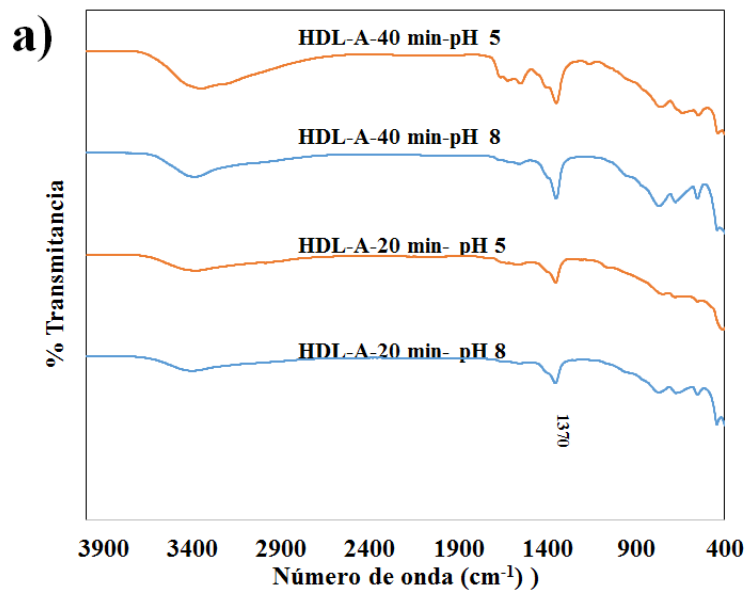


Figura 3.34 Gráfico de contorno de pH vs. tiempo de radiación de microondas y su relación con la porosidad de las muestras de MgAl|CO₃.

c) Espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier

Mediante la espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier se comprobó la presencia de los aniones interlaminares (hidróxidos y carbonatos) en la estructura de MgAl|CO₃. Las bandas correspondientes al CO₃²⁻ interlaminares están situadas entre 1375-1365 cm⁻¹ [113] y 670-680 cm⁻¹ [114], las cuales corresponden a ν^3 y ν^4 en modo de carbonatos en ambos casos, respectivamente. Las bandas entre 1640-1620 cm⁻¹ y 4000 -3000 cm⁻¹ están relacionadas con el H₂O de la capa intermedia y con el modo de estiramiento OH, respectivamente. Las bandas características de MgAl|CO₃, asociadas con transiciones de tipo Al [AlO₆]⁻³, Mg/Al-OH y Al-OH están presentes en 456, 560 y 790 cm⁻¹, respectivamente [113]. Todas las muestras tienen las bandas

características de $\text{MgAl}(\text{CO}_3)$; sin embargo, en las muestras obtenidas a partir de acetato se presentan diferencias en la intensidad de la banda correspondiente a los carbonatos (1370 cm^{-1}), donde las muestras sintetizadas en tiempos de reacción de 40 minutos tuvieron una mayor intensidad. Lo anterior, puede estar asociado con un aumento en la cristalización del material. Por otra parte, las muestras preparadas con nitratos como precursor de Mg^{+2} , no mostraron cambios aparentes en la intensidad de la banda asociada con los carbonatos (Figura 3.35).



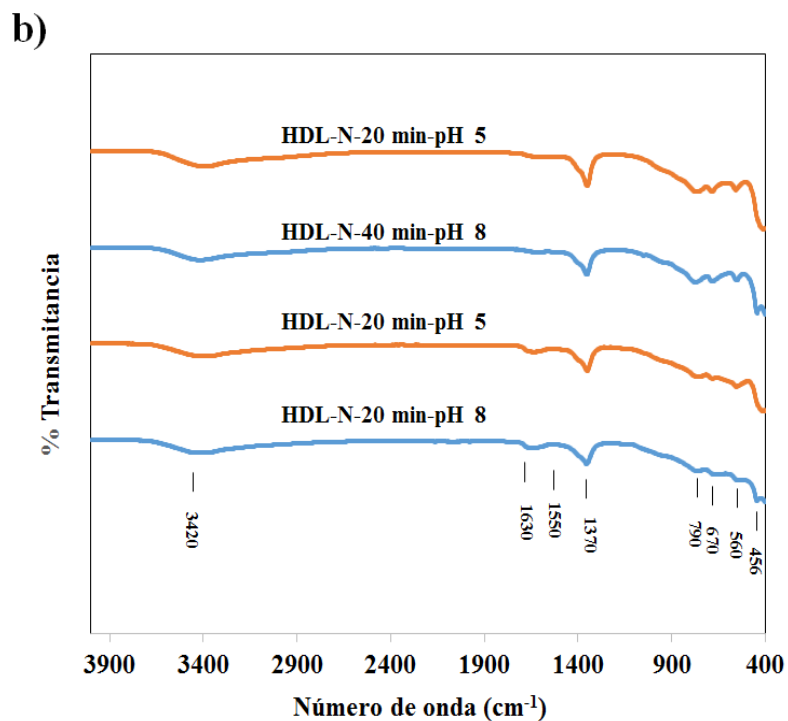


Figura 3.35 Espectros de infrarrojo de los MgAlCO_3 sintetizados usando a) acetato y b) nitrato como precursor de Mg^{+2} .

d) Determinación del ancho de banda prohibida (E_g)

En la Figura 3.36 se muestran los espectros de absorbancia obtenidos para cada hidróxido doble laminar. La región con la mayor absorción se localizó en la región de 230 a 200 nm, que corresponde con la región UV del espectro electromagnético. No obstante, se observó una banda de absorción desde 350 a 250 nm, característica de la presencia de materia orgánica en los materiales (carbonatos). Se puede observar en la Figura 3.36 que los espectros con mayor cantidad de radiación absorbida corresponden con las muestras en las que se

ajustó el pH a 8. Este comportamiento podría estar asociado con su menor tamaño de partícula, que le permita una mejor absorción de radiación [159].

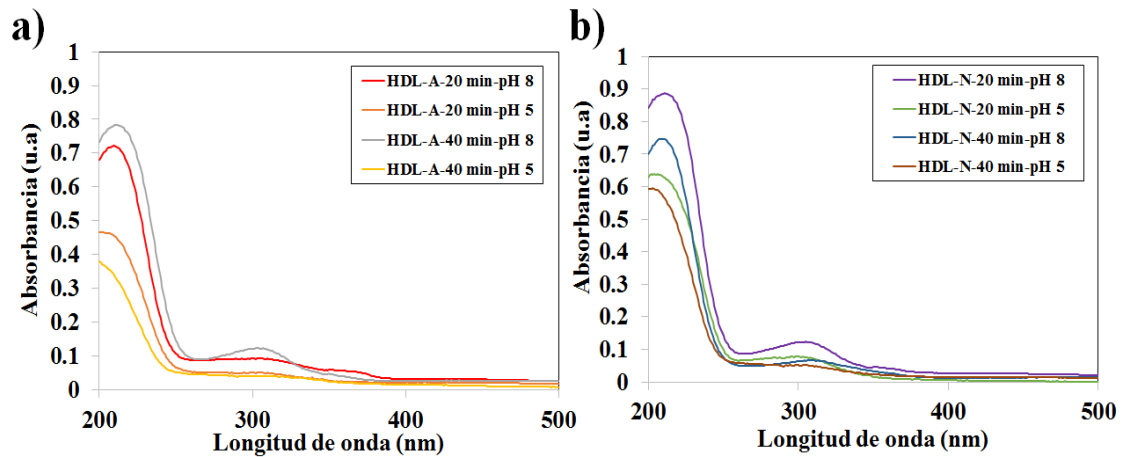


Figura 3.36 Espectros de absorbancia de los MgAlCO₃ sintetizados usando a) acetato y b) nitrato como fuente de Mg⁺².

A partir de los espectros de absorción mostrados en la Figura 3.36 se estimaron los valores de E_g , los cuales en todos los casos tienen un valor de 5 eV. No se observó una diferencia significativa en relación con el tipo de precursor empleado, el tiempo de radiación de microondas, el tipo de precursor o la concentración de Mg⁺². Los valores obtenidos están dentro del intervalo de valores reportados en la bibliografía, que fluctúan entre 4.5 y 5.5 eV [104].

e) Caracterización electroquímica

Mediante diversas pruebas electroanalíticas se caracterizaron las muestras HDL-A-20 min-pH5, HDL-A-40 min-pH5, HDL-N-20 min-pH5 y HDL-N-40 min-pH5, con la finalidad de elucidar propiedades importantes tales como la impedancia absoluta y el valor del potencial de banda plana de los materiales semiconductores, que servirán para discutir la actividad fotocatalítica más adelante. En la Figura 3.37 se muestra el gráfico de Bode Módulo, en el que se puede apreciar la suma de las resistencias de transporte de carga, la transferencia de carga y de la solución a bajas frecuencias [160]. Se observó que las muestras obtenidas a 40 min de MW muestran menor impedancia absoluta $Z(\Omega)$, en comparación con las muestras obtenidas a 20 min de MW. Esta tendencia se observó con los dos tipos de precursores de Mg^{2+} empleados. Este fenómeno podría resultar beneficioso para la reacción fotoinducida analizada.

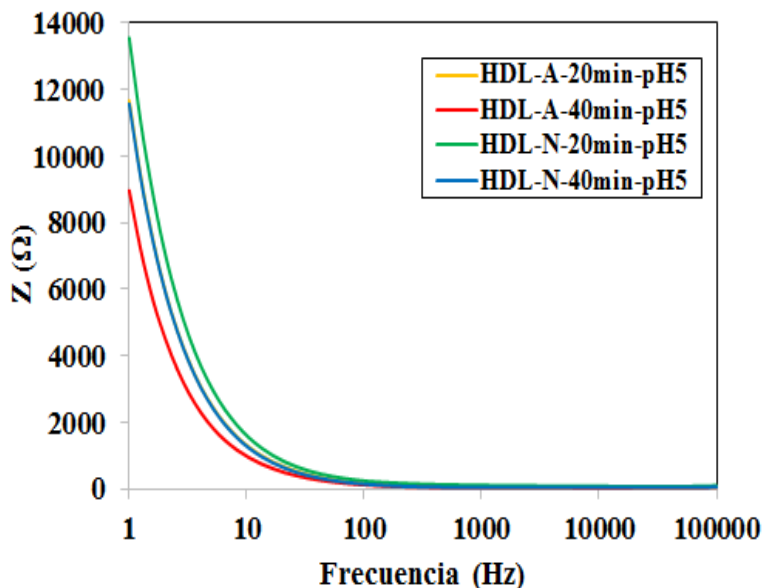


Figura 3.37 Gráfico de Bode Module de los $MgAl|CO_3$.

Por otra parte, en la Figura 3.38 se muestran las voltamperometrías lineales de los $\text{MgAl}|\text{CO}_3$. Se puede observar que las muestras con 40 min de MW presentan una mayor densidad de corriente a -1.4 V respecto a las muestras con 20 min de MW. Lo anterior complementa los resultados obtenidos del diagrama de Bode Módulo, que indicaron que estas muestras tienen una menor impedancia absoluta a bajas frecuencias; es decir, la suma de las resistencias de transporte de carga, transferencia de carga y de la solución son menores, por lo que se esperaría una mayor actividad fotocatalítica de estas muestras. Adicionalmente, se pudo observar un pico catódico en el intervalo de -1.1 a -1.3 V, en las muestras HDL-A-20 min-pH5 y HDL-A-40 min-pH5, HDL-N-40 min-pH5, lo que se asocia a procesos de reducción en el material promovidos probablemente a residuos de los precursores de síntesis.

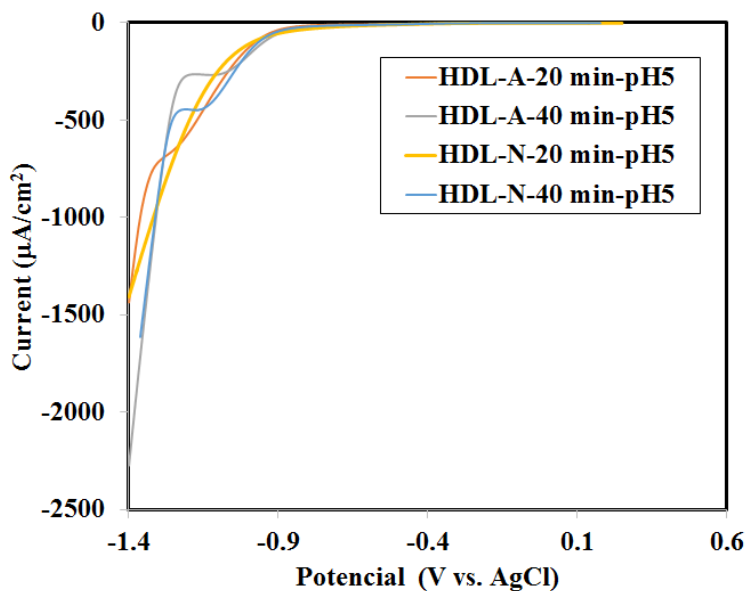


Figura 3.38 Voltamperometría lineal de los $\text{MgAl}|\text{CO}_3$.

A través de la espectroscopía de impedancia electroquímica potenciodinámica se estimó la banda de conducción de los $\text{MgAl}|\text{CO}_3$, mediante los gráficos obtenidos del tipo Mott-Schottky (Figura 3.39). Los valores del potencial de la banda de conducción en todas las muestras fueron menores que 0; los valores obtenidos en las muestras con 40 min de MW resultaron ser ligeramente más negativos respecto a las muestras obtenidas a 20 min de MW. Por otra parte, se observó que todos los materiales mostraron una pendiente positiva, lo que indica que son semiconductores de tipo n. Cabe mencionar que la naturaleza del tipo de transición en los $\text{MgAl}|\text{CO}_3$ no ha sido bien esclarecida aún en la bibliografía; no obstante, en algunos de los trabajos previamente publicados se asocian con semiconductores de tipo n [161].

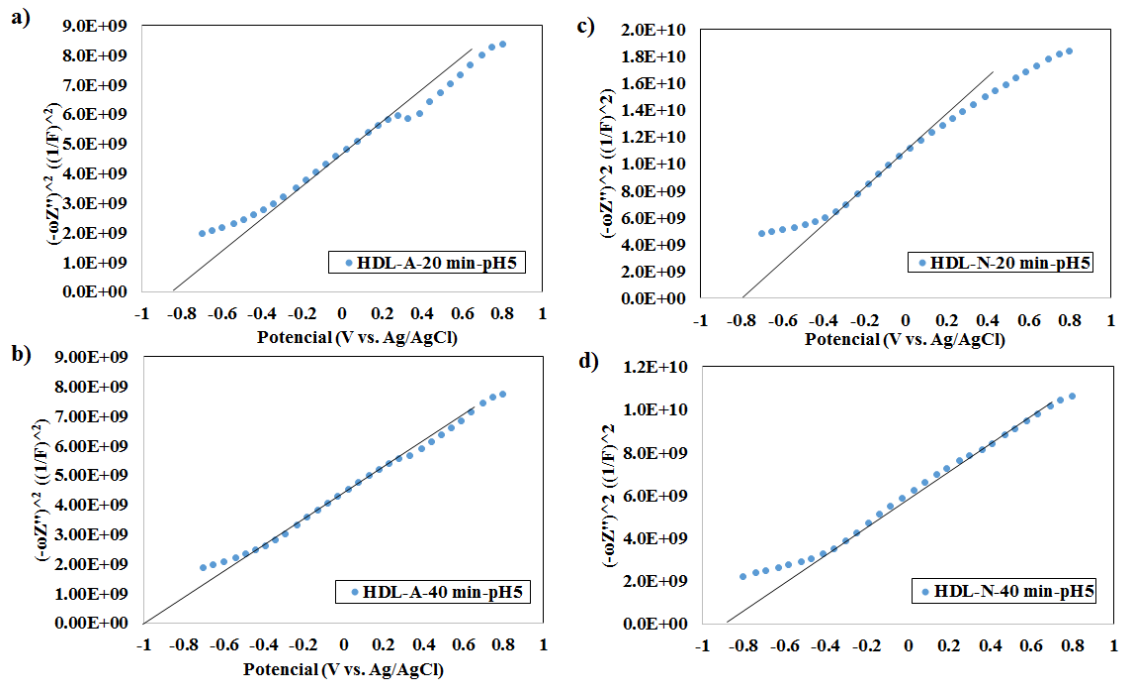


Figura 3.39 Gráficos de Mott-Schottky de las muestras Voltamperometría lineal de los MgAl|CO₃.

Con los valores previamente estimados de E_g se determinó el potencial máximo de la banda de valencia y posteriormente se generó el diagrama de bandas mostrado en la Figura 3.40, en el que se pudieron observar los potenciales necesarios para la formación de los posibles productos de reacción en la reducción fotocatalítica del CO₂ en agua. El valor del potencial negativo (en la banda de conducción) determina desde un punto de vista termodinámico su capacidad para reducir la molécula de CO₂ a combustibles alternos [18]. En este sentido, todos los MgAl|CO₃ tienen el potencial para reducir CO₂ a HCOOH, HCHO, CH₃OH, CH₄ y CO, a excepción de la muestra HDL-N-20 min-pH5, que tiene la posición de su banda de conducción, es ligeramente menos negativa y no muestra potencial para reducir el CO₂ a HCOOH; para lo cual es necesario un potencial de -0.61 eV. En general, se observó un ligero desplazamiento hacia valores más negativos de la posición de las bandas de conducción de las muestras con 40 min de MW. Con respecto a las muestras de 20 min, esta tendencia se observó independientemente del precursor de Mg²⁺ empleado. Lo anterior presenta una ventaja, debido a que un potencial más negativo en la banda de conducción en estas muestras representa mayor energía para reducir el CO₂ a los compuestos antes mencionados. Además, de acuerdo con los resultados obtenidos, en todas las muestras el potencial de la banda de valencia

es más positivo que el potencial par rédox $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$, con lo cual, termodinámicamente se puede llevar a cabo la oxidación del agua.

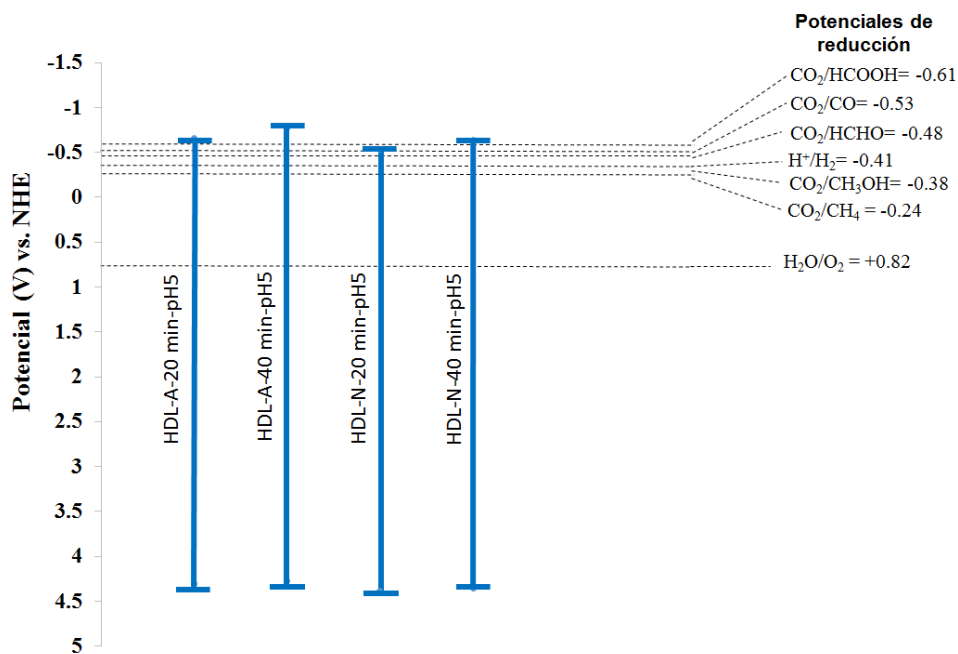


Figura 3.40 Diagrama de posición de bandas los MgAl|CO_3 .

3.3.3 Evaluación fotocatalítica del MgAl|CO_3 en la reacción de reducción del CO_2

a) En fase líquida

Para la evaluación fotocatalítica se emplearon las muestras HDL-A-20 min-pH5, HDL-A-40 min-pH5, HDL-N-20 min-pH5 y HDL-N-40 min-pH5, que se obtuvieron sin ajustar el pH durante la síntesis, debido a que ajustar el pH no fue una etapa determinante en la obtención de los MgAl|CO_3 . La Figura 3.41 muestran los

espectros obtenidos por espectroscopia UV-Vis de la solución después de 3 h de reacción, al utilizar las muestras obtenidas a partir de acetato como precursor de Mg^{+2} , donde se puede observar la aparición de una banda absorción en el intervalo 180-200 nm, que puede ser asociada con CH_3OH y $HCOH$ [162,163]. En los espectros de absorción obtenidos a partir de nitrato como precursor de Mg^{+2} aparecieron bandas que absorben en la región de 180-200 nm, las cuales pueden asociarse con presencia de CH_3OH y $HCOH$, mientras que en la muestras HDL-N-20 min-pH5 se aprecia la aparición de una banda que satura la intensidad de absorbancia observada, característica de la presencia de ácido fórmico ($HCOOH$) en la muestra líquida (véase Anexo C).

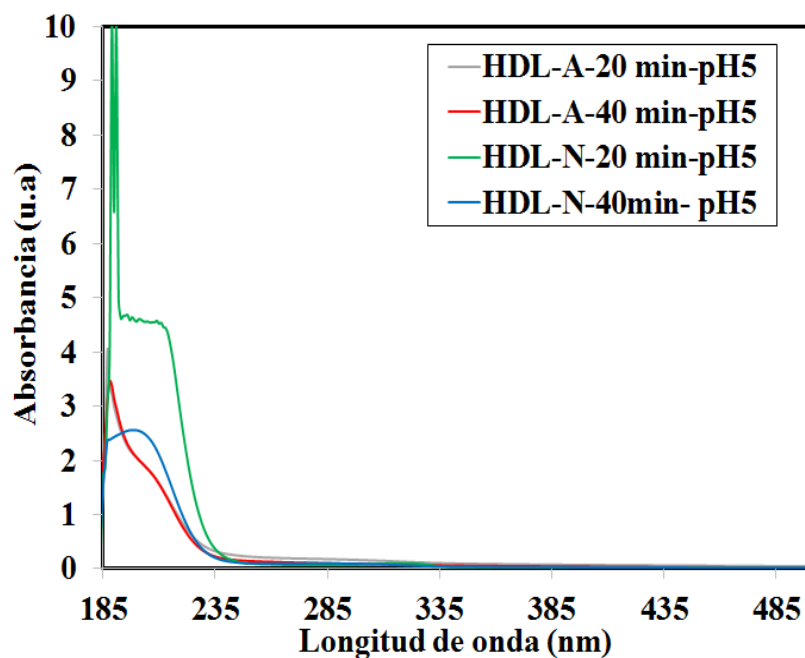


Figura 3.41 Espectro de absorción UV-Vis de los productos reacción empleando $MgAl_2CO_3$ como fotocatalizador.

Por el método complejométrico descrito en el capítulo 2 se determinó la concentración de HCOH y CH₃OH en fase líquida. En un principio con el objetivo de identificar si la presencia de los aniones CO₃²⁻ en el espacio interlaminar del MgAl|CO₃ influye en la producción de los combustibles alternos, se realizó un experimento sin inyectar CO₂ al reactor. De acuerdo con el análisis realizado, no se detectó la presencia de HCOH y CH₃OH en la fase líquida. Los resultados de la evaluación de las muestras MgAl|CO₃ en la fotoconversión de CO₂ se muestran en la Figura 3.42. El metanol fue el principal producto de la reacción fotoinducida, lo que sugiere la selectividad de las muestras de MgAl|CO₃ hacia la formación de CH₃OH, con respecto al HCOH. Las muestras obtenidas a partir de acetato presentaron la mayor producción de ambos combustibles CH₃OH y HCOH con 9.5 y 9.1 μmolg⁻¹h⁻¹, respectivamente. En el caso del CH₃OH, la producción fue beneficiada con el aumento de la cristalinidad de los MgAl|CO₃. Las muestras con mayor cristalinidad fueron el HDL-A-40 min-pH5 y el HDL-N-40 min-pH5, que mostraron mayores producciones de CH₃OH que sus análogas sintetizadas a 20 min. Esto sugiere que un incremento en la cristalinidad promueve la eficiencia de la transferencia de cargas dentro de la estructura cristalina y, por lo tanto, un mayor número de cargas disponibles para reducir la molécula de CO₂ hacia CH₃OH. Adicionalmente, estas muestras mostraron menores resistencias de transferencia y transporte de carga, además que la posición de su banda de conducción es más negativa, lo que sugiere una mayor energía para reducir el CO₂ a CH₃OH. Por otro lado, no se encontró una relación directa de la actividad fotocatalítica con el área superficial desarrollada, lo que concuerda con lo

reportado con Iguchi y Col.[22], que proponen que el efecto del área superficial sobre la actividad fotocatalítica en la reducción de CO₂ no es significativo. Ellos atribuyen la actividad fotocatalítica a las interacciones de los metales que conforman al HDL con el NaCl en el medio de reacción. En cuanto La determinación de HCOH no fue posible establecer su presencia en las muestras HDL-A-40min-pH5, HDL-N-20min-pH5 y HDL-N-40min-pH5, debido al límite de detección del método utilizado (>0.1 ppm).

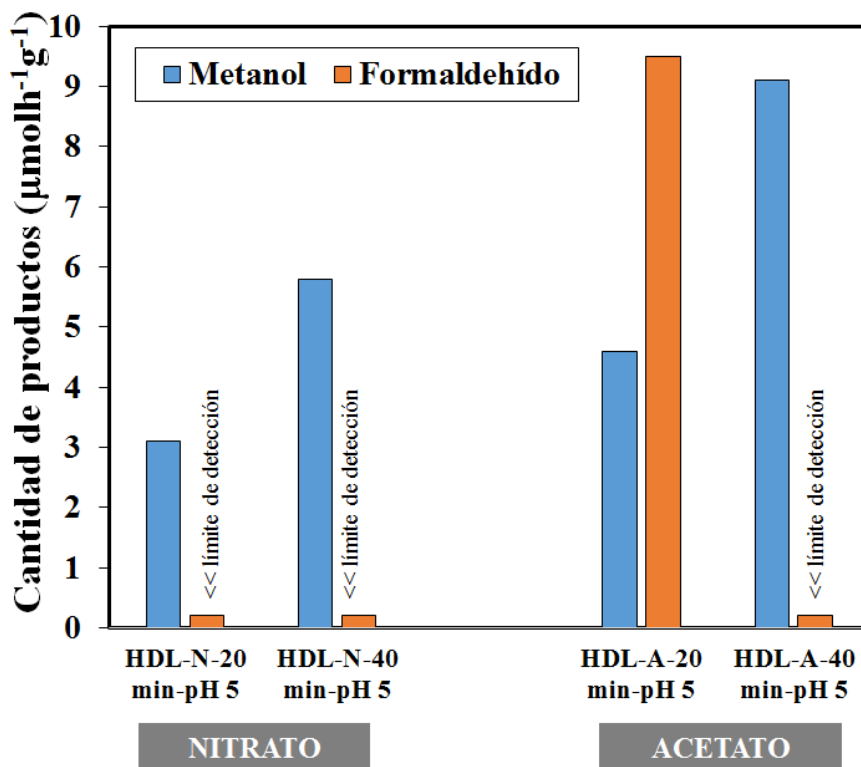


Figura 3.42 Evaluación de CH₃OH y HCHO como productos de reacción en la reducción fotocatalítica de CO₂.

En relación con reportes previos en la bibliografía, la generación de CH_3OH a partir de la reducción fotocatalítica de CO_2 ha sido reportada para el $\text{ZnAl}|\text{CO}_3$ con una producción de $0.39 \mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$ [40] y $\text{ZnGa}|\text{CO}_3$ con $0.051 \mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$ [39] (Figura 1.10), que es menor que la producción obtenida en el presente trabajo de investigación. En cuanto a la producción de formaldehído HCOH a partir de ésta reacción no ha sido reportada para ningún HDL. Sin embargo, otros fotocatalizadores tales como el MgO y ZnO reportan producciones de $0.6 \mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$ y $170.6 \mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$, respectivamente [30]. La producción de HCOH reportada en trabajo es hasta 15 veces mayor a la reportada por el MgO en el trabajo anterior.

Con la finalidad de validar y comprobar la cuantificación de HCOH mediante el método complejométrico empleado, se realizó mediante cromatografía de líquidos de alta resolución la cuantificación de HCOH en la muestra HDL-A-20min-pH5, la que, según los resultados previamente discutidos, es la que mostró mayor producción de este compuesto.

En la Figura 3.43 se muestra el cromatograma obtenido del análisis utilizando la muestra HDL-A-20min-pH5 como fotocatalizador. Las señales observadas con tiempos de retención de 2.5 y 7 min corresponden a 2,4 dinitrofenilhidracinaal, producto de derivatización Formaldehído-2,4 y dinitrofenilhidracinaal respectivamente [67]. La señal observada con un tiempo de retención de 15 min corresponde al formaldehído.

Según los resultados de cuantificación de formaldehído mediante HPLC la muestra HDL-A-20min-pH5 contiene 0.59 ppm. Por otra parte, a través del método complejométrico se detectó para misma muestra una concentración de 0.77 ppm. Como se discutió previamente, la detección y cuantificación de compuestos a través de HPLC es más selectiva y precisa que los métodos complejométricos por lo que se infiere que el método complejométrico empleado en este trabajo tiene interferencias por la naturaleza química de los productos analizados; sin embargo, la diferencia de concentraciones cuantificadas es relativamente pequeña (0.18 ppm), considerando las desventajas antes mencionadas de los métodos complejométricos.

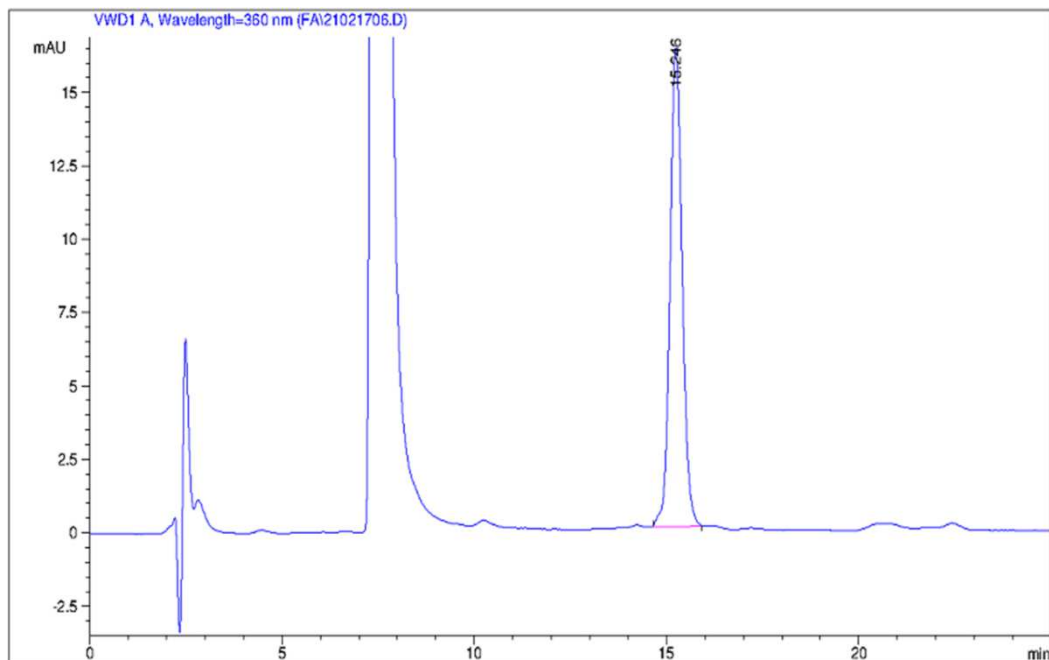


Figura 3.43 Cromatograma de la formación de formaldehído utilizando HDL-A-20min-pH5 como fotocatalizador.

b) En fase gas

Por otra parte, durante la reacción fotocatalítica se registraron incrementos de presión en el sistema de reacción, lo que permite inferir la obtención de productos en la fase gas como CH₄, CO, H₂ y O₂. Por ejemplo, Teramura y col. reportaron que el MgAl|CO₃ ha registrado la conversión de CO₂ a CO y O₂, generando 2 y 4 μmol g⁻¹ h⁻¹, respectivamente [46]. Por lo anterior, se registró la presión generada en cada experimento y los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 3.10.

Por otra parte la muestra HDL-A-40min-pH5 se evaluó en la foto conversión de CO₂ en fase gaseosa mediante cromatografía de gases; sin embargo, no mostró actividad fotocatalítica para reducir CO₂ en las condiciones de reacción evaluadas.

Tabla 3.10 Presión generada durante la reacción de la fotorreducción de CO₂.

Muestra MgAl CO ₃	Presión foto generada (psi)
Fotólisis de CO ₂	0
HDL-A-20min-pH5	1.2
HDL-A-40min-pH5	0.4
HDL-N-20min-pH5	0.4
HDL-N-40min-pH5	1.0

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Conclusiones

En el presente trabajo de investigación se lograron obtener los materiales con estructura laminar: $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Mg}(\text{OH})_2\text{-CuO}$ y $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}(\text{CO}_3)\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, mediante el método hidrotermal asistido por microondas en un solo paso y en tiempos significativamente menores que lo reportado en la bibliografía. Con base en el análisis y discusión de los resultados obtenidos se concluye lo siguiente:

1. El $\text{Mg}(\text{OH})_2$ se obtuvo de forma pura por precipitación asistida con un tratamiento de microondas-hidrotermal, a pH básico, empleando bajas temperaturas y cortos tiempos de reacción. Al incrementar la temperatura en el tratamiento de microondas-hidrotermal se favoreció la exposición de un mayor número de planos (001), la formación de partículas hexagonales y una menor área superficial.
2. Las muestras de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ lograron capturar parcialmente el CO_2 que se inyectó al reactor en medio acuoso, lo que promovió un cambio en su composición hacia la formación de la fase $\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, la que cambió el mecanismo de activación del fotocatalizador. El mayor porcentaje de captura de CO_2 obtenido fue del 49%, después de 3 horas de reacción.

3. Las muestras carbonatadas presentaron actividad fotocatalítica para reducir el CO_2 en fase líquida a CH_3OH y HCHO , en comparación con la muestra referencia de $\text{Mg}(\text{OH})_2$, que no presentó actividad. Mediante un OCP, se observó que la muestra carbonatada muestra respuesta al ser irradiada, mientras que la muestra $\text{Mg}(\text{OH})_2$ no, por lo que se puede inferir que los carbonatos quimisorbidos promueven la reducción de CO_2 . Lo anterior debido a que dichos carbonatos promueven un mecanismo alternativo de reacción para llevar a cabo la reducción de CO_2 .
4. Se logró la obtención de un material compósito de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ y CuO por precipitación asistida con un tratamiento de microondas-hidrotermal, a pH básico, a 100°C , durante 30 min.
5. La adición de CuO al $\text{Mg}(\text{OH})_2$ promovió el desarrollo de valores de área superficial más altos, menor banda de energía prohibida y bordes de su banda de conducción adecuados para llevar a cabo la conversión de CO_2 a CH_3OH y HCHO .
6. La presencia de Cu_2O en los compósitos de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ y CuO promovió significativamente la selectividad de la reacción hacia la formación de CH_3OH , mientras que el CuO promovió la generación de formaldehído.

7. En los compósitos de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ y CuO , la generación de HCOH y CH_3OH en fase líquida estuvo relacionada con el potencial asociado a la banda de conducción de los materiales. En este contexto, potenciales más negativos promovieron la formación de HCOH , lo que coincidió con lo esperado termodinámicamente.
8. En los compósitos de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ y CuO , en fase gas no se registró actividad fotocatalítica significativa; no obstante, se identificó la generación de bajas concentraciones ($< 2 \mu\text{mol}$) de CO y CH_4 .
9. Los hidróxidos dobles laminares con fórmula $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}(\text{CO}_3)\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ presentaron propiedades físicas de interés, tales como altos valores de área superficial, alta cristalinidad y potenciales adecuados para llevar a cabo la reducción de CO_2 .
10. Las muestras de $\text{MgAl}|\text{CO}_3$ presentaron actividad fotocatalítica para la reducción de la molécula de CO_2 a compuestos de valor agregado en fase líquida.
11. En los $\text{MgAl}|\text{CO}_3$, la selectividad de la reacción fue mayor hacia la formación de CH_3OH y los rendimientos mayores se obtuvieron al utilizar las muestras obtenidas a partir del precursor orgánico.

12. En el caso del CH_3OH , la producción fue beneficiada con el aumento de la cristalinidad de los $\text{MgAl}|\text{CO}_3$. Las muestras con mayor cristalinidad de cada tipo de precursor mostraron las mejores eficiencias para reducir el CO_2 a CH_3OH , lo que sugiere que un incremento en su cristalinidad promovió la eficiencia en la transferencia de carga. También estas muestras presentaron una menor resistencia a la transferencia y transporte de carga, además que la posición de su banda de conducción es más negativa, lo que sugiere una mayor energía para reducir el CO_2 a CH_3OH .

Recomendaciones

1. Modificar el anión interlaminar de los hidróxidos dobles laminares, para observar el efecto de éste sobre la actividad fotocatalítica.
2. Cuantificar la cantidad de CO₂ quimisorbido en los materiales laminares propuestos y correlacionarlo con las propiedades físicas y químicas caracterizadas.
3. Modificar las condiciones de operación, tales como: temperatura, presión, pH, relación fotocatalizador/agua, concentración inicial de CO₂ y pH, entre otras.
4. Establecer las constantes cinéticas y termodinámicas de la reacción de conversión de CO₂ a combustibles alternos.
5. Obtención de los materiales con estructura laminar en forma de película para facilitar el escalamiento del proceso.

ANEXOS

ANEXO A

Tabla A.1 Resumen de métodos de cuantificación para la detección de formaldehído, metanol y ácido fórmico mediante cromatografía de líquidos de alta eficiencia (HPLC).

Compuesto	Principales aportaciones	Intervalo de concentración (ppm)	Condiciones en la medición	Ref.
Formaldehído	<ul style="list-style-type: none"> Se desarrolló un método de cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) con detección de diodos (DAD) para identificar y cuantificar el formaldehído (FA) en bebidas (whiskies, brandies, cognac, etc). El formaldehído se cuantificó con DAD después de la derivatización con 3-oxobutanoato de etilo y amoniaco para producir el dietil 2,6 - dimetil - 1,4 - dihidropiridin - 3,5 - 	0.25 – 2.00	<p>Columna: Nova-Pak C18 (150mm × 3.9mm I.D.: 4 μm), Fase móvil: metanol-agua (70-30 v/v), T y F = Ambiente y 1 ml/min Detector: UV 365 nm, Tiempo de retención: 3 min.</p>	[57]

	dicarboxilato de metilo.			
Formaldehído	<ul style="list-style-type: none"> • El formaldehído disuelto en muestras acuosas se determinó a niveles submicromolares por derivatización con Nash, seguido de cromatografía líquida. • El método requiere poca preparación de la muestra, y el cromatograma es simple incluso en presencia de otros aldehídos y cetonas. • La precisión del método fue verificada por comparación con una alternativa, completamente independiente, que utiliza otro agente derivatizante. • Se pueden utilizar para analizar el formaldehído en concentraciones abajo de 0,1 µM. 	< 0.003 ppm	<p>Columna: C18 (100 mm x 8.0 mm I.D.: 5 µm)</p> <p>Fase móvil: acetonitrilo-agua (20-80 v/v), T y F = Ambiente y 2.0 mL/min;</p> <p>Detector: UV 412 nm,</p> <p>Tiempo de retención: 5 min.</p>	[59]

Formaldehído	<ul style="list-style-type: none"> Ofrece un procedimiento fiable para la determinación cuantitativa del formaldehído después de la conversión a formaldimetona en plantas y organismos vegetales. 	0.003-0.054	Columna: Hypersil C18 (150mm x 4.6 mm I.D. : 5 μm), Fase móvil: metanol-agua (60-40 v/v), T y F = 10 μL, Detector: UV 254 nm, Tiempo de retención: 8 min.	[56]
Formaldehído	<ul style="list-style-type: none"> Se desarrolló un método en HPLC-UV validado que es sensible a cuantificación de formaldehído en productos farmacéuticos. Como el formaldehído no posee cromóforo el método HPLC desarrollado implica la derivatización con 2,4 - dinitrofenilhidrazina. Se consideró que este método es sensible y preciso. 	0.5-1.5	Columna: “ODS-3V” HPLC column of 250 mm length, 4.6 mm, Fase móvil: acetoneitrilo-agua (1:1), T y F = 27 C° y 1.2 mL/min Detector: UV 335 nm, Tiempo de retención: 18 min.	[60]
	<ul style="list-style-type: none"> Se desarrolla un método en cromatografía líquida de alto rendimiento fiable para la detección simultánea de glucosa, metanol y glicerol en un medio de 		Columna: Resin-based column (100 ×	

Metanol	<p>fermentación de bioprocesos.</p> <ul style="list-style-type: none"> • Es una opción atractiva para el análisis de estos compuestos no sólo en los medios de fermentación, sino también en los aspectos biomédicos y medioambiental. • La selectividad, la precisión, la linealidad y la sensibilidad fueron satisfactorias y demostró la fiabilidad de este método. • Debido a su rapidez y sencillez, este método es útil y conveniente para el control rutinario de los bioprocesos, incluidos la biotecnología y el ensayo de composición. 	> 67	<p>7.8-mm I.D.: 9 µm), Fase móvil: 0.01M H₂SO₄, T y F = 60 °C y 0.6 mL/min, Detector: 830-RI refractive index, Tiempo de retención: 14 min.</p>	[61]
	<ul style="list-style-type: none"> • Se establecido un método de cromatografía líquida de alta resolución simple y sensible para la determinación de Metanol en solución agua-etanol. • El método se basa en la transferencia 			

Metanol	<p>del anión metóxido, que se forma a partir de metanol bajo tratamiento alcalino fuerte en solución acuosa, por cloruro de benzalconio en el diclorometano orgánico para derivatización con 3-bromometil-7-metoxi-1,4-benzoxazin-2-ona.</p> <ul style="list-style-type: none"> • El método se ha aplicado satisfactoriamente al ensayo de metanol en licores comercializados con agujas. 	92 – 921.2	<p>Columna: A LiChrospher diol column (250 x 4.0 mm I.D.: 5 µm, Fase móvil: n-hexane–dichloromethane (9:1, v/v), T y F = Ambiente y 1.2 mL/min, Detector: UV–Vis detector (350 nm) Tiempo de retención: 15 min.</p>	[65]
Metanol	<ul style="list-style-type: none"> • Se describe un método cromatográfico para la determinación de metanol en plasma humano. Se derivatizó con 3-bromometil-7-meto-1-, 4-Benzoxazin-2-ona en un sistema heterogéneo, utilizando benzalconio. • El método mostró buena selectividad para la determinación de metanol. 	46.03 – 460.3	<p>Columna: A LiChrospher diol column (250 x 4.0 mm I.D.:5 µm, Fase móvil: n-hexane–dichloromethane (9:1, v/v), T y F = 1.2 mL/min, Detector: UV–Vis detector (350 nm) Tiempo de retención: 15 min.</p>	[66]
	<ul style="list-style-type: none"> • Se adaptó un método de 			

<p>Ácido Fórmico</p>	<p>extracción en fase sólida (SPE) para realizar la limpieza de muestras de café para siete ácidos orgánicos (ácido acético, cítrico, Fórmico, málico, pirúvico, químico y succínico) y determinación de cafeína mediante cromatografía líquida de alta resolución UV de fase inversa (RP / UV-HPLC).</p> <ul style="list-style-type: none"> • El método mostró una buena precisión y linealidad. • La determinación por HPLC ofrece menos sensibilidad, sin embargo es menos costosa y más rápida para este análisis que la cromatografía de gases. 	<p>2.5- 180</p>	<p>Columna: Gemini C18 4.6 x 150mm I.D.: 5 μm, Fase móvil: Phosphate buffer and HPLC-grade acetonitrile T y F=Temperatura ambiente y 1 mL/min. Detector: UV (210 nm) Tiempo de retención: 2 min</p>	<p>[62]</p>
	<ul style="list-style-type: none"> • El método desarrollado determina ácidos orgánicos, azúcares, diacetilo y acetato en Queso por Cromatografía Líquida de Alto Rendimiento, azúcares (lactosa, glucosa y galactosa), ácidos 		<p>Columna: 300 x 7.8 mm I.D. cation exchange</p>	

<p>Ácido Fórmico</p>	<p>no volátiles (cítrico, orótico, pirúvico, láctico, ossálico y Hipúrico), algunos ácidos grasos libres (fórmico, acético, propiónico, butírico, isobutírico, valérico e isovalérico), diacetilo y acetoin se separaron en una columna Aminex HPX - 87H usando una simple HPLC isocrática.</p> <ul style="list-style-type: none"> • Con la técnica propuesta es posible evaluar el desarrollo de fermentaciones microbianas y al mismo tiempo el grado de maduración del queso. 	<p>>0.0089 (g/Kg)</p>	<p>column, Fase móvil: 0.013 N H₂SO₄, T y F = 55 °C y 0.3 mL/min Detector: UV detector (UV100) set to 210 and 290 nm, Tiempo de retención: 9.7 min.</p>	<p>[63]</p>
<p>Ácido Fórmico</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Se desarrolló un método de cromatografía líquida de alta resolución para el análisis cuantitativo de ácidos orgánicos en productos lácteos. • Se emplearon diferentes condiciones de funcionamiento (Composición de fase móvil, pH, 	<p>0.03-6.2 µg inyectados</p>	<p>Columna: Beckman C8 (250 x 4.6 mm), Fase móvil: 0.5% w/v (NH₄)₂HPO₄-0.4% v/v acetonitrilo) a pH 2.24 con H₃PO₄. T y F = Ambiente y 2 mL/min Detector: UV</p>	<p>[64]</p>

	temperatura, caudal) para maximizar la resolución de los picos.		214 nm o 285 nm, Tiempo de retención: 3 min.	
--	---	--	---	--

Tabla A.2 Resumen de métodos de cuantificación para la detección de formaldehído, metanol y ácido fórmico mediante cromatografía de gases (CG).

Compuesto	Principales aportaciones	Rango de concentración (ppm)	Condiciones en la medición	Ref.
Formaldehído	<ul style="list-style-type: none"> En este trabajo desarrollaron una técnica simple, sensible y rápida para la cuantificación de formaldehído en orina por derivatización con O-(2,3,4,5,6-pentafluorobencil) hidroxilamina. La recuperación global del formaldehído en la orina fue del 99%. 	10 – 500	Columna: 30 m X 0.53 mm I.D.:1.5 µm Fase móvil: Helio T y F = (250-300 °C) y 5.0 mL/min. Detector: Electron capture detector, Tiempo de retención: 7 min.	[51]
Formaldehído	<ul style="list-style-type: none"> Este método utiliza microextracción en fase sólida (SPME) con derivatización en fibra seguido por cromatografía de gases-espectrometría de masas (GC-MS). 	0.01 – 0.25	Columna: DB5-MS column a 30 m x 0.25 mm I.D.: 0.25 µm,	[52]

	<ul style="list-style-type: none"> • Es rápido, sencillo y rentable de medir el formaldehído en muestras de agua con buena reproducibilidad. • Este se desarrolló para la cuantificación de la formación de formaldehído durante el proceso avanzado de Tratamiento de oxidación (AOT) de aguas residuales destinadas a reutilización. 		Fase móvil: Helio T y F = 250°C y 10.0 mL/min, Tiempo de retención: 7.75 min.	
Formaldehído	<ul style="list-style-type: none"> • El procedimiento propuesto se basa en la derivatización de aldehídos en solución acuosa con O-2,3,4,5,6-(pentafluorobencil) Clorhidrato de hidroxilamina (PFBHA), seguido de análisis por cromatografía de gases. • Se demostró que el método desarrollado era simple, selectivo y sensible. 	0.0005 – 0.02	Columna: Rtx-5MS column 30m X 0.32 mm I.D.:1.0, Fase móvil: Helio T y F = 200°C y 2.0 mL/min, Detector: FID (Flame Ionization Detector) Tiempo de retención: 5 min.	[53]
	<ul style="list-style-type: none"> • Se propone una metodología simple y libre de disolventes para la determinación 		Columna:	

Metanol	<p>simultánea del contenido de metanol y ácido acético de cualquier tipo de planta.</p> <ul style="list-style-type: none"> • Esta metodología no requiere el uso de calibración interna de isótopos y espectrometría de masas. • Esta es una metodología mucho más fácil y que requiere menos tiempo para la preparación de muestras. 	40 - 100	<p>DB-Wax column 30m X 0.53 mm I.D.:1.0 μm, Fase móvil: Hidrógeno T y F = 250 °C y 0.5 mL/min, Detector: FID (Flame Ionization Detector) Tiempo de retención: 2.5 min.</p>	[47]
Metanol	<ul style="list-style-type: none"> • Se validó una metodología con HPLC para la determinación de metanol en tubos de gel de sílice. • Investigación patrocinada por la Asociación Americana de Higiene Industrial. • Es un procedimiento altamente sensible, rápido y confiable para determinar el metanol en tubos con gel de sílice adsorbente. 	2.6 - 8.5	<p>Columna: RTX-1301 column 15 m X 0.32 mm I.D.:1.0 mm, Fase móvil: Helio, T y F = 250 °C y 0.5 mL/min, Detector: FID (Flame Ionization Detector) Tiempo de retención: 2.5 min.</p>	[48]
	<ul style="list-style-type: none"> • Este estudio se presenta un método de GC directa que 		<p>Columna: CP-Wax 58 CB (30 m x</p>	

Metanol	utiliza estándares internos duales para determinar simultáneamente etanol y metanol en bebidas alcohólicas.	10 - 500	0.53 mm I.D. :1 μm), Fase móvil: Nitrógeno , T y F = (210-280 °C) y 3 mL/min Detector: FID (Flame Ionization Detector) Tiempo de retención: 3 min.	[50]
Ácido fórmico	<ul style="list-style-type: none"> • Se desarrolla un método sistema simple, rápido y fácilmente automatizado para la determinación de ácido fórmico en la orina mediante headspace sampling-GC-FID. • Fue validado, presentando un rendimiento analítico adecuado para su uso rutinario. 	20 - 100	Columna: 30 m x 0.25 mm I.D. : 0.25 μm , Fase móvil: Helio, T y F = 250°C y 1.5 mL/min, Detector: FID (Flame Ionization Detector), Tiempo de retención: 3 min.	[54]
Ácido fórmico	<ul style="list-style-type: none"> • Proporciona un método simple para el análisis de ácido fórmico en ácido acético. • El uso de una columna capilar asegura una buena separación de Impurezas y ácido acético tanto en altas concentraciones 	0.1%- 10% w/w (ácido fórmico en ácido acético)	Columna: J&W DB-FFAP, 30 m x 320 μm I.D.: 0.25 μm Fase móvil: Helio, T y F = 150°C y 1.0 mL/min, Detector: FID (Flame Ionization Detector),	[55]

	como en bajas concentraciones.		Tiempo de retención: 16 min.	
--	--------------------------------	--	--	--

Tabla A.3 Resumen de métodos de cuantificación para la detección de formaldehído, metanol y ácido fórmico mediante métodos complejométricos.

Compuesto	Principales aportaciones	Rango de concentración (ppm)	Condiciones en la medición	Ref .
Formaldehído	<ul style="list-style-type: none"> • Los resultados del presente trabajo proporcionan una contribución significativa a una metodología analítica ecológica sin ninguna sustancia peligrosa. • Se eliminó el uso de medios fuertemente ácidos y se sustituyó ventajosamente por sulfato de magnesio, que es benigno para el ser humano y para el medio ambiente. • El método permite la determinación de formaldehído a bajos costos de operación y muestra simplicidad, selectividad adecuada y requiere solamente 	3 - 11	Reactivos: Ácido cromotrópico y sulfato de magnesio. Condiciones de reacción: Calentar a 100 °C por 60 min, Longitud de onda: 535 nm.	[68]

	equipo de laboratorio estándar.			
Formaldehído	<ul style="list-style-type: none"> El uso de la irradiación con horno de microondas reduce el tiempo para la formación del complejo detectable en Uv. El método se aplicó con éxito al análisis del formaldehído utilizado como ingrediente activo en desinfectantes. 	0.8 – 4.8	Reactivos: Ácido cromotrópico, ácido fosfórico y peróxido de hidrógeno. Condiciones de reacción: Tratamiento en microondas por 35 s y potencia de 1100 W. Longitud de onda: 570 nm.	[69]
Formaldehído	<ul style="list-style-type: none"> Se realizó un estudio de diferentes parámetros como la concentración del ácido cromotrópico y ácido sulfúrico, el tiempo de calentamiento y el orden de aplicación de los reactivos para descubrir el procedimiento de trabajo óptimo. El orden correcto de la aplicación del reactivo fue la muestra de formaldehído, seguido de ácido sulfúrico y luego ácido cromotrópico. 	2 - 10	Reactivos: Ácido cromotrópico, ácido fosfórico y peróxido de hidrógeno. Condiciones de reacción: Tratamiento en microondas por 35 s y potencia de 1100 W. Longitud de onda: 570 nm.	[70]

	<ul style="list-style-type: none"> El método desarrollado es un método simple, preciso y económico para medir el formaldehído en muestras acuosas. 			
Metanol	<ul style="list-style-type: none"> Este método indica reporta que el Nitroprusiato sódico puede reaccionar con el metanol para formar un producto coloreado en la solución básica. Los parámetros con respecto a la determinación se optimizan y se discute el mecanismo de reacción. Este método es simple, rápido, sensible y selectivo. 	0.02 - 6.0	<p>Reactivos: Nitroprusiato de sodio, Ferricianuro de potasio e Hidróxido de sodio.</p> <p>Condiciones de reacción: Mezclar por 15 min.</p> <p>Longitud de onda: 481 nm.</p>	[72]
Metanol	<ul style="list-style-type: none"> El ensayo espectrofotométrico del metanol aquí descrito es directo. El ensayo espectrofotométrico del metanol aquí descrito es directo, no requiere preparación exhaustiva de la muestra. Es simple y precisa. Este método proporciona un 	62 – 1248 μmol	<p>Reactivos: Permanganato de potasio, Arsenito de sodio, Pentano - 2, dióxido y Ácido sulfúrico.</p> <p>Condiciones de reacción: Calentar a 58-60°C por 15 min.</p>	[73]

	método sencillo para medir el grado de esterificación de la pectina y la pectina esterasa actividad.		Longitud de onda: 412nm.	
Ácido fórmico	<ul style="list-style-type: none"> El procedimiento actual para la medición de ácido fórmico proporciona ventajas en cuanto a mayor sensibilidad y selectividad sobre los métodos anteriores utilizando cloruro de mercurio o magnesio. 	0.5 - 30	Reactivos: Ácido cromotrópico. Ácido clorhídrico. Condiciones de reacción: Mezclar 30 min y centrifugar. Longitud de onda: 570 nm.	[71]

ANEXO B

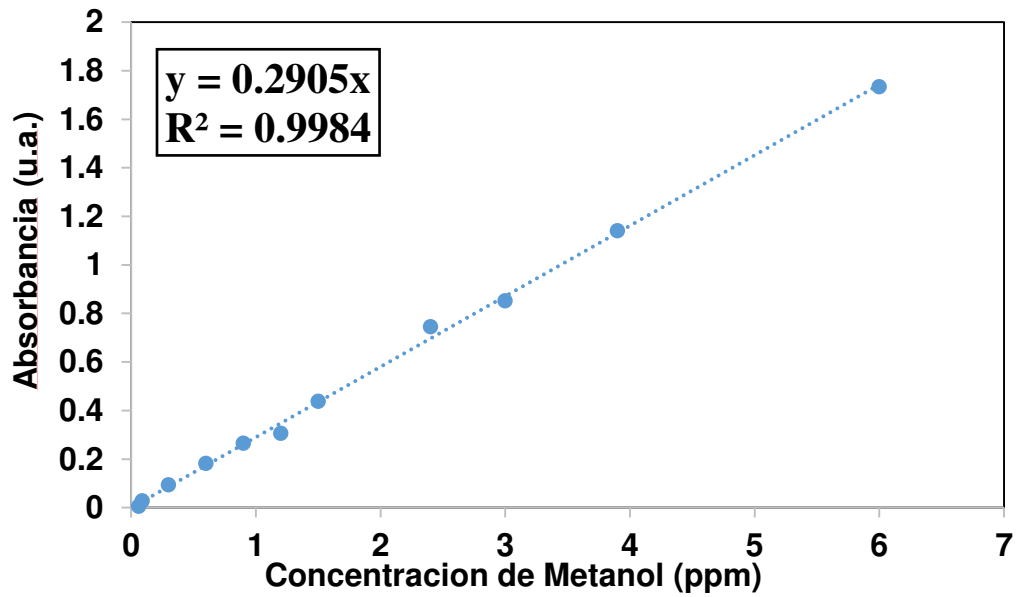


Figura B.1 Curva de calibración para la cuantificación de metanol.

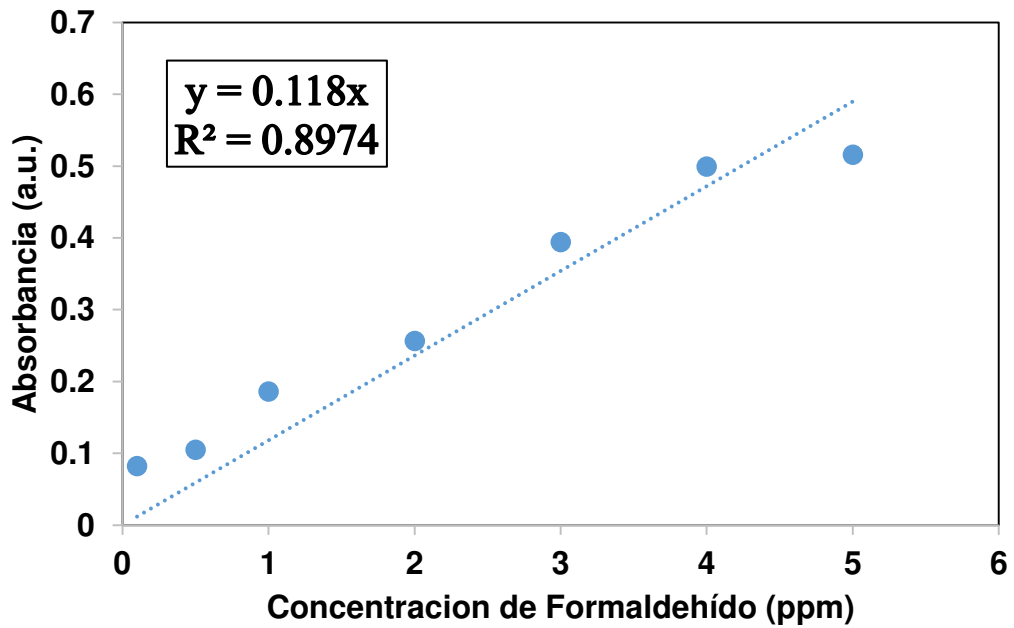


Figura B.2 Curva de calibración para la cuantificación de formaldehído.

ANEXO C

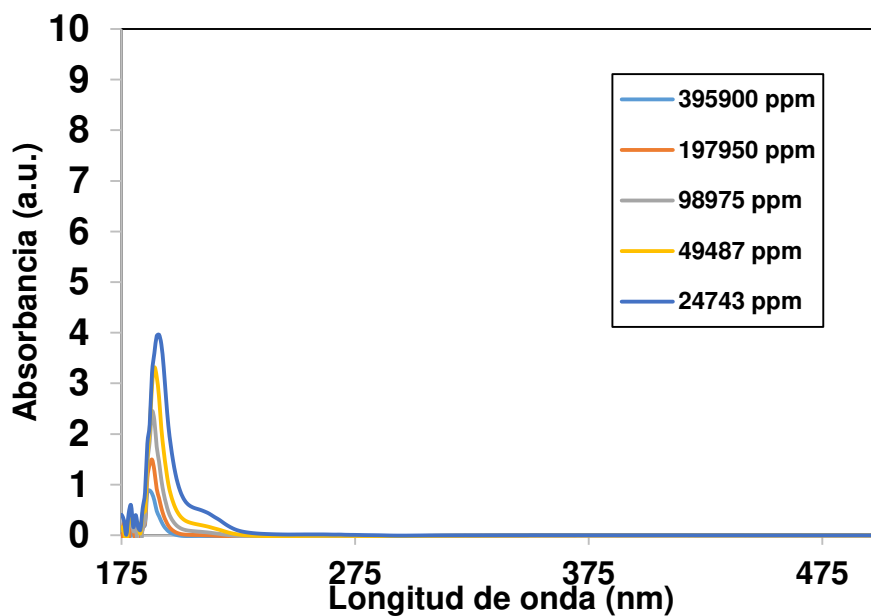


Figura C.1 Espectros de UV-Vis de metanol a diferentes concentraciones

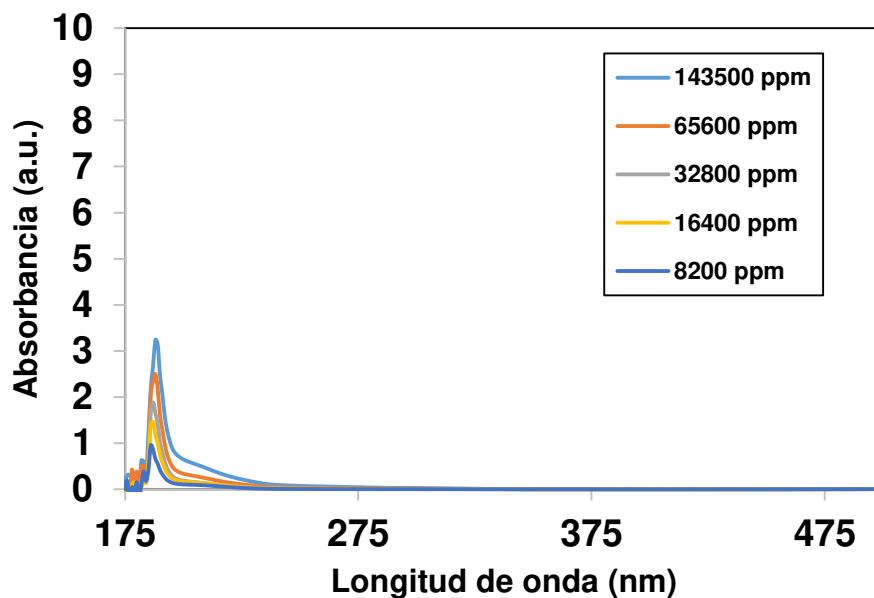


Figura C.2 Espectros de UV-Vis de formaldehído a diferentes concentraciones.

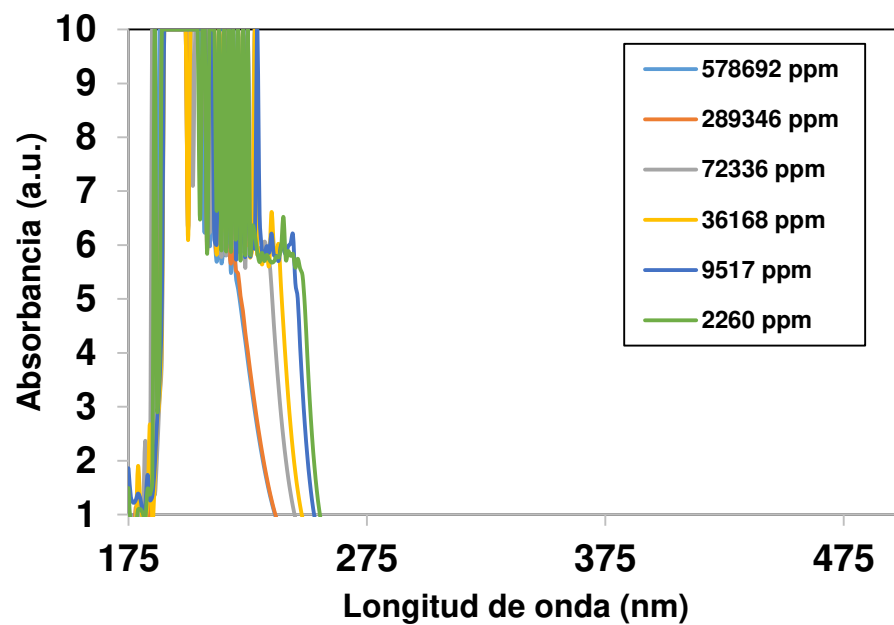


Tabla C.3 Espectros de UV-Vis de ácido fórmico a diferentes concentraciones.

REFERENCIAS

- [1] Isaza, J. (2007). "Cambio Climático Glaciaciones y calentamiento global.", Universidad Jorge Tadeo Lozano. Bogotá Colombia, pp. 131.
- [2] Barros, V. (2005). "El cambio climático," Buenos Aires Argentina, Editorial Zorzal, pp. 20.
- [3] Intergovernmental Panel on Climate Change, 25 Marzo. [En línea]. Available: <http://www.ipcc.ch/>
- [4] ANES Panorama Mundial de la Energía, 27 Marzo 2017. [En línea]. Available: <http://www.anes.org/cms/index.php>.
- [5] Gibbins, J. y Chalmers, H. (2008). "Carbon capture and storage," Energy Policy, vol. 36, pp. 4317–4322.
- [6] Whipple, D. y Kenis, P. Kenis. (2010). "Prospects of CO₂ utilization via direct heterogeneous electrochemical reduction," J. Phys. Chem. Lett., vol. 1, pp. 3451–3458.
- [7] Gao, K. y McKinley, K. (1994). "Use of macro algae for marine biomass production and CO₂ remediation: a review," J. Appl. Phycol., vol. 6, pp. 45–60.
- [8] Ola, O. y Maroto-Valer, M. (2015). "Review of material design and reactor engineering on TiO₂ photocatalysis for CO₂ reduction," J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev., vol. 24, pp. 16–42.
- [9] Jansen, D., Gazzani, M., Manzolini, G., Van Dijk, E., y Carbo, M. (2015). "Pre-combustion CO₂ capture," Int. J. Greenh. Gas Control, vol. 40, pp. 167–187.
- [10] Rafiee, A., Panahi, M., y Khalilpour, K. (2017). "CO₂ utilization through integration of post-combustion carbon capture process with Fischer-Tropsch gas-to-liquid (GTL) processes," J. CO₂ Util., vol. 18, pp. 98–106.
- [11] Font-Palma, C., Errey, O., y Corden C. (2016). "Integrated oxyfuel power plant with improved CO₂ separation and compression technology for EOR application," Process Saf. Environ. Prot., vol. 103, pp. 455–465.
- [12] Li, B., Duan, Y., Luebke, D. y Morreale, B. (2013). "Advances in CO₂ capture technology: A patent review," Appl. Energy, vol. 102, pp. 1439–1447.
- [13] Sai Prasad, P. S., Bae, J. W., Jun, K. W., & Lee, K. W. (2008). "Fischer-Tropsch synthesis by carbon dioxide hydrogenation on Fe-based catalysts," Catal. Surv. from Asia, vol. 12, pp. 170–183.
- [14] Chakrabarti, D., De Klerk, A., Prasad, V., Gnanamani, M. K., Shafer, W. D., Jacobs, G., ... Davis, B. H. "Conversion of CO₂ over a co-based Fischer-Tropsch catalyst," Ind. Eng. Chem. Res., vol. 54, pp. 1189–1196.
- [15] Herrmann, J. (1999). "Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants," Catalysis Today., vol. 53, pp. 115–129.
- [16] Ibhaddon, A. O., Fitzpatrick, P., Sciences, M., Road, C., Innovation, C., y Park, C. T. (2013). "Heterogeneous Photocatalysis: Recent Advances and Applications," Catalysts, vol. 3, pp. 1–29.

- [17] He, H., Zapol, P., y Curtiss, L. a. (2012). "Computational screening of dopants for photocatalytic two-electron reduction of CO_2 on anatase (101) surfaces," *Energy Environ. Sci.*, vol. 5, p. 6196.
- [18] Habisreutinger, S. N., Schmidt-Mende, L., y Stolarczyk, J. K. (2013). "Photocatalytic reduction of CO_2 on TiO_2 and other semiconductors," *Angew. Chemie - Int.*, vol. 52, pp. 7372–7408.
- [19] Karamian, E., y Sharifnia, S. (2016). "On the general mechanism of photocatalytic reduction of CO_2 ," *Biochem. Pharmacol.*, vol. 16, pp. 194–203.
- [20] Ji, Y., y Luo, Y. (2016). "Theoretical Study on the Mechanism of Photoreduction of CO_2 to CH_4 on the Anatase TiO_2 (101) Surface," *ACS Catal.*, vol. 6, pp. 2018–2025.
- [21] Izumi, Y. (2015). "Recent Advances (2012-2015) in the photocatalytic conversion of carbon dioxide to fuels using solar energy: feasibility for a new energy," *Adv. CO_2 capture, sequestration Convers.*, vol. 1194, pp. 1–46.
- [22] Iguchi, S., Hasegawa, Y., Teramura, K., Hosokawa, S., y Tanaka, T. (2015). "Preparation of transition metal-containing layered double hydroxides and application to the photocatalytic conversion of CO_2 in water," *J. CO_2 Util.*, vol. 15, pp. 29–37.
- [23] K. Teramura, T. Tanaka, H. Ishikawa, y Y. Kohno, (2004). "Photocatalytic Reduction of CO_2 to CO in the Presence of H_2 or CH_4 as a Reductant over MgO ," *J. Phys. Chem. B*, vol. 180, pp. 346–354.
- [24] Galvita, V. V., Poelman, H., Bliznuk, V., Detavernier, C., y Marin, G. B. (2013). " CeO_2 -Modified Fe_2O_3 for CO_2 Utilization via Chemical Looping," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 52, pp. 8416–8426.
- [25] Tsuneoka, H., Teramura, K., Shishido, T., y Tanaka, T. (2010). "Adsorbed Species of CO_2 and H_2 on Ga_2O_3 for the Photocatalytic Reduction of CO_2 ," *J. Phys. Chem. C*, vol. 114, pp. 8892–8898.
- [26] Fei, H., Sampson, M. D., Lee, Y., Kubiak, C. P., y Cohen, S. M. (2015). "Photocatalytic CO_2 Reduction to Formate Using a Mn(I) Molecular Catalyst in a Robust Metal-Organic Framework," *Inorg. Chem.*, vol. 54, pp. 6821–6828.
- [27] Nikokavoura, A., y Trapalis, C (2017). "Alternative photocatalysts to TiO_2 for the photocatalytic reduction of CO_2 ," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 391, pp. 149–174.
- [28] Liu, X., Ye, L., Liu, S., Li, Y., y Ji, X. (2016). "Photocatalytic Reduction of CO_2 by ZnO Micro/nanomaterials with Different Morphologies and Ratios of {0001} Facets," *Sci. Rep.*, vol. 6, p. 38474.
- [29] Qin, S., Xin, F., Liu, Y., Yin, X., y Ma, W. (2011). "Photocatalytic reduction of CO_2 in methanol to methyl formate over CuO-TiO_2 composite catalysts," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 356, pp. 257–261.
- [30] Inoue, T., Fujishima, A., Konishi, S., y Honda, K. (1979). "Photoelectrocatalytic reduction of carbon dioxide in aqueous suspensions of semiconductor powders," *Nature.*, vol. 277, pp. 637–638.
- [31] Kaneco, S., Kurimoto, H., Shimizu, Y., Ohta, K., & Mizuno, T. (1999). "Photocatalytic reduction of CO_2 using TiO_2 powders in supercritical fluid CO_2 ," *Energy*, vol. 24, pp. 21–30.

- [32] Kočí, K., Obalová, L., Matějová, L., Plachá, D., Lacný, Z., Jirkovský, J., & Šolcová, O (2009). "Effect of TiO_2 particle size on the photocatalytic reduction of CO_2 ," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 89, pp. 494–502.
- [33] Xia, X. H., Jia, Z. J., Yu, Y., Liang, Y., Wang, Z., y Ma, L. L. (2007). "Preparation of multi-walled carbon nanotube supported TiO_2 and its photocatalytic activity in the reduction of CO_2 with H_2O ," *Carbon N. Y.*, vol. 45, pp. 717–721.
- [34] Sastre, F., y Corma, A. (2012). "185 nm photoreduction of CO_2 to methane by water. Influence of the presence of a basic catalyst," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 134, pp. 14137–14141.
- [35] Matsumoto, Yasumichi, M. O., y Hombo, J. (1994). "Photocatalytic Reduction of Carbon Dioxide on *p*-Type $CaFe_2O_4$ Powder," *J. Phys. Chem.*, vol. 98, pp. 2950–2951.
- [36] Li, P., Ouyang, S., Xi, G., Kako, T., y Ye, J. (2012). "The effects of crystal structure and electronic structure on photocatalytic H_2 evolution and CO_2 reduction over two phases of perovskite-structured $NaNbO_3$," *J. Phys. Chem. C*, vol. 116, pp. 7621–7628.
- [37] Krejčíková, S., Matějová, L., Kočí, K., Obalová, L., Matěj, Z., Čapek, L., y Šolcová, O. (2012). "Preparation and characterization of Ag-doped crystalline titania for photocatalysis applications," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 111–112, pp. 119–125.
- [38] Slamet, H. W. Nasution, E. Purnama, S. Kosela, y J. Gunlazuardi, (2005). "Photocatalytic reduction of CO_2 on copper-doped Titania catalysts prepared by improved-impregnation method," *Catal. Commun.*, vol. 6, pp. 313–319.
- [39] Kawamura, S., Puszczu, M. C., Yoshida, Y., Izumi, Y., y Carja, G. (2015). "Tailoring assemblies of plasmonic silver/gold and zinc-gallium layered double hydroxides for photocatalytic conversion of carbon dioxide using UV-visible light," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 504, pp. 238–247, 2015.
- [40] Ahmed, N., Shibata, Y., Taniguchi, T., y Izumi, Y. (2011). "Photocatalytic conversion of carbon dioxide into methanol using zinc-copper-M(III) ($M =$ aluminum, gallium) layered double hydroxides," *J. Catal.*, vol. 279, pp. 123–135.
- [41] Li, H., Lei, Y., Huang, Y., Fang, Y., Xu, Y., Zhu, L., y Li, X. (2011). "Photocatalytic reduction of carbon dioxide to methanol by Cu_2O/SiC nanocrystallite under visible light irradiation," *J. Nat. Gas Chem.*, vol. 20, pp. 145–150.
- [42] Asi, M. A., He, C., Su, M., Xia, D., Lin, L., Deng, H., ... Li, X. Z. (2011). "Photocatalytic reduction of CO_2 to hydrocarbons using $AgBr/TiO_2$ nanocomposites under visible light," *Catal. Today*, vol. 175, pp. 256–263.
- [43] Pan, P.-W., & Chen, Y.-W. (2007). "Photocatalytic reduction of carbon dioxide on $NiO/InTaO_4$ under visible light irradiation," *Catal. Commun.*, vol. 8, pp. 1546–1549.
- [44] Li, X., Liu, H., Luo, D., Li, J., Huang, Y., Li, H., ... Zhu, L. (2012). "Adsorption of CO_2 on heterostructure $Ds(Bi_2S_3)/TiO_2$ nanotube photocatalysts and their photocatalytic activities in the reduction of CO_2 to methanol under visible light irradiation," *Chem. Eng. J.*, vol. 180, pp. 151–158.

- [45] Zhao, Z., Fan, J., Xie, M., y Wang, Z. (2009). "Photo-catalytic reduction of carbon dioxide with in-situ synthesized CoPc/TiO₂ under visible light irradiation," J. Clean. Prod., vol. 17, no. 11, pp. 1025–1029.
- [46] Teramura, K., Iguchi, S., Mizuno, Y., Shishido, T., & Tanaka, T. (2012). "Photocatalytic Conversion of CO₂ in Water over Layered Double Hydroxides" Angewandte Zuschriften., vol. 124., pp. 1–5.
- [47] Nunes, C., Rocha, S. M., Saraiva, J., y Coimbra, M. A. (2006). "Simple and solvent-free methodology for simultaneous quantification of methanol and acetic acid content of plant polysaccharides based on headspace solid phase microextraction-gas chromatography (HS-SPME-GC-FID)," Carbohydr. Polym., vol. 64, pp. 306–311.
- [48] Muna, E. D. M., Bizarri, C. H. B., Maciel, J. R. M., da Rocha, G. P., y de Araújo, I. O. (2015). "Method validation for methanol quantification present in working places," J. Phys. Conf. Ser., vol. 575, p. 12031.
- [49] De Paula Pereira, P. A., Sousa Santos, E. T., De Freitas Ferreira, T., y De Andrade, J. B. (1999). "Determination of methanol and ethanol by gas chromatography following air sampling onto florisil cartridges and their concentrations at urban sites in the three largest cities in Brazil," Talanta, vol. 49, pp. 245–252.
- [50] Wang, M. L., Wang, J. T., y Choong, Y. M. (2004). "Simultaneous quantification of methanol and ethanol in alcoholic beverage using a rapid gas chromatographic method coupling with dual internal standards," Food Chem., vol. 86, pp. 609–615.
- [51] Takeuchi, A., Takigawa, T., Abe, M., Kawai, T., Endo, Y., Yasugi, T., ... Ogino, K. (2007). "Determination of formaldehyde in urine by headspace gas chromatography," Bull. Environ. Contam. Toxicol., vol. 79, no. 1, pp. 1–4.
- [52] Trenholm, R. A., Rosario-Ortiz, F. L., y Snyder, S. A. (2008). "Analysis of formaldehyde formation in wastewater using on-fiber derivatization-solid-phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry," J. Chromatogr. A, vol. 1210, pp. 25–29.
- [53] Li, Z., Jacobus, L. K., Wuelfing, W. P., Golden, M., Martin, G. P., y Reed, R. A. (2006). "Detection and quantification of low-molecular-weight aldehydes in pharmaceutical excipients by headspace gas chromatography," J. Chromatogr. A, vol. 1104, pp. 1–10.
- [54] Piva, G., Basso, L., Zilles, R., & Venzon, M. (2015). "Applied Research in Toxicology Simple and fast headspace-gas chromatographic determination of formic acid in urine : application to the assessment of occupational exposure to formaldehyde," Applied Research in Toxicology, vol. 1, pp. 40–45.
- [55] Brief, A. (2010). "Determination of Formic Acid in Acetic Acid for Industrial Use by Agilent 7820A GC Application Brief"
- [56] Romero, M., Blunden, G., Carpenter, B. G., & Tyihák, E. (1999). "HPLC quantification of formaldehyde, as formaldemethone, in plants and plant-like organisms," Chromatographia, vol. 50, pp. 160–166.
- [57] Burini, G., & Coli, R. (2004). "Determination of formaldehyde in spirits by high-performance liquid chromatography with diode-array detection after derivatization," Anal. Chim. Acta, vol. 511, pp. 155–158.

- [58] Karlberg, A. T., Skare, L., Lindberg, I., & Nyhammar, E. (1998). "A method for quantification of formaldehyde in the presence of formaldehyde donors in skin-care products," *Contact Dermatitis*, vol. 38, pp. 20–28.
- [59] Jones, S. B., Terry, C. M., Lister, T. E., y Johnson, D. C. (1999). "Determination of submicromolar concentrations of formaldehyde by liquid chromatography," *Anal. Chem.*, vol. 71, pp. 4030–4033.
- [60] Nageswari, A., Krishna Reddy, K. V. S. R., y Mukkanti, K. (2012). "Low-level quantitation of formaldehyde in drug substance by HPLC-UV," *Chromatographia*, vol. 75, pp. 275–280.
- [61] Parpinello, G. P., y Versari, A. (2000). "A simple high-performance liquid chromatography method for the analysis of glucose, glycerol, and methanol in a bioprocess.," *J. Chromatogr. Sci.*, vol. 38, pp. 259–261.
- [62] Rodrigues, C. I., Marta, L., Maia, R., Miranda, M., Ribeirinho, M., y Máguas, C. (2007). "Application of solid-phase extraction to brewed coffee caffeine and organic acid determination by UV/HPLC," *J. Food Compos. Anal.*, vol. 20, pp. 440–448.
- [63] Zeppa, G., Conterno, L., y Gerbi, V. (2001). "Determination of organic acids, sugars, diacetyl, and acetoin in cheese by high-performance liquid chromatography.," *J. Agric. Food Chem.*, vol. 49, pp. 2722–2726.
- [64] Bevilacqua, a. E., y Califano, a. N. (1989). "Determination of Organic Acids in Dairy Products by High Performance Liquid Chromatography," *J. Food Sci.*, vol. 54, pp. 1076–1076.
- [65] Chen, S. H., Wu, H. L., Yen, C. H., Wu, S. M., Lin, S. J., y Kou, H. S. (1998). "Trace determination of methanol in water-ethanol solution by derivatization and high-performance liquid chromatography," *J. Chromatogr. A*, vol. 799, pp. 93–99.
- [66] Chen, S.-H., Yen, C.-H., Wu, H.-L., Wu, S.-M., Kou, H.-S., y Lin, S.-J. (2017). "Derivatization-High Performance Liquid Chromatographic Determination of Methanol in Human Plasma," *J. Liq. Chromatogr. Relat. Technol.*, vol. 20, pp. 1967-1978.
- [67] Soman, A., Qiu, Y., y Chan Li, Q., (2008). "HPLC-UV method development and validation for the determination of low level formaldehyde in a drug substance," *J. Chromatogr. Sci.*, vol. 46, pp. 461–465.
- [68] Gasparini, F., Weinert, P. L., Lima, L. S., Pezza, L., y Pezza, H. R. (2008). "A simple and green analytical method for the determination of formaldehyde," *J. Braz. Chem. Soc.*, vol. 19, pp. 1531–1537.
- [69] Gigante, A. C., Gotardo, M. A., Tognolli, J. O., Pezza, L., y Pezza, H. R. (2004). "Spectrophotometric determination of formaldehyde with chromotropic acid in phosphoric acid medium assisted by microwave oven," *Microchem. J.*, vol. 77, pp. 47–51.
- [70] Dar, A., Shafique, U., Anwar, J., Waheed-uz-Zaman, y Naseer, A. (2016). "A simple spot test quantification method to determine formaldehyde in aqueous samples," *J. Saudi Chem. Soc.*, pp. S352–S356.
- [71] Grant, W. (1948). "Colorimetric microdetermination of formic acid based on reduction to formaldehyde," *Anal. Chem.*, vol. v, pp. 9–11.
- [72] Zhan, Y.-Y., Zhang, Y., Li, Q.-M., y Du, X.-Z. (2010). "A Novel Visible Spectrophotometric Method for the Determination of Methanol Using Sodium

Nitroprusside as Spectroscopic Probe,” J. Chinese Chem. Soc., vol. 57, pp. 230–235.

[73] Wood, P. J., y Siddiqui, I. R. (1971). “*Determination of methanol and its application to measurement of pectin ester content and pectin methyl esterase activity*,” Anal. Biochem., vol. 39, pp. 418–428.

[74] Iguchi, S., Teramura, K., Hosokawa, S., & Tanaka, T.(2016). “*Photocatalytic conversion of CO₂ in water using fluorinated layered double hydroxides as photocatalysts*,” *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 251, pp. 140–144.

[75] Shogo, K., Naveed, A., Gabriela, C., y Yasuo, I. (2015). “*Photocatalytic Conversion of Carbon Dioxide Using Zn – Cu – Ga Layered Double Hydroxides Assembled with Cu Phthalocyanine : Cu in Contact with Gaseous Reactant is Needed for Methanol Generation*,” Oil & Gas Science and Technology., vol. 70 pp. 841–852.

[76] Ogawa, M., y Kaiho, H. (2002). “*Homogeneous Precipitation of Uniform Hydrotalcite Particles*,” Langmuir, vol. 18, pp. 4240–4242.

[77] Mohapatra, L., y Parida, K. (2016). “*A review on the recent progress, challenges and perspective of layered double hydroxides as promising photocatalysts*,” J. Mater. Chem. A Mater. energy Sustain., vol. 4, pp. 10744–10766.

[78] Desgranges, L., Calvarin, G., y Chevrier, G., (1996). “*Interlayer interactions in Mg(OH)₂: a neutron diffraction study of Mg(OH)₂*,” Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci., vol. 52, pp. 82–86.

[79] Henrist, C., Mathieu, J. P., Vogels, C., Rulmont, A., y Cloots, R.(2003) “*Morphological study of magnesium hydroxide nanoparticles precipitated in dilute aqueous solution*,” J. Cryst. Growth, vol. 249, pp. 321–330.

[80] Wang, Q., Li, C., Guo, M., Luo, S., y Hu, C. (2015). “*Transesterification of dimethyl carbonate with phenol to diphenyl carbonate over hexagonal Mg(OH)₂ nan flakes*,” Inorg. Chem. Front., vol. 2, pp. 47–54.

[81] Chakrabarti, S., Ganguli, D., y Chaudhuri, S. (2003). “*Preparation of hydroxide-free magnesium oxide films by an alkoxide-free sol-gel technique*,” Mater. Lett., vol. 57, pp. 4483–4492.

[82] Li, Y., Sui, M., Ding, Y., Zhang, G., Zhuang, J., y Wang, C. (2000). “*Preparation of Mg(OH)₂ nanofloids*,” Adv. Mater., vol. 12, pp. 818–821.

[83] Baidukova, O., y Skorb, E. V. (2016). “*Ultrasound-assisted synthesis of magnesium hydroxide nanoparticles from magnesium*,” Ultrason. Sonochem., vol. 31, pp. 423–428.

[84] Wu, H., Shao, M., Gu, J., y Wei, X. (2004). “*Microwave-assisted synthesis of fibre-like Mg(OH)₂ nanoparticles in aqueous solution at room temperature*,” Mater. Lett., vol. 58, pp. 2166–2169.

[85] Yu, J. C., Xu, A., Zhang, L., Song, R., y Wu, L. (2003). “*Synthesis and Characterization of Porous Magnesium Hydroxide and Oxide Nanoplates*,” J. Phys. Chem. B, vol. 108, pp. 64–70.

[86] Giorgi, R., Bozzi, C., Dei, L., Gabbiani, C., Ninham, B. W., y Baglioni, P. (2005). “*Nanoparticles of Mg(OH)₂: Synthesis and application to paper conservation*,” Langmuir, vol. 21, pp. 8495–8501.

- [87] Nassr, N., Lahu, G., Hünemeyer, A., von Richter, O., Knoerzer, D., Reutter, F., ... Hermann, R. (2007). "Magnesium hydroxide/aluminium hydroxide-containing antacid does not affect the pharmacokinetics of the targeted phosphodiesterase 4 inhibitor roflumilast," *J. Clin. Pharmacol.*, vol. 47, pp. 660–6.
- [88] Dong, C., Cairney, J., Sun, Q., Maddan, O. L., He, G., y Deng, Y.(2010). "Investigation of Mg(OH)₂ nanoparticles as an antibacterial agent," *J. Nanoparticle Res.*, vol. 12, pp. 2101–2109.
- [89] Bearat, H., McKelvy, M. J., Chizmeshya, A. V. G., Sharma, R., y Carpenter, R. W. (2002). "Magnesium hydroxide dehydroxylation/carbonation reaction processes: Implications for carbon dioxide mineral sequestration," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 85, pp. 742–748.
- [90] Zevenhoven, R., Teir, S., y Eloneva, S. (2008). "Heat optimisation of a staged gas-solid mineral carbonation process for long-term CO₂ storage," *Energy*, vol. 33, pp. 362–370.
- [91] SE, "Perfil de mercado de la Dolomita," 2013.
- [92] U.S. Geological Survey.(2016). "Mineral Commodities Summaries," *Miner. Commod. Summ.*, p. 202.
- [93] Butt, D. P., Lackner, K. S., Wendt, C. H., Conzone, S. D., Kung, H., Lu, Y. C., y Bremser, J. K. (1996). "Kinetics of thermal dehydroxylation and carbonation of magnesium hydroxide," *Journal Of The American Ceramic Society*, vol. 79, pp. 1892–1898.
- [94] Madeddu, S., Priestnall, M., Godoy, E., Kumar, R. V, Raymahasay, S., Evans, M., ... Kinoshita, H. (2015). "Extraction of Mg(OH)₂ from Mg silicate minerals with NaOH assisted with H₂O: implications for CO₂ capture from exhaust flue gas," *Faraday Discuss*, vol. 183, pp. 369–387.
- [95] Fricker, K. J., y Park, A. H. A. (2013). "Effect of H₂O on Mg(OH)₂ carbonation pathways for combined CO₂ capture and storage," *Chem. Eng. Sci.*, vol. 100, pp. 332–341.
- [96] Maroto-Valer, M. M., Fauth, D. J., Kuchta, M. E., Zhang, Y., y Andrésen, J. M. (2005). "Activation of magnesium rich minerals as carbonation feedstock materials for CO₂ sequestration," *Fuel Process. Technol.*, vol. 86, no. 14–15, pp. 1627–1645.
- [97] Nabiyouni, G., Ghanbari, D., Karimzadeh, S., y Ghalehtaki, B. S. (2014). "Sono-chemical Synthesis Fe₃O₄-Mg(OH)₂ Nanocomposite and Its Photocatalyst Investigation in Methyl Orange Degradation," *Journal of Nanostructures.*, vol. 4, pp. 467–474.
- [98] Lu, Y., Jiang, H., Jing, B.-N., Zhang, M., Liu, J.-K., y Wang, S.-H. (2014). "Synthesis and characterization of magnesium hydrate microspheres," *Mater. Technol.*, vol. 29, pp. A28–A33.
- [99] Valente, J. S., Cantú, M. S., Cortez, J. G. H., Montiel, R., Bokhimi, X., y López-Salinas, E. (2007). "Preparation and characterization of sol-gel MgAl hydrotalcites with nanocapsular morphology," *J. Phys. Chem. C*, vol. 111, no. 2, pp. 642–651.

- [100] Tichit, M., Lhouty, A., Guida, B., Chiche, F., Figueras, A., Auroux, D., Bartalini, E. (1995). "*Textural Properties and Catalytic Activity of Hydrotalcites*," Journal of Catalysis, vol. 151.,pp. 50–59.
- [101] Rivera, J. A., Fetter, G., y Bosch, P. (2006). "*Microwave power effect on hydrotalcite synthesis*," Microporous Mesoporous Mater., vol. 89, pp. 306–314.
- [102] Bi, X., Zhang, H., y Dou, L. (2014). "*Layered double hydroxide-based nanocarriers for drug delivery*," Pharmaceutics, vol. 6, pp. 298–332.
- [103] Ma, Y., Wang, Q., Zheng, L., Gao, Z., Wang, Q., & Ma, Y. (2016). "*Mixed methanol/ethanol on transesterification of waste cooking oil using Mg/Al hydrotalcite catalyst*," Energy, vol. 107, pp. 523–531.
- [104] Mantilla, A., Jacome-Acatitla, G., Morales-Mendoza, G., Tzompantzi, F., y Gómez, R. (2011). "*Photoassisted degradation of 4-chlorophenol and p -cresol using MgAl hydrotalcites*," Ind. Eng. Chem. Res., vol. 50, pp. 2762–2767.
- [105] Sharma, S. K., Kushwaha, P. K., Srivastava, V. K., Bhatt, S. D., y Jasra, R. V. (2007). "*Effect of Hydrothermal Conditions on Structural and Textural Properties of Synthetic Hydrotalcites of Varying Mg / Al Ratio*," Ind.Eng.Chem.Res., vol. 3, pp. 4856–4865.
- [106] Wang, Q., Tay, H. H., Guo, Z., Chen, L., Liu, Y., Chang, J., ... Borgna, A. (2012). "*Morphology and composition controllable synthesis of Mg-Al-CO₃ hydrotalcites by tuning the synthesis pH and the CO₂ capture capacity*," Appl. Clay Sci., vol. 55, pp. 18–26.
- [107] Wang, J., Qin, H., You, J., y Li, Z. (2009). "*Pseudo-capacitance properties of porous metal oxide nanoplatelets derived from hydrotalcite-like compounds*," J Appl Electrochem, vol. 39, pp. 1803–1808.
- [108] Hutson, N. D., y Attwood, B. C. (2008). "*High temperature adsorption of CO₂ on various hydrotalcite-like compounds*," Adsorption, vol. 14, pp. 781–789.
- [109] Manzi-Nshuti, C., Wang, D., Hossenlopp, J. M., y Wilkie, C. A. (2008). "*Aluminum-containing layered double hydroxides: The thermal, mechanical, and fire properties of (nano) composites of poly(methyl methacrylate)*," J. Mater. Chem., vol. 18, pp. 3091–3102.
- [110] Montanari, T., Sisani, M., Nocchetti, M., Vivani, R., Concepcion Herrera Delgado, M., Ramis, G., ... Costantino, U (2010). "*Zinc-aluminum hydrotalcites as precursors of basic catalysts: Preparation, characterization and study of the activation of methanol*," Catal. Today, vol. 152, pp. 104–109.
- [111] Zhao, Y., Chen, P., Zhang, B., Su, D. S., Zhang, S., Tian, L., ... Duan, X. (2012). "*Highly dispersed TiO₂ 6 units in a layered double hydroxide for water splitting*," Chem. - A Eur. J., vol. 18, no. 38, pp. 11949–11958.
- [112] Hong, J., Zhang, W., Wang, Y., Zhou, T., y Xu, R. (2014). "*Photocatalytic reduction of carbon dioxide over self-assembled carbon nitride and layered double hydroxide: The role of carbon dioxide enrichment*," ChemCatChem, vol. 6, pp. 2315–2321.
- [113] Benito, P., Labajos, F. M., Rocha, J., y Rives, V. (2006). "*Influence of microwave radiation on the textural properties of layered double hydroxides*," Microporous Mesoporous Mater., vol. 94, pp. 148–158.

- [114] Benito, P., Herrero, M., Barriga, C., Labajos, F. M., y Rives, V. (2008). "Microwave-Assisted Homogeneous Precipitation of Hydrotalcites by Urea Hydrolysis," *Inorg.Chem.*, vol. 47, pp. 5453–5463.
- [115] Lonkar, S. P., y Dubois, J. R. P. (2015). "One-Pot Microwave-Assisted Synthesis of Graphene / Layered Double Hydroxide (LDH) Nanohybrids," *Nano-Micro Lett.*, vol. 7, pp. 332–340, 2015.
- [116] Fetter, G., y Maubert, A. M. (1997). "Microwave Irradiation Effect on Hydrotalcite Synthesis," *J. Porous Mater.*, vol. 30, pp. 27–30.
- [117] Hibino, T., y Ohya, H. (2009). "Synthesis of crystalline layered double hydroxides: Precipitation by using urea hydrolysis and subsequent hydrothermal reactions in aqueous solutions," *Appl. Clay Sci.*, vol. 45, pp. 123–132.
- [118] Muñoz, V., Zotin, F. M. Z., y Palacio, L. A. (2014). "Copper–aluminum hydrotalcite type precursors for NO_x abatement," *Catal. Today*, vol. 250, pp. 173–179.
- [119] Dhakshinamoorthy, A., Navalon, S., Corma, A., y Garcia, H. (2012). "Photocatalytic CO₂ reduction by TiO₂ and related titanium containing solids," *Energy Environ. Sci.*, vol. 5, p. 9217.
- [120] Gonell, F., Puga, A. V., Julián-López, B., García, H., y Corma, A. (2016). "Copper-doped titania photocatalysts for simultaneous reduction of CO₂ and production of H₂ from aqueous sulfide," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 180, pp. 263–270.
- [121] Suslu, A., Wu, K., Sahin, H., Chen, B., Yang, S., Cai, H., y Aoki, T. (2016). "Unusual dimensionality effects and surface charge density in 2D," *Nat. Publ. Gr.*, vol.6, pp. 1–7.
- [122] Le, M., Ren, M., Zhang, Z., Sprunger, P. T., Kurtz, R. L., y Flake, J. C. (2011). "Electrochemical Reduction of CO₂ to CH₃OH at Copper Oxide Surfaces," *Journal of the Electrochemical Society.*, vol. 158, pp. 45–49.
- [123] Kas, R., Kortlever, R., Milbrat, A., Koper, M., Mul, G., y Baltrusaitis, J., (2014). "Electrochemical CO₂ reduction on Cu₂O-derived copper nanoparticles: controlling the catalytic selectivity of hydrocarbons," *Journal of the Electrochemical Society.*, vol. 16, pp. 12194–12201.
- [124] Teraoka, Y., Incorporated, F., y Suminoeku, N. (1994). "Photocatalytic reduction of on TiO₂ and Cu/TiO₂ catalysts CO₂ with," *Res. Chem. Intermed.*, vol. 20, pp. 815–823.
- [125] Gusain, R., Kumar, P., Sharma, O. P., Jain, S. L., y Khatri, O. P. (2016). "Reduced graphene oxide-CuO nanocomposites for photocatalytic conversion of CO₂ into methanol under visible light irradiation," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 181, pp. 352–362.
- [126] Guillarme, D., Ruta, J., Rudaz, S., & Veuthey, J. L. (2010). "New trends in fast and high-resolution liquid chromatography: A critical comparison of existing approaches," *Anal. Bioanal. Chem.*, vol. 397, pp. 1069–1082.
- [127] Smithson, P. C. (2008). "Calcium Carbonate Content of Limestone," Berea College.
- [128] Xiang, L., y Jin, Y. (2004). "Hydrothermal formation of dispersive Mg(OH)₂ particles in NaOH solution." *Tranf.Nenferrous Met.Soc.China.*, vol.14, pp.370-375.

- [129] Wang, D., Song, C., y Hu, Z. (2008). "Synthesis of Mono-Dispersed $Mg(OH)_2$ Nanoflakelets," J. Dispers. Sci. Technol., vol. 29, no. 7, pp. 1010–1012.
- [130] Lv, Y., Zhang, Z., Lai, Y., Liu, Y. (2011). "Formation mechanism for planes (011) and (001) oriented $Mg(OH)_2$ films electrodeposited on SnO_2 coating glass," CrystEngComm., vol.13, pp. 3848–3851.
- [131] Hanlon, J. M., Bravo Diaz, L., Balducci, G., Stobbs, B. A., Bielewski, M., Chung, P., ... Gregory, D. H. (2015). "Rapid surfactant-free synthesis of $Mg(OH)_2$ nanoplates and pseudomorphic dehydration to MgO ," CrystEngComm, vol. 17, no. 30, pp. 5672–5679.
- [132] Partridge, P. (1967). "The crystallography and deformation modes of hexagonal close-packed metals," Rev. Lit. Arts Am., vol. 12, pp. 169–194.
- [133] Hui, X., y Deng., X. (2006). "Preparation and properties of superfine $Mg(OH)_2$ flame retardant," Trans. nonferrous Met. Soc. China, vol. 16, pp. 488–492.
- [135] Rezaei, M., Khajenoori, M., y Nematollahi, B. (2011). "Synthesis of high surface area nanocrystalline MgO by pluronic P123 triblock copolymer surfactant," Powder Technol., vol. 205, no. 1–3, pp. 112–116.
- [135] Santamaria, M., Quarto, F. Di, Zanna, S., & Marcus, P. (2007). "Initial surface film on magnesium metal: A characterization by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and photocurrent spectroscopy (PCS)," Electrochimica Acta., vol. 53, pp. 1314–1324.
- [136] Hollingbery, L. A., & Hull, T. R (2010). "The thermal decomposition of huntite and hydromagnesite-A review," Thermochim. Acta., vol. 509, pp. 1–11.
- [137] Dhaouadi, H. y Touati, F. (2011). " $Mg(OH)_2$ Nanorods Synthesized by A Facile Hydrothermal Method in the Presence of CTAB," Nano-Micro Lett., vol. 3, pp. 153–159.
- [138] Ishizaki, T., Cho., S.-P. y Saito, N. (2009). "Morphological control of vertically self-aligned nanosheets formed on magnesium alloy by surfactant-free hydrothermal synthesis," CrystEngComm, vol. 11, p. 2338.
- [139] Leite, E. R., Giraldo, T. R., Pontes, F. M., Longo, E., Beltrán, A., y Andrés., J. (2003). "Crystal growth in colloidal tin oxide nanocrystals induced by coalescence at room temperature," Appl. Phys. Lett., vol. 83, pp. 1566–1568.
- [140] Manahan, S. (2007). "Introducción a la Ingeniería Ambiental", México, Editorial Reverté, pp. 45.
- [141] Baciocchi, R., Costa, G., Di Gianfilippo, M., Poletti, A., Pomi, R., & Stramazzo, A. (2015). "Thin-film versus slurry-phase carbonation of steel slag: CO_2 uptake and effects on mineralogy," J. Hazard. Mater., vol. 283, pp. 302–313.
- [142] Tseng, I. H., Wu, J. C. S., & Chou, H. Y., (2004). "Effects of sol-gel procedures on the photocatalysis of Cu/TiO_2 in CO_2 photoreduction," J. Catal., vol. 221, pp. 432–440.
- [143] Cavani, F., Trifiro, F. y Vaccari, A. (1991). "Hydrotalcite-type anionic clays: preparation, properties and applications" Catal. Today, vol. 11, pp. 173–301.
- [144] Jiang, Z., Hao, Z., Yu, J., Hou, H., Hu, C. y Su, J. (2005). "Catalytic combustion of methane on novel catalysts derived from $Cu-Mg/Al$ -hydrotalcites," Catal. Letters, vol. 99, no. 3–4, pp. 157–163.

- [145] Pan, Q., Huang, K., Ni, S., Yang, F., Lin, S., & He, D. (2009). "Synthesis of sheaf-like CuO from aqueous solution and their application in lithium-ion batteries," *J. Alloys Compd.*, vol. 484, pp. 322–326.
- [146] Li, L., Zhang, Y., Lei, J., He, J., Lv, R., Li, N., y Pan, F. (2014). "Water-only hydrothermal method: a generalized route for environmentally-benign and cost-effective construction of superhydrophilic surfaces with biomimetic micronanostructures on metals and alloys.," *Chem. Commun.*, vol. 50, pp. 7416.
- [147] Sahai, A., Goswami, N., Kaushik, S. D., y Tripathi, S. (2016). "Cu/Cu₂O/CuO nanoparticles: Novel synthesis by exploding wire technique and extensive characterization," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 390, pp. 974–983.
- [148] Francisco, M. S. P., Mastelaro, V. R., Nascente, P. A. P., y Florentino, A. O. (2001). "Activity and characterization by XPS, HR-TEM, Raman spectroscopy, and bet surface area of CuO/CeO₂-TiO₂ catalysts," *J. Phys. Chem. B*, vol. 105, no. 43, pp. 10515–10522.
- [149] Ghodselahi, T., Vesaghi, M. A., Shafiekhani, A., Baghizadeh, A., & Lameii, M. (2008). "XPS study of the Cu@Cu₂O core-shell nanoparticles," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 255, pp. 2730–2734.
- [150] Tobin, J. P., Hirschwald, W., & Cunningham, J. (1983). "XPS and XAES studies of transient enhancement of Cu1 at CuO surfaces during vacuum outgassing," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 16, pp. 441–452.
- [151] El-Molla, S. A. (2006). "Dehydrogenation and condensation in catalytic conversion of iso-propanol over CuO/MgO system doped with Li₂O and ZrO₂," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 298, pp. 103–108.
- [153] Luna, A. L., Valenzuela, M. A., Colbeau-Justin, C., Vázquez, P., Rodríguez, J. L., Avendaño, J. R., ... De La Rosa, J. M. (2016). "Photocatalytic degradation of gallic acid over CuO-TiO₂ composites under UV/Vis LEDs irradiation," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 521, pp. 140–148.
- [154] Mallick, P., & Sahu, S. (2012). "Structure, Microstructure and Optical Absorption Analysis of CuO Nanoparticles Synthesized by Sol-Gel Route," *Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 2, pp. 71–74.
- [155] Scuderi, V., Amiard, G., Boninelli, S., Scalese, S., Miritello, M., Sberna, P. M., ... Privitera, V. (2016). "Photocatalytic activity of CuO and Cu₂O nanowires," *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 42, pp. 89–93.
- [156] Zoolfakar, A. S., Rani, R. A., Morfa, A. J., O'Mullane, A. P., & Kalantar-zadeh, K. (2014). "Nanostructured copper oxide semiconductors: a perspective on materials, synthesis methods and applications," *J. Mater. Chem. C*, vol. 2, no. 27, p. 5247.
- [157] Rodríguez-Torres, J., Gómez-Solís, C., Torres-Martínez, L. M., & Juárez-Ramírez, I. (2017). "Synthesis and characterization of Au-Pd/NaTaO₃ multilayer films for photocatalytic hydrogen production," *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 332, pp. 208–214.
- [158] Burch., R., Chalker, S y Pritchard, J. (1991). "Formation and Decomposition of Formate Intermediates on Supported Cu Catalysts Exposed to Co-Co₂-H₂ Mixtures - Evidence for a Precursor State," *J. Chem. Soc. Trans.*, vol. 87, no. 1, pp. 193–197.

- [159] Haase, M., Weller, H., & Henglein, A. (1988). "Photochemistry and radiation chemistry of colloidal semiconductors. 23. Electron storage on zinc oxide particles and size quantization," *J. Phys. Chem.*, vol. 92, pp. 482–487.
- [160] Cao, H., Lu, D., Lin, J., Ye, Q., Wu, J., & Zheng, G. (2013). "Novel Sb-doped ruthenium oxide electrode with ordered nanotube structure and its electrocatalytic activity toward chlorine evolution," *Electrochim. Acta*, vol. 91, pp. 234–239.
- [161] Roy Chowdhury, P., & Bhattacharyya, K. G. (2015). "Ni/Ti layered double hydroxide: synthesis, characterization and application as a photocatalyst for visible light degradation of aqueous methylene blue," *Dalt. Trans.*, vol. 44, pp. 6809–6824.
- [162] Abidov, A., Allabergenov, B., Tursunkulov, O., He, L., Park, B. H., Kim, H. J., & Kim, S. (2014). "Methanol artificial photosynthesis using iron doped TiO_2 ," *J. Biobased Mater. Bioenergy*, vol. 8, pp. 165–169.
- [163] A. Torres., (2016). Síntesis de ZnO dopado con Ag, La y Cu mediante la técnica de solución nital para la reducción de CO_2 ., Universidad Autónoma de Nuevo León. Nuevo León, México.

ESTANCIAS, PUBLICACIONES Y PRESENTACIONES

- **Estancia de investigación en el Departamento de Ingeniería Química de la Universidad de Laval, Quebec, Canadá. Verano 2017.**

- **Publicaciones:**

“One pot synthesis of MgAl layered double hydroxide assisted by microwave irradiation and its evaluation in CO₂ photoconversion”. En proceso.

- **Presentaciones en póster:**

“One pot synthesis of MgAl layered double hydroxide assisted by microwave irradiation and its evaluation in CO₂ photoconversion”. En “The 8th International Workshop for R&D Clustering Among Mexico and Korea in Ecomaterials Processing”, Septiembre 2017.

RESUMEN AUTOBIOGRÁFICO

Martha Estefania Flores Flores

Candidato para el grado de:

Maestro en Ciencias con Orientación en Ingeniería Ambiental

Tesis: Síntesis de materiales laminares en un paso y su desempeño en la foto-conversión de CO₂ a combustibles renovables.

Edad: 25 Años

Contacto: nefertility27@hotmail.com

Campo de Estudio: Ingeniería Ambiental

Biografía: Nacida en Zacatecas, Zacatecas, el día 27 de Noviembre de 1991, hija de Hortencia Flores Romero y Sergio Flores Esparza.

Educación: Ingeniero Químico, Universidad Autónoma de Zacatecas, UAZ.